

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RAFAEL HENRIQUE FILOMENO

Estudo e avaliação da carbonatação acelerada no fibrocimento sob aspectos de cura, desempenho físico-mecânico, microestrutura e permeabilidade

Pirassununga

2023

RAFAEL HENRIQUE FILOMENO

Estudo e avaliação da carbonatação acelerada no fibrocimento sob aspectos de cura, desempenho físico-mecânico, microestrutura e permeabilidade
(Versão corrigida)

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Junior

Pirassununga

2023

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F488e Filomeno, Rafael Henrique
Estudo e avaliação da carbonatação acelerada no fibrocimento sob aspectos de cura, desempenho físico-mecânico, microestrutura e permeabilidade / Rafael Henrique Filomeno ; orientador Holmer Savastano Jr.. -- Pirassununga, 2023.
140 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Carbonatação . 2. Fibrocimento. 3. Polpa celulósica. 4. Difusão do CO2. 5. Porosidade. I. Savastano Jr., Holmer, orient. II. Título.

Dedico este trabalho às pessoas com quem amo partilhar a vida (meus familiares, parentes e amigos). Ao meu pai Maciel, minha mãe Angela e minha irmã Carol por serem fontes inesgotáveis de motivação, compreensão e apoio durante esta árdua trajetória.

AGRADECIMENTOS

Assim como tantas outras coisas na vida, uma tese não se faz sozinho. Ao longo de todo trajeto do doutorado sempre contei com a ajuda de muitas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Por isso, registro aqui os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que participaram, diretamente ou indiretamente, de todo o meu percurso nesta longa caminhada.

Agradeço primeiramente a Deus, autor de todas as coisas, por nunca ter me desamparado e por ter me sustentado até aqui.

Aos meus familiares (Maciel, Angela, Carol e Dú) por serem meus maiores apoiadores, incentivadores e por acreditarem em mim quando eu mesmo não acreditei.

Ao Professor Holmer pela parceria, ensinamentos, paciência na orientação e pelo incentivo que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

À minha namorada Layne, companheira de vida e amiga, por trazer tanta alegria e leveza para os meus dias, especialmente na reta final da tese.

À Universidade de São Paulo (USP) e a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) pela oportunidade e todo acolhimento desde 2009 na graduação. A toda equipe de pós-graduação do programa de Engenharia e Ciência de Materiais por todo empenho e prontidão em ajudar. A todos os meus professores que contribuíram para minha formação acadêmica, e aos funcionários e técnicos que prontamente sempre me deram suporte nas análises e atividades desenvolvidas.

Ao Professor Murilo Innocentini e à Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) por me auxiliarem na complementação do trabalho e nos estudos de permeabilidade.

Aos queridos amigos do Laboratório de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI) por fazerem parte deste trabalho, pela amizade firmada ao longo dos anos, pelas boas risadas e ensinamentos que contribuíram muito para o meu crescimento pessoal e profissional.

À CAPES pela bolsa concedida durante o desenvolvimento do doutorado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

FILOMENO, R. H. **Estudo e avaliação da carbonatação acelerada no fibrocimento sob aspectos de cura, desempenho físico-mecânico, microestrutura e permeabilidade.** 2023. 136f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), Universidade de São Paulo (USP), Pirassununga 2023.

A utilização da carbonatação acelerada em materiais cimentícios tem sido abordada de diferentes maneiras atualmente. No fibrocimento reforçado com fibras vegetais, a carbonatação acelerada pode ser adotada como recurso para mitigar a degradação alcalina das fibras, melhorando as características de interface fibra-matriz, desempenho físico-mecânico e durabilidade. O fibrocimento é formado por uma microestrutura irregular que interfere nos mecanismos de difusão do CO₂ para a carbonatação. Além disso, o processo de carbonatação ocorre por meio de uma reação complexa o qual depende de parâmetros como umidade, temperatura, pressão, concentração de CO₂ e tempo de carbonatação. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência dos parâmetros de concentração de água, tempo de carbonatação e constituintes da matriz cimentícia no processo de carbonatação acelerada, e os principais efeitos no desempenho físico-mecânico, microestrutural e permeabilidade do fibrocimento. Para isso, foram produzidas placas de fibrocimento reforçadas com polpas celulósicas de eucalipto pelo método de sucção e prensagem (*Hatschek*). Após 2 dias de cura inicial os materiais foram carbonatados com saturação de CO₂ (~100%), temperatura de 60°C e pressão de 5 bar. Os materiais foram avaliados sob aspectos de idades e tipos de cura (3, 7 e 28 dias), teores de polpas celulósicas na produção do fibrocimento (5, 8, 10, 12 e 15%), diferentes concentrações de água durante a carbonatação (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%), e tempo de carbonatação (2, 12 e 24 h). A avaliação das amostras de fibrocimento foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), termogravimetria (TGA), grau de carbonatação (GC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), permeabilidade ao ar e ensaios físico-mecânicos para obtenção das propriedades de porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA), módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE). Os resultados obtidos

mostraram que a utilização da carbonatação acelerada favorece a obtenção de fibrocimentos com menores idades de cura (3 dias). Não foram apresentadas diferenças estatísticas significativas quanto ao desempenho físico-mecânico em relação aos materiais com idades de cura mais avançadas (7 e 28 dias). A utilização de 8% de polpa celulósica no fibrocimento influenciou em um ganho de resistência de 51% após a carbonatação, atingindo um MOR de 17 MPa. No entanto, a densificação ocasionada pela carbonatação na matriz cimentícia ocasionou a obtenção de matrizes mais rígidas e menor capacidade de deformação, o que não aconteceu para as amostras produzidas com maiores teores de polpas celulósicas (12 e 15%). Ainda que não tenham alcançado as maiores taxas de grau de carbonatação, as amostras produzidas com 15% de polpas celulósicas preservaram a capacidade de deformação do fibrocimento mesmo após a carbonatação acelerada. Em relação a influência da água no processo de carbonatação, pode-se perceber que as menores concentrações de água favoreceram a carbonatação de poros de menor tamanho, enquanto as maiores concentrações de água influenciaram na carbonatação dos poros maiores no fibrocimento. Os teores de água entre 50-70% influenciaram na obtenção de maiores graus de carbonatação (55,7%) e resistência (17,4 MPa). Quanto ao desenvolvimento da reação de carbonatação no material, pode-se perceber que a estabilização da reação ocorreu mais rápido (12 h) para os materiais carbonatados com 50% de água. Isso mostra que o processo de carbonatação pode ser afetado de diferentes formas à medida que os parâmetros de carbonatação sejam alterados, proporcionando a obtenção de diferentes características aos materiais carbonatados.

Palavras-chave: carbonatação; fibras vegetais; porosidade; difusão de CO₂; microestrutura.

ABSTRACT

FILOMENO, R. H. **Study and evaluation of accelerated carbonation in fiber cement under aspects of curing, physic-mechanical performance, microstructure, and permeability.** 2023. 136 p. Thesis (Doctorate) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), Universidade de São Paulo (USP), Pirassununga 2023.

The use of accelerated carbonation in cementitious materials has been approached in different ways. In fiber cement reinforced with vegetable fibers, accelerated carbonation can be adopted to mitigate the fibers' alkaline degradation, improving the characteristics of the fiber-matrix interface, physic-mechanical performance, and durability. Fiber cement is formed by an irregular microstructure that influences the CO₂ diffusion mechanisms for carbonation. In addition, the carbonation process occurs through a complex reaction that depends on parameters such as humidity, temperature, pressure, CO₂ concentration, and carbonation time. The present work studied the influence of the parameters of water content, carbonation time, and constituents of the cementitious matrix in the accelerated carbonation process, and the main effects on the physic-mechanical, microstructural performance, and permeability of fiber cement. The fiber cement flat sheets reinforced with eucalyptus cellulosic pulp were produced using the slurry-dewatering method, a simplified reproduction of the Hatschek process. After 2 days of initial curing, the materials were carbonated with CO₂ saturation (~100%), temperature of 60°C, and pressure of 5 bar. The materials were evaluated under aspects of type and curing ages (3, 7, and 28 days), contents of cellulosic pulps in the production of fiber cement (5, 8, 10, 12, and 15%), different concentrations of water during carbonation (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 and 90%), and carbonation time (2, 12 and 24 h). The evaluation of the fiber cement samples was performed using X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA), carbonation degree (CD), scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP), air permeability and physic-mechanical tests to obtain the properties of apparent porosity (AP), bulk density (BD), modulus of rupture (MOR), limit of proportionality (LOP), modulus of elasticity (MOE) and specific energy (SE). The results showed that accelerated carbonation favors obtaining fiber cement with lower curing ages (3 days). There were no statistically significant differences regarding the physic-mechanical performance in relation to

materials with higher curing ages (7 and 28 days). The use of 8% cellulosic pulp in fiber cement resulted in a strength gain of 51% after carbonation, reaching a MOR of 17 MPa. However, the densification caused by carbonation in the cementitious matrix led to obtaining more stiffness matrices and less deformation capacity, which did not happen for the samples produced with higher contents of cellulosic pulps (12 and 15%). The samples produced with 15% cellulosic pulps preserved the deformation capacity of the fiber cement even after accelerated carbonation. Regarding the influence of water on the carbonation process, lower water contents favored the carbonation of smaller pores, while higher water concentrations influenced the carbonation of larger pores in fiber cement. Water content between 50-70% influenced the achievement of higher carbonation degrees (55.7%) and strength (17.4 MPa). As for the development of the carbonation reaction in the material, the stabilization of the reaction occurred faster (12 h) for materials carbonated with 50% water. This shows that the carbonation process can be affected in different ways as the carbonation parameters are changed, providing different characteristics to the carbonated materials.

Keywords: carbonation; vegetable fibers; porosity; CO₂ diffusion; microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de estruturação da tese.....	20
Figura 2 - Formas de difusão de CO ₂ através de um material sólido: a) difusão molecular; b) difusão de Knudsen; e c) difusão superficial.	27
Figura 3 - Representação esquemática da difusão de CO ₂ por uma matriz de concreto: a) poros totalmente secos; b) poros saturados com água; e c) poros parcialmente saturados com água.....	29
Figura 4 - Efeito do parâmetro de pressão no desenvolvimento do processo de carbonatação, pela captura do CO ₂ e profundidade da reação.	33
Figura 5 - Distribuição de partículas: a) cimento Portland CP V-ARI; e b) calcário.....	40
Figura 6 - Fluxograma das etapas de moldagem.	41
Figura 7 - Diferentes regimes e tempo de cura para os materiais de fibrocimento.	42
Figura 8 - Curvas de tensão vs. deformação específica dos materiais de fibrocimento submetidos à diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.	46
Figura 9 - Módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.....	48
Figura 10 - Densidade aparente e porosidade aparente do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.	48
Figura 11 - Curvas de tensão vs. deformação específica dos materiais de fibrocimento submetidos à diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada, após 200 ciclos de envelhecimento.	50
Figura 12 - Módulo de ruptura e porosidade aparente: a) amostras sem envelhecimento acelerado; e b) amostras após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.....	51
Figura 13 - Curvas de TGA e DTG das amostras de fibrocimento submetidos a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada: a) não carbonatas; b) carbonatadas e carbonatadas com cura adicional.....	52
Figura 14 - DRX das amostras submetidas a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada. Identificação e distribuição dos picos de portlandita (P), calcita (C) e alita (A).	55
Figura 15 - Micrografias das amostras não carbonatadas submetidas a diferentes condições de cura: a) cura térmica (TC); e b) cura úmida (WC). Seta 1: mineralização das fibras com produtos da hidratação do cimento Portland na forma de Ca(OH) ₂	57

Figura 16 - Micrografias das amostras carbonatadas: a) carbonatadas (CARB); b) carbonatação e cura térmica (CARB-TC); e c) carbonatação e cura úmida (CARB-WC). Seta 1: fibras vegetais sem os produtos da hidratação do cimento Portland.....	58
Figura 17 - Esquema de carbonatação acelerada em autoclave laboratorial.....	66
Figura 18 - Módulo de ruptura e energia específica das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.	70
Figura 19 - Tensão e deformação específica das amostras de fibrocimento com diferentes teores de polpas celulósicas: a) amostras não carbonatadas; e b) amostras carbonatadas.	71
Figura 20 - Módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade dos fibrocimentos produzidos e carbonatados com diferentes teores de polpas celulósicas.	73
Figura 21 - Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.	74
Figura 22 - Curvas de retração por secagem em função do tempo (dias) das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas...	75
Figura 23 - DRX das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.....	77
Figura 24 - FTIR das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.....	78
Figura 25 - Curvas de DTG das amostras de fibrocimento produzidas com diferentes teores de polpas celulósicas: a) amostras não carbonatadas; e b) amostras carbonatadas.	80
Figura 26 - Relação do teor de água livre e grau de carbonatação das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas...	82
Figura 27 - Micrografias do fibrocimento com 8% de polpa celulósica: a) amostras não carbonatadas (referência); e b) amostras carbonatadas. Seta 1: polpa celulósica.	83
Figura 28 - Micrografias das amostras de fibrocimento carbonatado: a) 5% de polpa celulósica; b) 8% de polpa celulósica; c) 15% de polpa celulósica.....	84
Figura 29 - Módulo de ruptura das amostras não carbonatadas e carbonatadas com diferentes teores de água e a relação com o grau de carbonatação.....	95
Figura 30 - Módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.	97
Figura 31 - Porosidade aparente e densidade aparente do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.	97

Figura 32 - Curvas de tensão e deformação específica de fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.	99
Figura 33 - Resultados da análise termogravimétrica de fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.	100
Figura 34 - Distribuição de poros de fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.	101
Figura 35 - Parâmetros do fibrocimento não carbonatado e carbonatado obtidos nos ensaios de permeabilidade ao ar: a) Coeficiente darciano k_1 ; e b) coeficiente não Darciano k_2	103
Figura 36 - Micrografias dos compósitos de fibrocimento: a) amostras não carbonatadas; e b) amostras carbonatadas com 60% de água.	104
Figura 37 - Linha EDS de compósitos de fibrocimento: a) amostras não carbonatadas; b) amostras carbonatadas com 20% de água; c) amostras carbonatadas com 60% de água; e d) amostras carbonatadas com 90% de água.	106
Figura 38 - Curva DTG do fibrocimento não carbonatado (referência).	113
Figura 39 - Curvas DTG do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada: a) 50% de teor de água; b) 60% de teor de água; e c) 70% de teor de água.	114
Figura 40 - Permeabilidade ao ar do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada: a) 50% de teor de água; b) 60% de teor de água; e c) 70% de teor de água.	117
Figura 41 - Porosidade aparente do fibrocimento submetido a diferentes teores de água (50, 60 e 70%) e tempos (2, 12 e 24 h) durante a carbonatação acelerada.	119
Figura 42 - Densidade aparente do fibrocimento submetido a diferentes teores de água (50, 60 e 70%) e tempos (2, 12 e 24 h) durante a carbonatação acelerada.	120
Figura 43 - Curvas de tensão e deformação específica do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada: a) 50% de teor de água; b) 60% de teor de água; e c) 70% de teor de água.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise de fluorescência de raios X do cimento Portland e calcário (% massa seca).	40
Tabela 2 - Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento com diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada (valores médios + desvio padrão).....	47
Tabela 3 - Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento com diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada, e 200 ciclos de envelhecimento acelerado (valores médios + desvio padrão).....	50
Tabela 4 - Grau de carbonatação (GC) do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.	54
Tabela 5 - Fases identificadas por difração de raios X e refinamento Rietveld do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.	55
Tabela 6 - Formulação das placas planas de fibrocimento, com diferentes concentrações de polpa celulósica de eucalipto (% massa seca).....	65
Tabela 7 - Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água (média + desvio padrão).	95
Tabela 8 - Diâmetro médio do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água (D50 – Diâmetro médio a 50% do volume acumulado).	102
Tabela 9 - Grau de carbonatação (%) do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada.	115

SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO	16
II.	OBJETIVOS	18
III.	ORGANIZAÇÃO DA TESE	19
	CAPÍTULO 1	21
	Contextualização do tema e revisão de literatura	21
1.1.	Compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais	21
1.2.	Processo de carbonatação	23
1.2.1.	Mecanismos de transporte de CO ₂	26
1.3.	Parâmetros envolvidos na carbonatação acelerada	28
1.3.1.	Umidade relativa	28
1.3.2.	Temperatura	30
1.3.3.	Concentração de CO ₂	31
1.3.4.	Pressão	32
1.3.5.	Constituintes do fibrocimento	33
	CAPÍTULO 2	36
	Influência de diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada no desempenho físico, mecânico e de envelhecimento do fibrocimento	36
	Resumo	36
2.1.	Introdução	37
2.2.	Materiais e método	39
2.2.1.	Materiais	39
2.2.2.	Produção do fibrocimento	40
2.2.3.	Regimes de cura e carbonatação acelerada	41
2.2.4.	Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento	43
2.2.5.	Envelhecimento acelerado	43
2.2.6.	Análises de difração de raios X (DRX)	44
2.2.7.	Análises de termogravimetria (TGA)	44
2.2.8.	Avaliação microestrutural – Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	45
2.3.	Resultados e discussão	45

2.3.1.	Características físico-mecânicas do fibrocimento	45
2.3.2.	Efeito do envelhecimento acelerado no fibrocimento.....	49
2.3.3.	Análise do grau de carbonatação.....	52
2.3.4.	Análise mineralógica e quantificação dos picos cristalinos	54
2.3.5.	Análises microestruturais.....	56
2.4.	Conclusão.....	60
CAPÍTULO 3.....		61
Avaliação do processo de carbonatação acelerada em compósitos de fibrocimento reforçados com diferentes teores de fibras vegetais.....		61
Resumo		61
3.1.	Introdução	62
3.2.	Metodologia	64
3.2.1.	Produção do fibrocimento.....	64
3.2.2.	Procedimento de cura e carbonatação acelerada.....	65
3.2.3.	Caracterização físico-mecânica das amostras.....	66
3.2.4.	Retração por secagem.....	67
3.2.5.	Análise mineralógica e química do fibrocimento	67
3.3.	Resultados e discussão	68
3.3.1.	Desempenho físico-mecânico do fibrocimento	68
3.3.2.	Retração por secagem do fibrocimento.....	74
3.3.3.	Avaliação mineralógica e química do fibrocimento	76
3.3.5.	Microestrutura do fibrocimento.....	82
3.4.	Conclusão.....	86
CAPÍTULO 4.....		87
Efeito do teor de água no processo de carbonatação acelerada, estrutura de poros e desempenho de compósitos de fibrocimento		87
Resumo		87
4.1.	Introdução	88
4.2.	Materiais e método	90
4.2.1.	Produção do fibrocimento.....	90
4.2.2.	Carbonatação acelerada do fibrocimento	90
4.2.3.	Avaliação do desempenho físico-mecânico	90

4.2.4.	Evolução do grau de carbonatação	92
4.2.5.	Análises de porosidade do fibrocimento	92
4.2.6.	Microestrutura do fibrocimento.....	94
4.3.	Resultados e discussão	94
4.3.1.	Desempenho físico-mecânico dos compósitos de fibrocimento	94
4.3.2.	Análises termogravimétricas	99
4.3.3.	Testes de porosidade e permeabilidade ao ar do fibrocimento	100
4.3.4.	Análises microestruturais.....	104
4.4.	Conclusão.....	107
CAPÍTULO 5.....		108
Análise da evolução do processo de carbonatação acelerada e captura de CO ₂ em compósitos de fibrocimento ao longo do tempo.....		108
Resumo		108
5.1.	Introdução	109
5.2.	Materiais e método	111
5.2.1.	Produção das placas de fibrocimento.....	111
5.2.2.	Processo de carbonatação acelerada	111
5.2.3.	Análise termogravimétrica e grau de carbonatação	111
5.3.	Ensaio de permeabilidade ao ar.....	112
5.2.4.	Caracterização física e mecânica dos materiais de fibrocimento.....	112
5.3.	Resultados e discussão	112
5.3.1.	Evolução do grau de carbonatação em função do tempo	112
5.3.2.	Permeabilidade ao ar de compósitos de fibrocimento carbonatados.....	116
5.3.4.	Desempenho físico-mecânico dos compósitos de fibrocimento carbonatados	118
5.4.	Conclusão.....	123
IV. CONCLUSÃO FINAL.....		124
V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		126
REFERÊNCIAS.....		127

I. INTRODUÇÃO

A carbonatação acelerada é um processo que vem sendo estudado para aplicação em fibrocimentos reforçados com fibras vegetais. Trata-se de um processo que ocorre predominantemente pela formação do carbonato de cálcio (CaCO_3), a partir da reação do CO_2 difundido pelos poros insaturados da matriz cimentícia com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento (ASHRAF, 2016). A formação do CaCO_3 durante todo o processo, é responsável por preencher os espaços vazios do material, melhorando suas propriedades físico-mecânicas, além de favorecer mecanismos de proteção às fibras vegetais (ASHRAF, 2016; BALLESTEROS et al., 2019; FIORONI et al., 2020).

Quando utilizada de forma adequada, a carbonatação acelerada pode proporcionar aos materiais cimentícios em geral ganhos significativos quanto à resistência mecânica e durabilidade. Para os fibrocimentos reforçados com fibras vegetais esses ganhos podem ser ainda maiores. O hidróxido de cálcio, produzido na reação de hidratação do cimento, eleva o pH (~13) da matriz cimentícia acarretando a degradação alcalina das fibras vegetais (WEI; MEYER, 2015). No processo de carbonatação, os problemas com a alcalinidade da matriz são mitigados, devido ao fato de que o hidróxido de cálcio é consumido durante a reação. Além disso, a densificação do material ocasionada pela formação do CaCO_3 melhora as questões de incompatibilidade fibra-matriz (FIORONI et al., 2020). Isso acarreta uma redução da zona de transição do fibrocimento, proporcionando melhor estabilidade dimensional ao material e, conseqüentemente, maior resistência mecânica e durabilidade (FILOMENO et al., 2020; FIORONI et al., 2020).

No entanto, o processo da carbonatação acelerada acontece por meio de uma reação de complexa, que demanda o controle de diversos parâmetros como temperatura, pressão, tempo, concentração de CO_2 , umidade relativa e constituintes da matriz cimentícia (JANG et al., 2016). Para Zajac et al. (2022), a otimização e compreensão dos parâmetros de carbonatação são essenciais para garantir uma reação mais veloz e efetiva. Em relação a umidade relativa, os elevados teores de água podem ocasionar a obstrução dos poros da matriz cimentícia na difusão do CO_2 . Ao contrário, a secagem total do material pode também impedir o desenvolvimento da reação pela falta de água (FILOMENO et al., 2020; TONOLI et al., 2019). Parâmetros como temperatura e pressão também são indispensáveis, tendo em vista que a temperatura altera as condições de água disponível na reação e a pressão interfere na intensidade com que o CO_2 se difunde pela matriz cimentícia (DROUET et al., 2019; JANG; LEE, 2016).

Os constituintes utilizados na confecção dos materiais cimentícios também interferem na dinâmica da reação de carbonatação (ELSALAMAWY; MOHAMED; KAMAL, 2019). O tipo de cimento Portland adotado afeta no hidróxido de cálcio disponível para reação com o CO_2 , e o acréscimo de outros materiais podem ainda influenciar na microestrutura final do material (ELSALAMAWY; MOHAMED; KAMAL, 2019; YOUNSI; TURCRY; AÏT-MOKHTAR, 2022). No caso dos fibrocimentos, tem-se ainda as concentrações das fibras de reforço que proporcionam ao material uma microestrutura irregular que também influencia, como consequência, na difusão do CO_2 e reação de carbonatação.

A complexidade da reação e os desafios de se estabelecer parâmetros adequados de carbonatação é o que tem motivado os estudos na área (JANG et al., 2016). A carbonatação acelerada tem sido investigada e abordada de diferentes maneiras na literatura. Entretanto, para os materiais de fibrocimento essa temática pode ser ainda mais explorada, principalmente em vista às vantagens proporcionadas ao material após a carbonatação. Os assuntos relacionados à influência das fibras de reforço na dinâmica da carbonatação ainda são escassos, e a definição dos parâmetros ideais são questionáveis para o fibrocimento. Assim, estudos que abordem a dinâmica da reação de carbonatação e os seus efeitos no fibrocimento quanto aos aspectos de cura, desempenho físico-mecânico, durabilidade, permeabilidade e microestrutura, ainda são fundamentais para que se tenha maior compreensão do assunto e haja maior potencial de utilização da carbonatação na construção civil.

II. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar e compreender o processo de carbonatação acelerada em fibrocimentos reforçados com polpas celulósicas, com ênfase na avaliação dos parâmetros associados à carbonatação (concentração de água, tempo do processo, constituintes e porosidade do compósito), e os efeitos ocasionados no desempenho físico-mecânico, microestrutura e durabilidade do material.

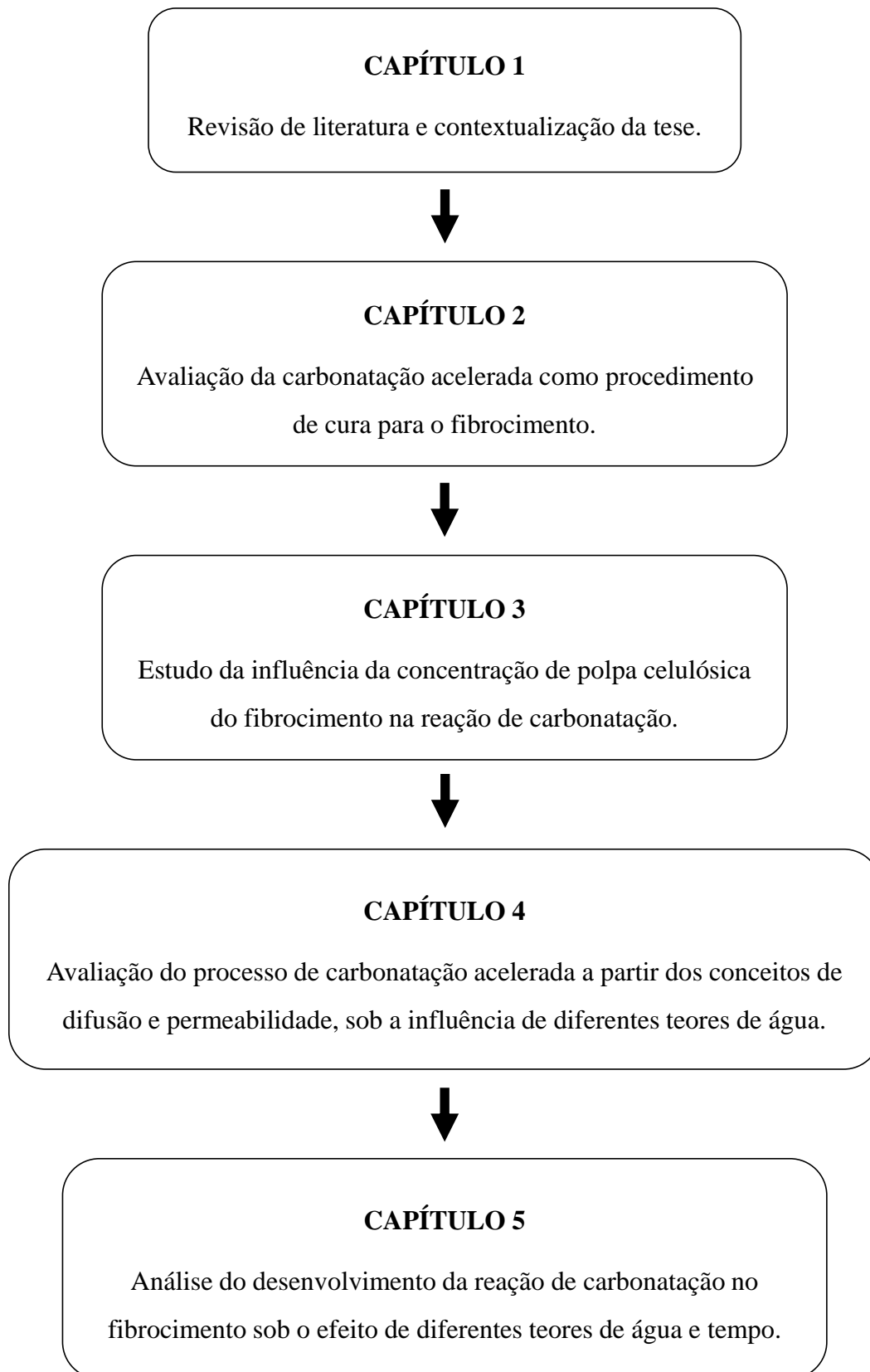
Para alcançar o objetivo geral deste projeto, teve-se como proposta:

- Avaliação de diferentes técnicas de cura, carbonatação acelerada e idade do compósito;
- Análise da concentração ideal de polpa celulósica no fibrocimento e a influência na carbonatação;
- Estudo de diferentes teores de água inicial na carbonatação sob conceitos de difusão e permeabilidade;
- Avaliação da reação de carbonatação sob efeito de água inicial em função do tempo de carbonatação.

III. ORGANIZAÇÃO DA TESE

O trabalho foi dividido em cinco capítulos, conforme esquematizado pela Figura 1. No **Capítulo 1** encontra-se a contextualização do tema e revisão bibliográfica do trabalho. O **Capítulo 2** foi responsável pelo estudo do potencial de utilização da carbonatação acelerada como regime de cura para materiais de fibrocimento, em comparação às curas convencionais. No **Capítulo 3** foi avaliada a influência no uso de diferentes concentrações de polpas celulósicas na produção do fibrocimento e na evolução da reação de carbonatação. O **Capítulo 4** abordou os efeitos de diferentes teores de água inicial no processo de carbonatação, considerando os aspectos de desempenho físico, mecânico, microestruturais e de permeabilidade do fibrocimento. O **Capítulo 5** focou no estudo da evolução da reação de carbonatação ao longo do tempo em matrizes de fibrocimento, no intuito de compreender a relação entre a profundidade de carbonatação e a velocidade da reação, sob variação das concentrações de água no material.

Figura 1 - Fluxograma de estruturação da tese.



Fonte: própria autoria.

CAPÍTULO 1

Contextualização do tema e revisão de literatura

1.1. Compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais

A utilização do fibrocimento, segundo Onuaguluchi, Banthia (2016) e Soltan et al. (2017), tem se tornado cada vez mais frequente principalmente nos países em desenvolvimento, onde não existem muitos recursos financeiros para altos investimentos. Os fibrocimentos são definidos, em geral, por uma composição de cimento Portland, adições minerais e fibras de reforço distribuídas ao longo da matriz. Esses materiais podem ser aplicados para construções não estruturais de pequenas espessuras, tais como telhas e placas planas utilizadas em forros e divisórias (IKAI et al., 2010).

A utilização desses materiais é uma atividade antiga, que teve início com a introdução das fibras de amianto, no começo do século XX (COUTTS, 2005). Como uma alternativa econômica factível na época, as fibras de origem celulósicas começaram a ser utilizada na produção do fibrocimento, prática que se intensificou com a falta das fibras de amianto no período da Segunda Guerra Mundial.

No entanto, a prática de utilização das fibras vegetais como alternativa às fibras de amianto, ganhou maior atenção devido à alta disponibilidade e aspectos favoráveis relacionados às questões socioambientais (JARABO et al., 2012a). Dentre as fibras vegetais com potencial de aplicação na produção do fibrocimento estão as fibras de eucalipto (URREA-CEFERINO et al., 2017). Essas fibras, além de possuírem menor comprimento, facilitando a sua dispersão e trabalhabilidade no material, possuem menor custo quando comparadas a outras fibras em resposta a sua alta disponibilidade e produção nos países tropicais (JARABO et al., 2012b; TONOLI et al., 2009). Isso motiva a utilização das fibras de eucalipto em nível industrial, como material de reforço na produção do fibrocimento.

A ausência de fibras nos materiais cimentícios favorece o aparecimento de fissuras, trincas e, conseqüentemente, rupturas abruptas sob os esforços de tração (RANACHOWSKI; SCHABOWICZ, 2017; ZHOU; UCHIDA, 2017). Segundo Santos et al. (2015), a presença das fibras como reforço permite que o material, após alcançar sua resistência máxima à tração, permaneça suportando às cargas, retardando a fratura e se caracterizando como um material mais resistente à deformação. Uma das características fundamentais do uso das fibras no fibrocimento é sua capacidade de

intervir no crescimento e propagação de fissuras (ZHOU; UCHIDA, 2017). Ranachowski e Schabowicz (2017) ressaltam que o aparecimento dessas fissuras acontece com maior facilidade nos espaços dos materiais que contém menor volume de fibras de reforço.

Contudo, apesar das vantagens da utilização de fibras vegetais como reforço aos compósitos de fibrocimento, existem algumas limitações para sua aplicação devido aos problemas relacionados à durabilidade (WEI; MA; THOMAS, 2016). As altas concentrações de hidróxido de cálcio na matriz cimentícia, provenientes da reação de hidratação do cimento, proporcionam um ambiente altamente alcalino (pH próximo a 13) o qual degrada as fibras vegetais (AGOPYAN et al., 2005).

De acordo com Agopyan et al. (2005), o ataque alcalino às fibras vegetais no fibrocimento acontece pelo hidróxido de cálcio alocado nos poros da matriz cimentícia. Na reação de hidratação do cimento alguns produtos são obtidos, sendo o hidróxido de cálcio um deles (PETER et al., 2008). Com a presença de água, esse composto é então dissolvido e alocado nos espaços vazios (poros) do material cimentício. O hidróxido de cálcio eleva então o pH da água, permitindo um ambiente altamente alcalino que, quando em contato com as fibras vegetais, enfraquece as ligações de suas células individuais e decompõe os componentes estruturais da lignina e hemicelulose, interferindo de forma direta no grau de polimerização e resistência dessas fibras (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Nesse sentido, o ataque alcalino avança de forma diferente para cada tipo de fibra e é totalmente influenciado pela distribuição da porosidade na matriz cimentícia.

Apesar da degradação das fibras vegetais ser ainda um desafio encontrado, algumas pesquisas na área vêm sendo realizadas com o intuito de encontrarem métodos que solucionem esse problema. Dentre as alternativas para mitigar os problemas de degradação alcalina e incompatibilidade fibra-matriz estão os tratamentos químicos e térmicos, e rotas de modificações da matriz cimentícia (SANTOS et al., 2015a).

O método de carbonatação acelerada em materiais de fibrocimento, por exemplo, é uma técnica que vem sendo explorada como uma alternativa eficaz para mitigar as questões de degradação alcalina das fibras vegetais (ALMEIDA et al., 2013; PIZZOL et al., 2014; SANTOS et al., 2015b; TONOLI et al., 2010). Trata-se de um processo que ocorre por meio da difusão do CO₂ no material, para consumo do hidróxido de cálcio e, conseqüentemente, redução da alcalinidade da matriz cimentícia.

Os autores Ballesteros et al. (2019), Correia et al. (2018) e Tonoli et al., (2019) realizaram estudos avaliando o potencial de utilização da carbonatação acelerada em

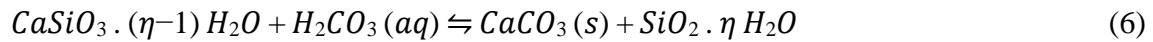
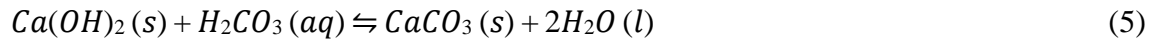
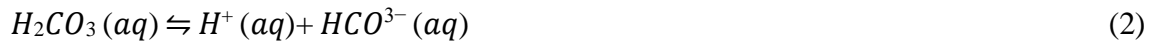
materiais de fibrocimento reforçados com fibras vegetais. Em geral, os trabalhos apresentaram ganhos significativos para as propriedades físicas e mecânicas do fibrocimento após a carbonatação. Filomeno et al. (2020) e Urrea-Ceferino et al. (2017) mostraram que após ciclos de envelhecimento acelerado os materiais de fibrocimento carbonatados tiveram as fibras vegetais preservadas, por não sofrerem com a degradação alcalina ao longo do tempo. Dentre outras vantagens proporcionadas pela carbonatação acelerada, Fioroni et al. (2020) mostraram em seus estudos que a carbonatação pode melhorar questões associadas a incompatibilidade entre fibra-matriz. Devido à densificação da matriz cimentícia após a carbonatação, a interface fibra-matriz foi melhorada, proporcionando ao material maior estabilidade dimensional e menores taxas de permeabilidade. Isso mostra que, além de aplicações em placas cimentícias, a carbonatação acelerada pode ser uma estratégia ainda mais vantajosa para materiais de aplicação em coberturas.

1.2. Processo de carbonatação

A carbonatação é um processo químico característico dos materiais à base de cimento, que ocorre com a difusão do CO_2 pelos poros insaturados da matriz cimentícia, estendendo-se por toda vida útil do material (ALMEIDA et al., 2013; SANTOS et al., 2015b). Shah et al. (2018) ressaltam que é a variação do gradiente de concentração do CO_2 que leva à difusão, possibilitando que o fenômeno da carbonatação aconteça inicialmente na superfície do material e avance gradativamente para o seu interior (LIM et al., 2010).

De modo geral, de acordo com Lo et al. (2016), o processo de carbonatação acontece a partir da reação química entre o CO_2 presente no ar e os produtos de hidratação do cimento. O CO_2 da atmosfera se dissolve na água depositada nos poros da matriz cimentícia, produzindo o ácido carbônico (Equação 1). A dissociação do H_2CO_3 acontece nas Equações 2 e 3, enquanto a reação com o hidróxido de cálcio ocorre conforme as Equações 4 e 5. O resultado de toda a reação mostra-se com a formação do carbonato de cálcio (Equação 6) que, conseqüentemente, proporciona a redução do nível do pH da matriz cimentícia (LO; LEE, 2002).





Na reação de hidratação do cimento, além do hidróxido de cálcio, como principal componente a ser formado está o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Ocorre também a formação dos sulfoaluminatos de cálcio hidratados, como a etringita e monossulfatos (JANG et al., 2016). A reação de carbonatação não acontece somente a partir do hidróxido de cálcio, de acordo com Jang et al. (2016), mas também pelo gel C-S-H. No entanto, a carbonatação do C-S-H acontece somente quando a maior parte do hidróxido de cálcio é consumida, junto a um elevado grau de carbonatação (MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA, 2014). A carbonatação do C-S-H pode ser descrita segundo Morandea, Thiéry e Dangla (Morandea, Thiéry e Dangla (2014), conforme a Equação 7.



Posterior à carbonatação do C-S-H, o volume molar apresentado por esse gel é menor que o volume do C-S-H antes da carbonatação, o que pode acarretar a retração do material. Porém, Morandea, Thiéry e Dangla (2014) ressaltam que a perda em volume acaba sendo compensada com a produção do $CaCO_3$, fazendo com que o volume do material permaneça constante. Rostami et al. (2012) ainda complementam que nos estágios iniciais da reação de carbonatação, a fase C-S-H se interliga com os carbonatos, obtendo o silicato de cálcio em estado amorfo.

Para otimizar o processo de carbonatação, acelerando todo o processo, as câmaras climáticas com aplicação de CO₂ podem ser utilizadas, reduzindo o tempo de formação do carbonato de cálcio e estabilidade do material (MARTINS et al., 2018). A carbonatação acelerada, por exemplo, é um método capaz de otimizar o estudo do fenômeno devido a um maior controle climático e o uso de concentrações de CO₂ específicas, tendo em vista que a concentração do dióxido de carbono no meio ambiente é baixa, variando de 0,03% no meio rural e 0,1% no meio urbano. No caso, carbonatação acelerada realizada com 4% de concentração de CO₂ durante 7 dias, equivale a carbonatação natural durante 1 ano.

Para o concreto armado, por exemplo, a carbonatação é um processo prejudicial. O hidróxido de cálcio, produzido nas reações de hidratação do cimento, proporciona uma pequena proteção química ao aço contra a corrosão, disposta como um filme de óxidos em torno da armadura do concreto, mantendo um pH em nível aproximado de 13 (BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017). Valores entre 8,5 e 9,5 de pH já são suficientes para a despassivação do concreto, conforme estudado por Cui et al. (2015). A redução do pH proporciona uma diminuição na alcalinidade da matriz cimentícia, tornando as barras de aços susceptíveis a corrosão (STEFFENS; DINKLER; AHRENS, 2002).

Entretanto, para os fibrocimentos reforçados com fibras vegetais a carbonatação pode ser considerada como benéfica, tendo em vista a disposição de uma matriz cimentícia altamente porosa o qual facilita a difusão do CO₂ (FERNÁNDEZ BERTOS et al., 2004). Junto a isso, o carbonato de cálcio (CaCO₃) formado no processo de carbonatação, tende a preencher os espaços vazios do compósito, densificando a matriz cimentícia e proporcionando melhorias no desempenho físico-mecânico do fibrocimento (SANJUÃ; ESAR DEL OLMO, 2001; VAN GERVEN et al., 2004). Como complemento, a carbonatação acelerada pode e é também considerada uma importante alternativa para reduzir os problemas de degradação alcalina das fibras vegetais (SANTOS et al., 2015b).

Segundo Huang et al. (2019), a carbonatação acelerada pode ser ainda mais bem explorada à medida que o enfoque do estudo seja voltado primordialmente para os benefícios associados às problemáticas ambientais. Com isso, o uso da técnica de carbonatação em materiais de fibrocimento acaba se tornando uma possibilidade promissora também para se atingir maior eficiência energética no processo de produção do cimento, pelo sequestro de CO₂ (HUANG et al., 2019).

A indústria de produção do cimento possui uma das etapas de produção de maior emissão de CO₂ em todo o mundo, representando em média 5% da emissão total

(SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008; WANG et al., 2017a). As emissões produzidas derivam, em maior parte, do consumo de combustível fóssil para manter as temperaturas elevadas no momento de maior demanda energética de obtenção do clínquer (MIKULČÍČ et al., 2016).

Nos tempos atuais, os impactos causados pelo CO₂ na atmosfera e as alternativas investigadas para minimizar o efeito do aquecimento global são muito bem conhecidos. Todavia, as reações de carbonatação que ocorrem nos materiais cimentícios podem fixar o CO₂ na forma de carbonatos termodinamicamente estáveis. Isso permite que o princípio de sequestro e utilização do CO₂ pelos materiais cimentícios possa ser uma opção eficaz na problemática do efeito estufa (JANG et al., 2016).

Shao, Monkman e Wang (2010) ressaltam que a absorção do CO₂ pelos materiais cimentícios pode ser considerada como a melhor estratégia adotada pela indústria de construção civil, na contribuição de redução dos impactos causados pelo aquecimento global. Tal fator, unido às inúmeras vantagens proporcionadas pela carbonatação aos materiais de fibrocimento, faz com que o estudo da técnica para sua otimização se torne mais relevante. No caso da indústria de fibrocimento, essa rota de abordagem pode ser uma oportunidade promissora para seu crescimento sustentável, social e econômico, na produção de materiais de melhor desempenho físico-mecânico e durabilidade.

1.2.1. Mecanismos de transporte de CO₂

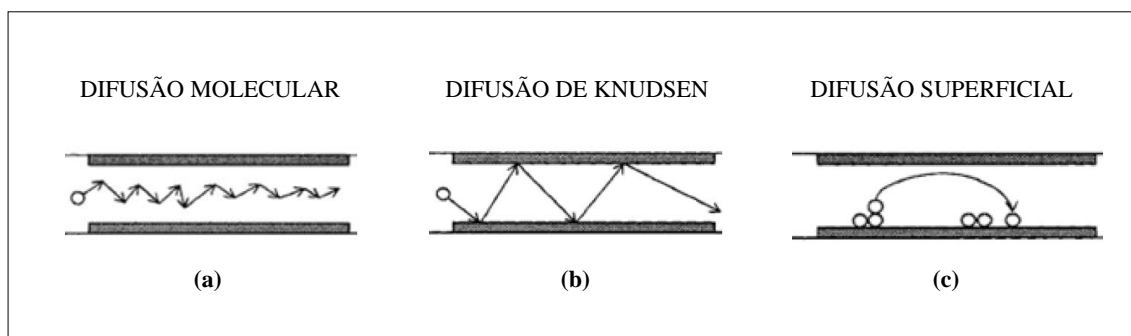
A reação de carbonatação acontece no material por meio de fenômenos físico-químicos que envolvem conceitos de adsorção e difusão (BRETTI et al., 2022). Em geral, na adsorção ocorre a fixação/penetração das moléculas sobre uma superfície sólida, enquanto a difusão fundamenta-se na transferência de massa através dos poros de um elemento sólido (BRETTI et al., 2022; CZARNECKI; WOYCIECHOWSKI, 2015). Nas etapas do processo de carbonatação, inicialmente ocorre a difusão do CO₂ pelos poros da matriz e, em seguida, o CO₂ é dissociado em água e adsorvido quimicamente para a formação do carbonato de cálcio (CaCO₃).

O fluxo de difusão do CO₂ em materiais cimentícios é estritamente ligado ao arranjo de poros de uma matriz cimentícia (PHUNG et al., 2016). A forma como este fluxo ocorre no material pode ser determinada como mecanismos de transporte, o qual a permeabilidade, difusão de íons/gases e adsorção capilar são as mais conhecidas. Além

de comportarem-se de forma isolada, estes mecanismos de transporte costumam agir em conjunto dependendo da porosidade disponível.

No caso do fibrocimento, o arranjo de poros pode ser dividido em três grupos: macroporos (poros de maior tamanho), mesoporos (capilares médios) e poros de gel (capilares pequenos). Isso faz com que os mecanismos de transporte aconteçam de forma diferente em cada região de poros, onde o fluxo do CO₂ varia de acordo com cada região do material (CZARNECKI; WOYCIECHOWSKI, 2015; PHUNG et al., 2016). Tanto no estado de gás como na forma dissolvida, a difusão do CO₂ através do fibrocimento ocorre em três diferentes aspectos, sendo eles: difusão molecular, difusão de Knudsen e difusão superficial (DUTZER et al., 2019; MA; INGHAMT; FGURKASHANIAN, 2005), conforme exemplificado pela Figura 2.

Figura 2 - Formas de difusão de CO₂ através de um material sólido: a) difusão molecular; b) difusão de Knudsen; e c) difusão superficial.



Fonte: (SILVA, 2009).

A difusão molecular ocorre predominantemente nas regiões de macroporos, e costuma ser o mecanismo de transporte mais dominante. Esse tipo de fluxo é caracterizado pela passagem livre das moléculas do gás, devido ao maior tamanho dos poros. Na difusão de Knudsen, a particularidade é a ocorrência de colisões das moléculas do gás com a parede dos poros, tendo em vista a existência de poros de menores tamanho. Por fim, na difusão superficial prevalece os poros de tamanho ainda mais reduzidos, onde a transferência de massa acontece nas superfícies e as moléculas são adsorvidas.

É fundamental que na compreensão do processo de carbonatação os três tipos de difusão (molecular, Knudsen e superficial) sejam levados em consideração, principalmente pelo fato de que o arranjo de poros do fibrocimento é bastante complexo (BENTUR; MINDESS, 2007; FIORONI et al., 2020). Fatores como a umidade relativa,

temperatura, concentração de CO₂ e pressão influenciam diretamente na velocidade que a difusão do CO₂ ocorre e, conseqüentemente, interferem na ordem com que os grupos de poros possam ser carbonatados.

1.3. Parâmetros envolvidos na carbonatação acelerada

Existem vários parâmetros envolvidos à carbonatação acelerada para que a reação aconteça em seu máximo potencial. Dentre os parâmetros envolvidos estão a umidade relativa, temperatura, concentração de CO₂, pressão, tempo de carbonatação e os constituintes da matriz cimentícia.

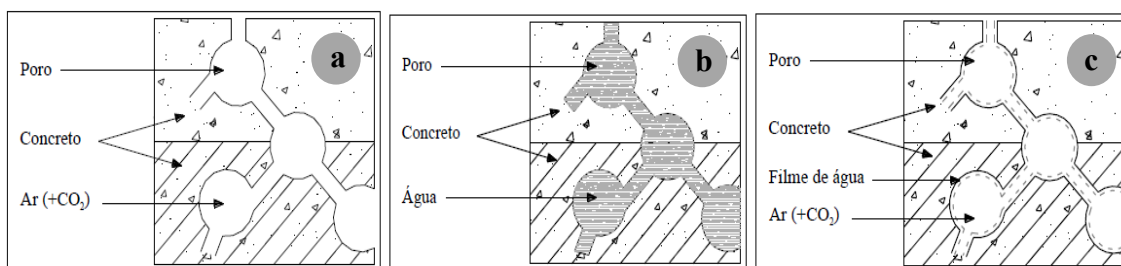
Os parâmetros utilizados para execução do processo, possuem uma influência significativa na profundidade atingida pela frente de carbonatação e na velocidade da reação (MATSUSHITA; AONO; SHIBATA, 2000). A otimização desses parâmetros vem sendo um grande desafio encontrado em diversas pesquisas e, ao mesmo tempo, uma motivação para se estabelecer melhores condições para que a carbonatação acelerada seja adotada de forma mais eficiente (SHI; HE; WU, 2012; YU et al., 2017). Vale ressaltar, que a utilização da carbonatação com as condições adequadas pré-estabelecidas possibilitaria para a indústria de construção civil uma produção de materiais mais eficientes, com menor investimento financeiro e com um importante apelo socioambiental.

1.3.1. Umidade relativa

Em relação à umidade relativa do ambiente, sabe-se que os valores de concentração de umidade adotados para a carbonatação são de extrema relevância, considerando que a difusão do CO₂ acontece em função do teor de água nos poros da matriz cimentícia (WANG et al., 2017b). A concentração de água no material é um fator importante devido à solubilização do CO₂ sob a forma de ácido carbônico, que ocorre para sua principal reação com os produtos de hidratação do cimento. Nesse caso, a água presente nos poros da matriz cimentícia porta-se como um veículo para potencializar a reação de carbonatação, como abordado por Wang et al. (2017b). No entanto, como ilustrado pela Figura 3, a saturação total dos poros pode impedir a difusão gasosa do CO₂

de fora para o interior. Em contrapartida, a falta de água pode limitar a concentração e mobilidade de íons carbonatos para o transporte do CO_2 . A condição ideal, para Wang et al. (2017b), é um desafio devido à microestrutura que varia para cada material, mas necessária para a solubilização do CO_2 e formação do CaCO_3 .

Figura 3 - Representação esquemática da difusão de CO_2 por uma matriz de concreto: a) poros totalmente secos; b) poros saturados com água; e c) poros parcialmente saturados com água.



Fonte: (POSSAN, 2010).

Segundo Phung et al. (2016), as condições ótimas de umidade relativa para o processo de carbonatação encontram-se entre 65-95%. Avaliando a técnica de carbonatação acelerada aplicada em materiais de fibrocimento, alguns pesquisadores utilizaram concentrações de umidade relativa entre 75 e 95%, e obtiveram valores de desempenho físico e mecânico significativamente maiores que os materiais não carbonatados (PIZZOL et al., 2014; SANTOS et al., 2015b).

No estudo de Filomeno et al. (2020), foi avaliada a influência de concentrações de umidade relativa do ambiente entre 60-90% na evolução da reação de carbonatação acelerada. Os autores notaram que a concentração de umidade relativa de 60% possibilitou uma carbonatação mais rápida e efetiva logo nas primeiras 4 h do processo. A formação do carbonato de cálcio (CaCO_3) foi de 37% maior que a carbonatação das demais concentrações de umidade relativa avaliadas (70, 80 e 90%). Como complemento, os resultados ainda mostraram um desempenho mecânico 43% maior para os compósitos de fibrocimento carbonatados com 60% de umidade relativa, quando comparados aos materiais não carbonatados.

Para alguns autores, a velocidade com que a reação de carbonatação acontece no material está completamente ligada aos fluxos de molhagem e secagem (HE et al., 2016; ZHAN et al., 2016). Dependendo das condições climáticas e o tempo de vida útil, sabe-

se que à medida que os materiais cimentícios passam por um processo de molhagem, uma nova precipitação dos produtos de hidratação pode ocorrer, possibilitando que a reação de carbonatação aconteça novamente. Todavia, faz-se necessário a estabilização das condições ideais de umidade para que o processo de carbonatação seja potencializado em etapas de reumidificação (HE et al., 2016).

1.3.2. Temperatura

De acordo com o trabalho de Wang et al. (2017b), a temperatura também possui um efeito significativo sobre a reação de carbonatação. A presença de altas temperaturas pode promover a redução da solubilidade do CO₂ no processo de carbonatação (WANG et al., 2017b). A elevação da temperatura para valores entre 40°C e 60°C possibilita um aumento na capacidade de absorção do CO₂, enquanto valores acima de 60°C pode promover um efeito negativo. Drouet et al. (2019) complementam que o ápice de absorção do CO₂ durante a reação de carbonatação ocorre na temperatura de 60°C.

No aspecto da cinética química, a variação da temperatura do ambiente pode influenciar a vaporização das moléculas de água, secando o material cimentício e, como consequência, dificultando a ocorrência da reação de carbonatação (WANG et al., 2017b). Santos et al. (2015b), em um estudo de carbonatação supercrítica de materiais de fibrocimento, utilizaram uma temperatura de 45°C durante um processo de 2 h. Os resultados obtidos possibilitaram a verificação de um aumento significativo do módulo de ruptura dos materiais e, principalmente, uma redução na porosidade ao redor das fibras vegetais, permitindo melhor interface entre fibra-matriz.

As condições de temperatura influenciam também o sistema de hidratação do cimento, contribuindo de forma direta nas etapas de endurecimento do material (DROUET; POYET; TORRENTI, 2015). Nesse contexto, compreende-se que um aumento da temperatura pode elevar a obtenção dos produtos de hidratação do cimento, posteriormente utilizados na reação de carbonatação. Nos estudos de Borges et al. (2010), pode-se observar por meio da variação de temperatura um comportamento diferente na resistência dos materiais obtidos e no consumo dos produtos de hidratação do cimento pela carbonatação, mostrando a relevância desse parâmetro durante a reação.

1.3.3. Concentração de CO₂

Outro parâmetro importante para o desenvolvimento da reação de carbonatação é a concentração de CO₂. De acordo com Cui et al. (2015), o consumo de energia fóssil vem crescendo a cada ano no mundo todo, com uma expectativa de aumentar ainda mais. Principalmente nas cidades metropolitanas, os danos causados às construções pela carbonatação são ainda maiores, mostrando que a concentração de CO₂ possui um impacto significativo na cinética da reação.

Com base nos estudos de Cui et al. (2015), é possível afirmar que o concreto exposto a altos níveis de concentração de CO₂ possui um comportamento estrutural diferente em relação aos materiais carbonatados em ambiente natural. Desde meados de 1980 progressos relevantes estão sendo realizados quanto a carbonatação e sua influência nos materiais cimentícios. Porém, em relação ao impacto das concentrações de CO₂ nos mecanismos envolvidos na carbonatação, em materiais cimentícios não armado para aplicação industrial, as pesquisas ainda são escassas.

No trabalho de Rozière, Loukili e Cussigh (2009), por exemplo, foram avaliadas amostras de concreto submetidas a concentrações de 50% de CO₂, em comparação as amostras de concreto carbonatadas em ambiente natural. Contudo, os resultados não apresentaram diferença estatística significativa entre os tratamentos e não foi realizado a discussão sobre a influência da concentração de CO₂ sobre os mecanismos de carbonatação. Filomeno et al. (2020) e Urrea-Ceferino et al. (2017) estudaram a carbonatação acelerada de materiais de fibrocimento com níveis de aproximadamente 100% de CO₂. Apesar de alcançarem elevados valores de resistência do fibrocimento e alta profundidade de carbonatação, os autores não compararam a carbonatação com menores concentrações de CO₂ durante o processo.

A primeira lei de Fick indica, de maneira geral, que quanto maior a concentração de CO₂ do ambiente, mais facilmente o gás se difunde pelo material, acelerando a reação de carbonatação. Nesse sentido, Cui et al. (2015) desenvolveram um trabalho com a finalidade de avaliar a relação entre a concentração de CO₂ e a profundidade atingida pela frente de carbonatação no material cimentício, junto aos impactos sobre a microestrutura do material. Os autores observaram em seus resultados que até os níveis de 20%, as concentrações de CO₂ possuem uma influência significativa na estrutura do material e apresentam maior potencial de viabilidade para utilização do processo.

1.3.4. Pressão

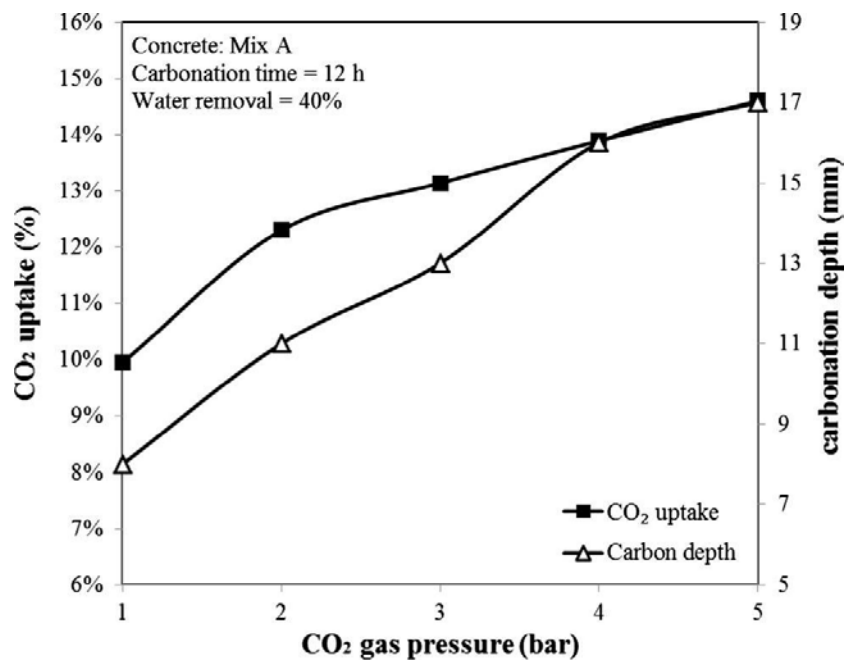
A presença de altas pressões favorece o aumento da quantidade de moléculas de CO₂ dissolvidas na água, formando significativas quantias de carbonatos. A variação das taxas de pressão é capaz de alterar a intensidade de carbonatação dos hidratos de silicato de cálcio (C-S-H), conforme investigado por Castellote et al., (2009).

Em estudos mais antigos, as indicações da pressão de CO₂ mais apropriadas estiveram entre 1 e 2 bar (MIKULČIĆ et al., 2016). Porém, em trabalhos mais recentes como no caso de Huang et al. (2019), pode ser visto que pressões a 2,5 bar possibilitaram a obtenção de maiores valores de absorção de CO₂ durante o processo de carbonatação, junto a produção de materiais mais resistentes à compressão.

Para Hyvert et al. (2010), a principal rota para que a carbonatação ocorra em um material cimentício é a diferenciação entre as pressões de CO₂ do material e do ambiente atmosférico. No entanto, como a taxa de pressão do CO₂ no ambiente natural é muito baixa, o processo de carbonatação acontece de forma mais lenta, o que dificulta o estudo da evolução do processo. Por isso, os autores sugerem estudos em ambientes controlados, como no caso da carbonatação acelerada, com incremento da pressão. Nos estudos de Hyvert et al. (2010) foi concluído que à medida que se aumenta a pressão envolvida na carbonatação acelerada, ocorre uma redução de porosidade na região da zona de transição dos materiais cimentícios.

Apesar de ainda existirem poucos estudos que relacionem a real influência da pressão no processo de carbonatação, os pesquisadores Zhang e Shao (2016) avaliaram em seus estudos o potencial de aplicabilidade da carbonatação acelerada como cura do concreto armado, em idades precoces. O intuito do trabalho foi de maximizar o desempenho mecânico dos materiais, por meio da capacidade de armazenamento de carbono. Com isso, os autores obtiveram resultados expressivos em relação a interação entre a pressão (*CO₂ gas pressure*), o CO₂ absorvido (*CO₂ uptake*) e a profundidade atingida pela carbonatação (*carbonation depth*), conforme ilustrado pela Figura 4. Como conclusão, os autores puderam confirmar as indicações relacionadas à influência da pressão no desenvolvimento da reação de carbonatação, mostrando que a pressão interfere de forma significativa no desenvolvimento da reação.

Figura 4 - Efeito do parâmetro de pressão no desenvolvimento do processo de carbonatação, pela captura do CO₂ e profundidade da reação.



Fonte: (ZHANG; SHAO, 2016).

A complexidade da cinética da reação de carbonatação, devido às inúmeras variáveis envolvidas ao processo, motivou Phung et al. (2016) a desenvolverem um estudo com a finalidade de elaborar um modelo de previsão da carbonatação por meio do gradiente de pressão. O modelo desenvolvido mostrou-se como uma interessante ferramenta para melhor entender os fenômenos envolvidos na formação gradual da frente de carbonatação, a partir de uma forte relação da pressão utilizada com a diminuição da estrutura de poros do material. Os autores ainda salientaram nas conclusões, a necessidade de encontrar maior envolvimento entre todos os parâmetros da reação, a fim de se garantir maior potencial no uso da carbonatação.

1.3.5. Constituintes do fibrocimento

Os constituintes do material é outro fator importante que interfere no processo de carbonatação acelerada. As proporções de cada constituinte tal como cimento Portland, adições minerais e fibras vegetais tendem a modificar a microestrutura final do fibrocimento o qual, por sua vez, influencia na difusão do CO₂ pelos poros da matriz cimentícia (JANG et al., 2016). Além disso, a modificação dos constituintes da matriz

cimentícia pode alterar a disponibilidade dos produtos carbonatáveis para reação de carbonatação (ELSALAMAWY; MOHAMED; KAMAL, 2019).

Segundo Bullard et al. (2011) e Jang et al. (2016), a carbonatação tende a desacelerar ao longo do tempo como que em uma curva exponencial, considerando condições de equilíbrio ideais. Esse fenômeno tende a ocorrer até o consumo total dos produtos carbonatáveis disponíveis para reação. Entretanto, como a rede de poros é modificada ao longo do tempo pela precipitação dos carbonatos, que forma uma barreira física nas regiões superficiais do material, a velocidade de reação da carbonatação tende a ser cada vez mais lenta (SHAH et al., 2018). Esse e outros fatores podem ser influenciados pelos constituintes utilizados na confecção dos materiais cimentícios.

A utilização de cimentos compostos pode ser desfavorável para a carbonatação do material (ELSALAMAWY; MOHAMED; KAMAL, 2019). Por possuírem menores quantidades de produtos carbonatáveis quando comparado ao cimento Portland sem adições, os cimentos compostos tendem a dificultar a evolução da frente de carbonatação. No entanto, este efeito pode ser compensado pela água necessária na trabalhabilidade da matriz e pelo refinamento de poros.

De acordo com (YOUNSI et al., 2013), a utilização do cimento Portland com adições minerais pode favorecer o refinamento dos poros, aumentando a sinuosidade capilar que acaba por facilitar a difusão do CO_2 durante a carbonatação. A quantidade de água demandada por essas adições minerais durante a produção dos materiais cimentícios, pode também auxiliar na profundidade de carbonatação alcançada (ELSALAMAWY; MOHAMED; KAMAL, 2019). Por proporcionarem condições que facilitam a cinética da reação de carbonatação, as adições minerais permitem que áreas específicas do material sejam carbonatadas, ainda que haja menores quantidades de produtos carbonatáveis para reação como o hidróxido de cálcio (YOUNSI et al., 2013; YOUNSI; TURCRY; AÏT-MOKHTAR, 2022).

No caso do fibrocimento, além dos constituintes da matriz cimentícia, as fibras vegetais também podem influenciar no processo de carbonatação acelerada (BALLESTEROS et al., 2019; CORREIA et al., 2018). Tanto como as quantidades de fibras utilizadas quanto o tipo de fibra adotado para a produção do fibrocimento influenciam na microestrutura do material (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Tal fato pode facilitar a difusão do CO_2 pelos poros da matriz cimentícia, ou até mesmo dificultar todo o processo. Não foram encontrados na literatura trabalhos que avaliem os efeitos das fibras sobre os mecanismos de difusão do CO_2 no processo de

carbonatação. No entanto, sabe-se que essas fibras proporcionam estruturas de poros irregulares para o fibrocimento. Além disso, no caso das fibras vegetais há ainda o fator de hidroflicidade que, durante o processo de carbonatação, podem influenciar na retenção de água disponível para reação.

CAPÍTULO 2

Influência de diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada no desempenho físico, mecânico e de envelhecimento do fibrocimento

Resumo

O processo de cura no fibrocimento é essencial para melhorar as características da interface fibra-matriz, desempenho físico-mecânico e durabilidade. Com isso, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito de diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada no fibrocimento a fim de otimizar as etapas de produção e desempenho físico-mecânico desses materiais. As placas de fibrocimento foram produzidas com 10% de polpa branqueada de eucalipto pelo método de sucção e posterior prensagem. Amostras carbonatadas e não carbonatadas foram avaliadas em diferentes idades para fornecer um parâmetro de avaliação comparativo. A cura térmica a 60°C (7 dias) e a cura úmida (28 dias) foram realizadas após a carbonatação como cura complementar. A carbonatação acelerada foi realizada em câmara climatizada a 60°C, 90% UR e 20% de concentração de CO₂. Ensaios de envelhecimento acelerado também foram conduzidos para avaliação da durabilidade. As análises de difração de raios X, TGA e microscopia eletrônica de varredura determinaram a composição mineralógica, os componentes químicos e a microestrutura do fibrocimento. Os resultados mecânicos apresentaram um aumento médio de 33% na resistência em relação ao fibrocimento não carbonatado. A cura adicional aumentou o potencial de hidratação dos materiais e demonstrou um aumento de 11% nas quantidades de carbonato de cálcio. No entanto, não houve diferença estatística significativa no desempenho físico-mecânico do fibrocimento com a cura adicional. As amostras carbonatadas sem cura complementar apresentaram uma interface fibra-matriz semelhante à observada em outros regimes de cura, mesmo sendo submetidas a um tempo de cura menor (3 dias) e ciclos de envelhecimento acelerado. O processo de carbonatação acelerada permitiu a produção de materiais em idades reduzidas, obtendo desempenho físico-mecânico semelhante aos materiais produzidos em idades avançadas com regimes de cura convencionais.

Palavras-chave: Durabilidade; fibras vegetais; cura térmica; hidratação subsequente.

2.1. Introdução

A demanda por elementos de construção e componentes pré-fabricados está aumentando devido ao rápido crescimento da urbanização (LU et al., 2021). O processo de cura é a etapa mais importante na produção de qualquer material cimentício (NURRUDDIN, 2018). Durante a cura, o material ganha uma alta resistência inicial, evitando assim a perda precoce de água (MOSTAFAVI; JONEIDI, 2022; YANG et al., 2021). Somente após o contato com a água é que os grãos de cimento são hidratados, dando início a formação de cristais. A hidratação é responsável pelas características físicas, mecânicas e mineralógicas intrínsecas de pastas, argamassas, concretos e fibrocimento.

De acordo com He et al. (2020), quando realizado adequadamente, o processo de cura pode aumentar a resistência do compósito em até aproximadamente 70%. Por outro lado, se o processo de cura não tiver uma execução adequada, pode levar à perda de resistência, aparecimento de trincas, patologias agressivas e baixa durabilidade (HIREMATH; YARAGAL, 2017; WU; SHI; HE, 2017).

O tempo de cura mais comum é de aproximadamente 28 dias (AKINWUMI; AKINWUMI; GBADAMOSI, 2014). Esse prazo pode ser reduzido para 7 dias ou menos, dependendo do tipo e finalidade da aplicação (AKINWUMI; AKINWUMI; GBADAMOSI, 2014; YEIH; CHANG, 2019). Atualmente, os processos de cura mais utilizados incluem a cura úmida ou padrão (na qual os materiais são totalmente imersos em água ou executados em etapas de irrigação periódica), cura térmica (aplicada em concreto pré-moldado ou elementos industriais manufaturados), cura a vapor e autoclave (aplicação de vapor em altas temperaturas e pressão aos materiais). Apesar da cura úmida ser a mais utilizada devido à praticidade na aplicação e baixo custo, a cura térmica e a cura a vapor são amplamente realizadas em escala industrial para acelerar os processos produtivos (AKINWUMI; AKINWUMI; GBADAMOSI, 2014).

Outro método de cura que apresenta potencial de aplicação é a carbonatação acelerada (CHEN; BAI; GAO, 2021; FIORONI et al., 2020). Para materiais de fibrocimento reforçados com fibras vegetais, esse método é ainda mais eficaz, pois reduz o pH do material, protegendo as fibras da degradação alcalina ao longo do tempo (FILOMENO et al., 2020). A reação de carbonatação ocorre por difusão de CO_2 através dos poros insaturados do material. O CO_2 dissociado na água reage com os íons Ca^{2+} a partir da ionização do Ca(OH)_2 disponível e forma $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. O CaCO_3 é responsável

por preencher os poros, densificar a matriz cimentícia e oferecer um melhor desempenho físico-mecânico ao fibrocimento (MARTINS et al., 2018; SHI; QU; PROVIS, 2019).

Apesar das inúmeras técnicas de cura de materiais cimentícios, ainda existem muitas contradições na utilização de métodos de cura acelerada. Alguns autores apontam que o controle de altas temperaturas por longos períodos pode comprometer a resistência dos materiais a longo prazo (HE et al., 2020). No caso de cura a vapor, cura térmica e carbonatação acelerada, a precipitação repentina pode gerar produtos de hidratação durante as primeiras horas de cura (YU et al., 2021). Essas reações influenciam no desenvolvimento da resistência inicial, uma vez que os materiais cimentícios sofrem complexas alterações físicas e químicas durante o processo (ZOU et al., 2021). O principal problema com reações de hidratação mais rápidas é a distribuição menos homogênea dos produtos de hidratação na matriz cimentícia, que causa o aparecimento de trincas e microfissuras ao longo do tempo (LOTHENBACH et al., 2007; YU et al., 2021). Liu, Xie e Li (2005), Turkel e Alabas (2005) e Zou et al., (2019) também acrescentam que os tratamentos de cura térmica de longo prazo causam principalmente danos às propriedades físico-mecânicas dos materiais cimentícios.

O gasto de energia no processo de cura também é um fator importante a ser considerado (MOSTAFAVI; JONEIDI, 2022). A indústria do concreto está entre as maiores consumidoras de energia em todo o mundo (DIXIT et al., 2010; RODRÍGUEZ; BELLO; DÍAZ-AGUADO, 2017), o que faz com que as indústrias não metálicas se comprometam cada vez mais com a otimização das linhas de produção. As indústrias buscam maior eficiência nos produtos, reduzindo o uso de recursos não renováveis e o tempo necessário para a execução dos processos. Um estudo aprofundado das etapas de cura que proporcione uma redução mais significativa no tempo necessário para a conclusão dos procedimentos contribuiria muito para o desenvolvimento de novos conceitos nessa área.

Mohamed e Najm (2019) e Shi, Qu e Provis (2019) investigaram a influência da cura térmica e a vapor nas propriedades mecânicas do concreto. Foi observada uma forte relação entre a utilização de cura térmica e a obtenção de desempenhos mecânicos superiores. Lim et al., (2021) e Yang, Mun e Cho (2015) avaliaram a fadiga observada no concreto usando um sistema de cura automatizado com controle de temperatura para eliminar a propagação de fissuras. Benammar, Mezghiche e Guettala (2013) analisaram o potencial da energia solar durante as etapas de cura térmica. O objetivo foi o de acelerar a hidratação em materiais cimentícios e minimizar o consumo de energia durante a cura

acelerada. Filomeno et al. (2020) avaliaram diferentes parâmetros na carbonatação acelerada para obtenção de fibrocimento mais resistente e durável. Estudos posteriores combinaram mais de um método de cura em um único processo para otimizar o tempo e o próprio processo de cura. He et al. (2016) e Rostami et al. (2012) avaliaram os efeitos da cura subsequente e adição de água após o processo de carbonatação acelerada. Os autores concluíram que a reação de carbonatação principal ocorre rapidamente, podendo ocorrer a carbonatação secundária de elementos essenciais com auxílio da cura posterior.

Os processos de cura de materiais cimentícios são complexos e apresentam muitos parâmetros para o seu desenvolvimento. Essa investigação para o fibrocimento ainda é limitada, principalmente quanto ao uso da carbonatação acelerada como alternativa de cura, etapas adicionais de hidratação do cimento e efeitos na interação fibra-matriz. Uma melhor compreensão dos parâmetros de cura é essencial para estabelecer conceitos abrangentes sobre as interações entre as propriedades físico-mecânicas e os níveis de hidratação durante as fases de cura. Este trabalho buscou avaliar a influência de diferentes regimes de cura, carbonatação acelerada e hidratação subsequente nas propriedades físico-mecânicas e durabilidade do fibrocimento, avaliando o tipo e o tempo de cura na hidratação do material.

2.2. Materiais e método

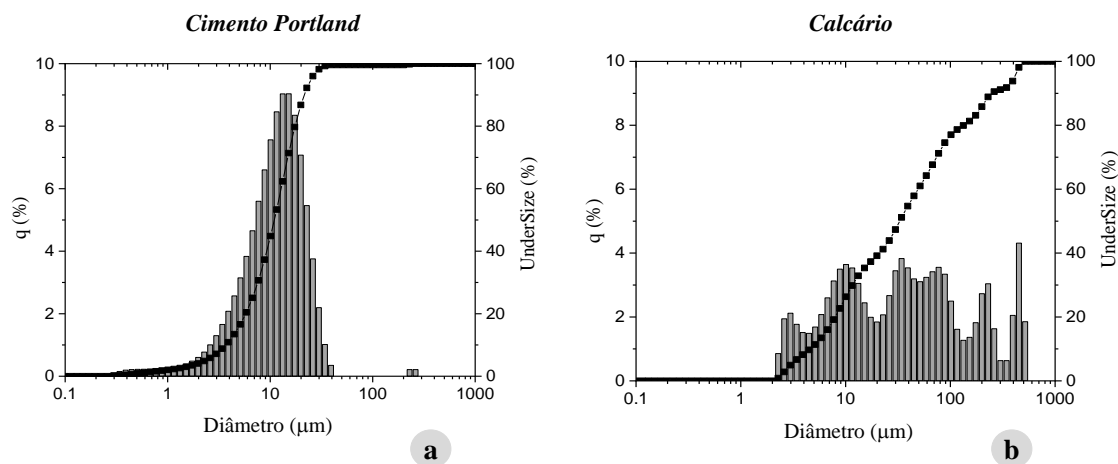
2.2.1. Materiais

As matérias primas utilizadas neste estudo foram: polpa branqueada de eucalipto, fornecida pela empresa Infibra (Brasil); cimento Portland CP V-ARI; e calcário moído. A polpa é viável e eficaz para reforço em fibrocimento seguindo as orientações do Instituto Americano do Concreto (ACI Committee 544, 1999). A concentração de celulose, hemicelulose e lignina na polpa celulósica foi de 88,81, 6,07 e 1,00%, respectivamente.

O cimento Portland CP V-ARI tem um baixo percentual de adições minerais e oferece alto grau de resistência inicial (ASTM C948-81, 2016). O calcário moído foi usado como material de preenchimento e substituto parcial do cimento Portland. O diâmetro médio (D90) das partículas no cimento Portland e do calcário foram 10,01 μm e 22,22 μm , respectivamente (Figura 5). Os valores para a composição química foram obtidos

pelo espectrômetro de fluorescência de raios X MiniPaI4 modelo PANalytical e são mostrados na Tabela 1.

Figura 5 - Distribuição de partículas: a) cimento Portland CP V-ARI; e b) calcário.



Fonte: própria autoria.

Tabela 1 - Análise de fluorescência de raios X do cimento Portland e calcário (% massa seca).

<i>Óxidos</i>	<i>Cimento Portland CP V-ARI</i>	<i>Calcário</i>
Al ₂ O ₃	3,06	0,22
SiO ₂	15,78	0,69
SO ₃	6,20	-
K ₂ O	0,66	-
CaO	66,17	55,69
TiO ₂	0,28	-
Fe ₂ O ₃	3,06	-
SrO	0,13	0,27
In ₂ O ₃	1,29	-
Perda ao fogo (1000 °C)	3,38	43,14

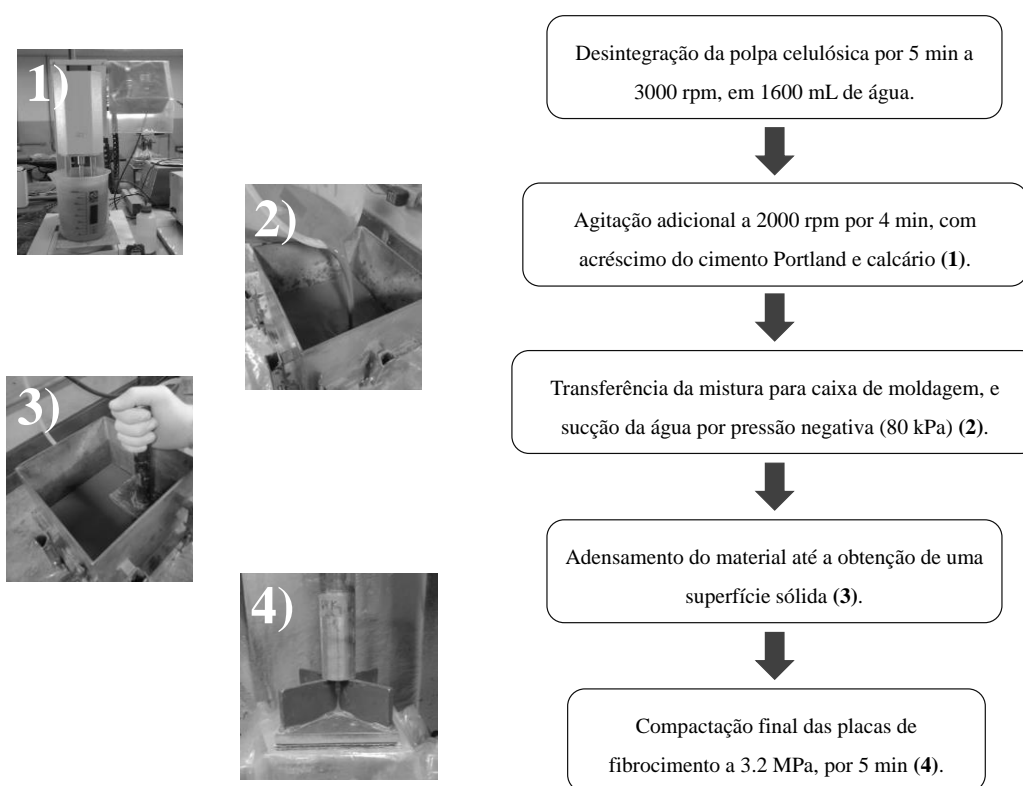
Fonte: própria autoria.

2.2.2. Produção do fibrocimento

Uma mistura de 10,0% de polpa branqueada de eucalipto, 77,2% de cimento Portland e 12,8% de calcário foi agitada para produzir as placas planas de fibrocimento (% massa seca), conforme realizado por Tonoli et al. (2009). Com base nos estudos

realizados por Savastano Jr., Warden e Coutts (2000), o método para produzir as amostras de fibrocimento foi a sucção e posterior prensagem (Figura 6). Este método segue o mesmo princípio do processo industrial Hatschek para o fibrocimento. As amostras foram confeccionadas com 200 mm x 200 mm x 5 mm conforme detalhado por Filomeno et al. (2020). Uma vez realizados os procedimentos de produção do fibrocimento, as amostras foram seladas em sacos plásticos para evitar a perda inicial de água e permaneceram nesta cura inicial por 2 dias a uma temperatura de aproximadamente 31°C.

Figura 6 - Fluxograma das etapas de moldagem.



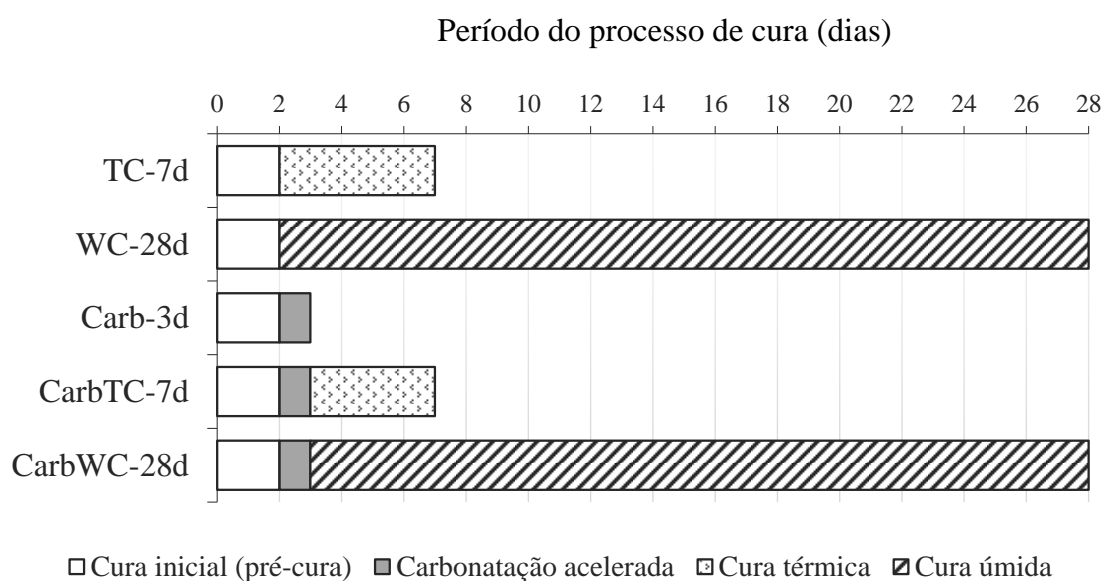
Fonte: própria autoria.

2.2.3. Regimes de cura e carbonatação acelerada

Após 2 dias de cura inicial, diferentes regimes e tempo de cura foram adotados, conforme apresentado na Figura 7. O fibrocimento com uso de cura térmica foi avaliado em 5 dias (TC). O fibrocimento utilizando cura úmida foi avaliado aos 26 dias (WC). Fibrocimento utilizando a carbonatação acelerada em 1 dia (CARB), a combinação entre 1 dia de carbonatação acelerada e 4 dias de cura térmica como cura adicional em 5 dias

(CARB-TC), e a combinação entre 1 dia de carbonatação acelerada e 25 dias de cura úmida (CARB-WC). O período total de cura antes das análises físico-mecânicas e microestruturais foi de 7 dias para TC, 28 dias para WC, 3 dias para CARB (ROSTAMI et al., 2012), 7 dias para CARB-TC (SANTOS et al., 2015b) e 28 dias para CARB-WC (ALMEIDA et al., 2013; FILOMENO et al., 2020). As diferentes condições foram avaliadas para analisar a influência do tipo e tempo de cura no desempenho e hidratação do fibrocimento.

Figura 7 - Diferentes regimes e tempo de cura para os materiais de fibrocimento.



Fonte: própria autoria.

Para a cura térmica foi utilizada uma câmara de banho térmico desenvolvida pela marca brasileira Marconi. A câmara possui sistema de circulação de água e capacidade interna de 64 L. A água circulante não entrou em contato direto com as amostras e foi aquecida apenas a uma temperatura de 60°C. Esses materiais permaneceram condicionados em sacos plásticos, evitando a perda repentina de água por evapotranspiração.

Durante o processo de cura úmida, os fibrocimentos permaneceram imersos em água até serem analisados.

A carbonatação acelerada foi realizada em uma câmara climática modelo 887-GO-ESPEC. A temperatura foi de 60°C com umidade relativa de 90% e concentração de CO₂

de 20% por 24 h (FILOMENO et al., 2020; URREA-CEFERINO et al., 2017; WANG et al., 2017a). Diferentes regimes de cura foram combinados para avaliar a influência da hidratação adicional na carbonatação e as propriedades de desempenho do fibrocimento.

2.2.4. Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento

As placas de fibrocimento foram cortadas em amostras de 160 mm x 40 mm x 5 mm em disco diamantado e resfriado à água para caracterização físico-mecânica. Antes dos testes de caracterização, as amostras permaneceram imersas em água para fins de saturação (24 h), conforme realizado por Correia et al. (2018) e Tonoli et al. (2010).

As propriedades físicas de absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) foram determinadas seguindo as recomendações da norma ASTM C-948-81. Este procedimento mediu a massa das amostras imersas em água, secas superficialmente (saturadas) e completamente secas.

A caracterização mecânica foi realizada em máquina de ensaio universal EMIC modelo DL-30000 e célula de carga de 1 kN com configuração de flexão em 4 pontos. Foi utilizada uma distância de 135 mm entre os apoios inferiores e 45 mm entre os apoios superiores, bem como uma velocidade de carga de 5 mm/min. O módulo de ruptura (MOR), o limite de proporcionalidade (LOP), o módulo de elasticidade (MOE) e a energia específica (EE) foram posteriormente determinados usando o procedimento de teste RILEM e a metodologia empregada por Savastano Jr., Warden e Coutts (2000).

A análise estatística foi realizada para comparação dos valores das propriedades físico-mecânicas, regimes de cura e carbonatação acelerada por meio do teste de Tukey com nível de significância de 5%. O software SAS 9.3 (Statistical Analysis System) foi usado durante esta comparação.

2.2.5. Envelhecimento acelerado

Após os processos de cura, parte das amostras de fibrocimento de cada tratamento foi submetida a ensaios de caracterização físico-mecânica, enquanto outra parte foi submetida a ciclos de envelhecimento acelerado.

Esta análise teve como objetivo avaliar as modificações no desempenho físico-mecânico das amostras após serem submetidas a um processo de envelhecimento simulado que consistiu em repetidos ciclos de imersão em água e secagem. Um total de 200 ciclos de envelhecimento foram realizados usando uma estufa com circulação de ar, conforme descrito nos estudos de Almeida et al. (2013) e Tonoli et al. (2010). Os materiais foram imersos em água (25°C) por 170 min durante cada ciclo. Após um intervalo de 10 min, a água foi evacuada e as amostras foram secas a 60°C por 170 min. Um novo intervalo de 10 min foi realizado antes de um novo ciclo ser retomado.

2.2.6. *Análises de difração de raios X (DRX)*

Os componentes cristalinos formados durante as fases de hidratação do cimento foram identificados por meio de análises de difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro de raios X miniFlex 600 (Rigaku, Brasil). O equipamento foi operado a 50 kV e 100 mA, com 1°/min e passo de 0,02, segundo Almeida et al. (2013).

As amostras foram imersas em álcool isopropílico e secas em estufa por 24 h com circulação de ar a 105°C para interromper o processo de hidratação. As amostras foram então moídas manualmente e peneiradas em peneira 325 (0,045 mm). Os resultados de DRX obtidos foram analisados usando o software HighScore Plus (PANalytical) e o sistema CIF (Crystallography Information File). A função pseudo-Voigt foi usada para o refinamento de Rietveld durante a análise de fase quantitativa, bem como o banco de dados ICDD PDF-4 plus (ICDD International Center for Diffraction Data).

2.2.7. *Análises de termogravimetria (TGA)*

As amostras foram preparadas com o mesmo procedimento usado para difração de raios X. A análise de TGA teve como objetivo avaliar os componentes formados durante a hidratação do cimento através dos diferentes regimes de cura. A análise foi realizada em um modelo TA Instruments SDT 600, com taxa de aquecimento de 10°C/min a 900°C e 40 mL/min de N₂.

Usando os resultados da TGA, foi determinado o progresso da reação de carbonatação em amostras de fibrocimento carbonatadas em comparação com amostras

não carbonatadas. O grau de carbonatação (GC) foi então calculado conforme descrito nos estudos de Huntzinger et al., (2009) e Matsushita, Aono e Shibata (2000), como mostrado nas Equações 8 e 9.

$$\%CD = \left(\frac{C - C_0}{C_{max} - C_0} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

$$\%C_{max} = 0.785(CaO - 0.56CaCO_3 - 0.7SO_3) + 1.09MgO + 0.71Na_2O + 0.468K_2O \quad (9)$$

Sendo que C representa a quantidade de CaCO₃ nas amostras carbonatadas, enquanto C₀ designa a quantidade de CaCO₃ na amostra que não foi submetida ao processo de carbonatação acelerada. C_{max} representa a quantidade teórica de carbonato de cálcio necessária para a reação de carbonatação, e a taxa de absorção de CO₂ durante a reação de carbonatação foi determinada usando uma faixa de temperatura entre 550 – 1000°C, de acordo com Rostami et al. (2012).

2.2.8. Avaliação microestrutural – Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A influência de cada regime de cura sobre a interação fibra-matriz das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um microscópio Hitachi modelo TM3000 foi utilizado para a avaliação com o auxílio de elétrons retroespalhados. As amostras para análise microestrutural foram preparadas e polidas conforme descrito por Urrea-Ceferino et al. (2017)

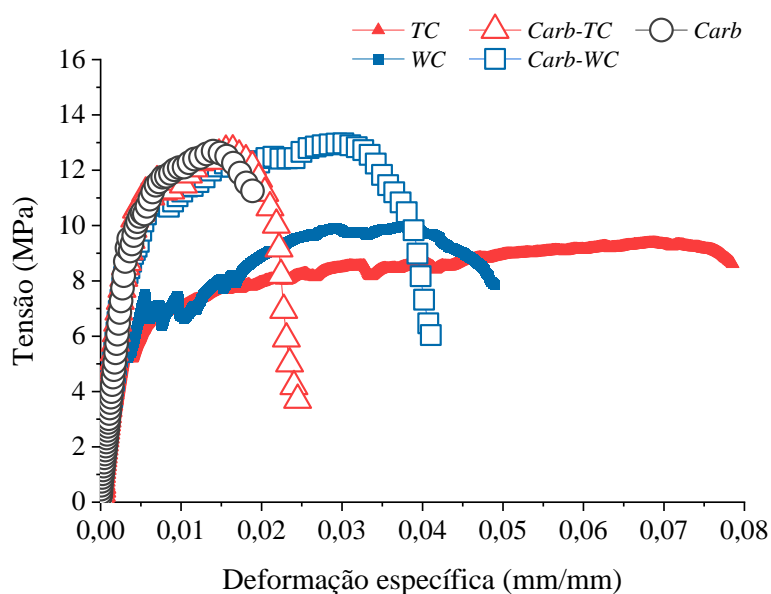
2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Características físico-mecânicas do fibrocimento

As curvas típicas de tensão e deformação específica dos fibrocimentos submetidos a diferentes regimes de cura e carbonatação são mostradas na Figura 8. As amostras

carbonatadas (CARB, CARB-TC e CARB-WC) alcançaram uma resistência média de 33% maior que a média de resistência apresentada pelo fibrocimento não submetido à carbonatação (TC e WC). As amostras carbonatadas também obtiveram uma redução média na energia específica de 50% em comparação com TC e WC. Tal comportamento pode ser explicado pelo efeito da carbonatação, que é responsável por formar CaCO_3 e aumentar a rigidez da matriz cimentícia (FILOMENO et al., 2020; URREA-CEFERINO et al., 2017). Durante a exposição do fibrocimento na câmara de carbonatação, o CO_2 disponível na atmosfera reagiu com o hidróxido de cálcio livre presente nos poros insaturados da matriz cimentícia. Essa reação química foi responsável pela formação de CaCO_3 que preenche os poros do material, densificando a interface fibra-matriz e aumentando a rigidez das amostras carbonatadas (URREA-CEFERINO et al., 2017).

Figura 8 - Curvas de tensão vs. deformação específica dos materiais de fibrocimento submetidos à diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.



Fonte: própria autoria.

Os fibrocimentos submetidos à cura térmica e úmida apresentaram semelhanças quanto ao desempenho (Figura 8) e não apresentaram diferença em relação às resistências mecânicas (Tabela 2). Esses resultados mostraram que a cura térmica (TC) aos 7 dias de idade obteve o mesmo comportamento da cura úmida (WC) aos 28 dias de idade. Adicionalmente, também foi possível identificar correlações no comportamento

mecânico apresentado pelas amostras carbonatadas. Não houve diferença estatística significativa nas propriedades físico-mecânicas entre os grupos carbonatados (CARB, CARB-TC e CARB-WC), conforme Tabela 2. A cura adicional realizada após a carbonatação acelerada e o tempo de cura não influenciaram significativamente a desempenho físico-mecânico do fibrocimento.

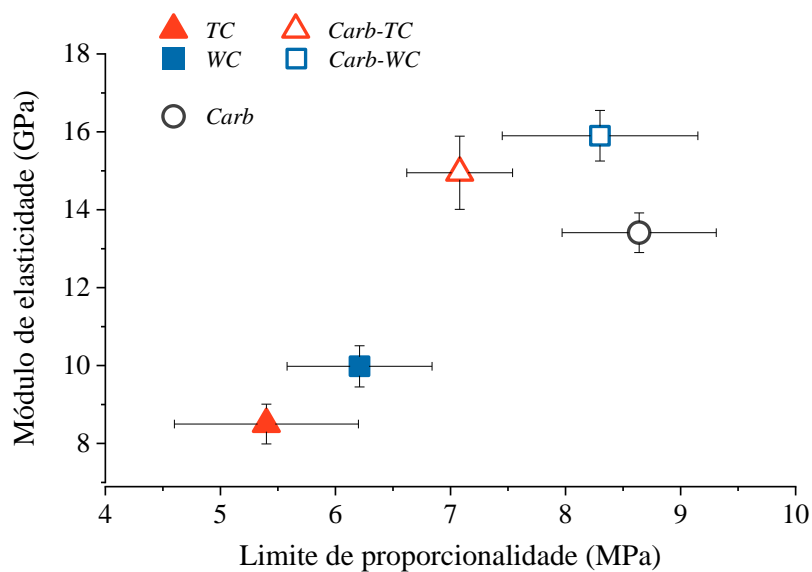
Tabela 2 - Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento com diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada (valores médios + desvio padrão).

Tratamento	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m²)	AA (%)	DA (g/cm³)	PA (%)
TC	9,59 ± 0,74a	5,40 ± 0,80a	8,50 ± 0,51a	2,05 ± 0,20a	21,08 ± 1,18a	1,56 ± 0,04a	32,77 ± 0,92a
WC	9,65 ± 0,55a	6,21 ± 0,63a	9,98 ± 0,53a	1,21 ± 0,14a	23,49 ± 0,51b	1,55 ± 0,01a	36,51 ± 0,47b
Carb	12,75 ± 0,52b	8,64 ± 0,67b	13,41 ± 0,51b	1,06 ± 0,45a	19,23 ± 0,46ac	1,66 ± 0,02b	31,82 ± 0,45a
Carb-TC	12,86 ± 0,49b	7,08 ± 0,46ab	14,95 ± 0,94bc	1,66 ± 0,54a	18,52 ± 0,38c	1,69 ± 0,02b	31,27 ± 0,35a
Carb-WC	12,90 ± 0,55b	8,30 ± 0,85b	15,90 ± 0,65c	1,52 ± 0,53a	18,97 ± 0,46c	1,68 ± 0,02b	31,87 ± 0,50a

Fonte: própria autoria.

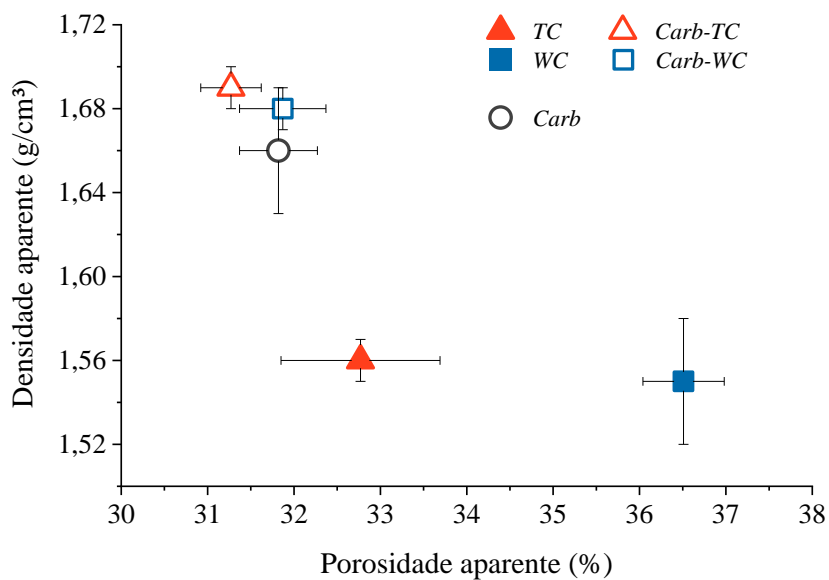
A Figura 9 mostra a correlação entre o módulo de elasticidade (MOE) e o limite de proporcionalidade (LOP). Tais propriedades estão relacionadas com a rigidez da matriz cimentícia. Uma média de MOE de 14,75 GPa foi observada no grupo de amostras carbonatadas, enquanto as não carbonatadas apresentaram MOE de 9,24 GPa. O mesmo comportamento foi observado nas propriedades de LOP. As amostras carbonatadas apresentaram ganho de rigidez antes da deformação específica de 0,01. Esses resultados explicam os maiores valores de MOE e maior linearidade no regime elástico por amostras carbonatadas. Esses materiais também apresentaram redução na porosidade aparente (PA) devido ao carbonato de cálcio formado nos poros. A formação deste componente é responsável por densificar o material (Figura 10), aumentando assim a adesão da fibra à matriz (FIORONI et al., 2022). A densidade aparente (DA) registrada para amostras carbonatadas foi 10% maior do que a DA observada em amostras não carbonatadas.

Figura 9 - Módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.



Fonte: própria autoria.

Figura 10 - Densidade aparente e porosidade aparente do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.



Fonte: própria autoria.

Com relação à influência da cura adicional nas amostras carbonatadas, não foi observada diferença estatística significativa no desempenho mecânico. Este efeito não ocorreu no desempenho dos materiais estudados por Rostami et al. (2012), que trabalhou com cura adicional em pastas de cimento carbonatadas. Esperava-se que as curas adicionais, ao aumentar a hidratação do material, potencialmente aumentassem a resistência mecânica das amostras carbonatadas. Este efeito não foi observado no desempenho do compósito de fibrocimento. Por outro lado, os fibrocimentos que não sofreram cura adicional (CARB) só foram ensaiados após 3 dias idade, obtendo-se valores significativos para as propriedades físico-mecânicas (Tabela 2). Esses resultados podem representar um ganho significativo para a indústria cimenteira em termos de tempo de produção. No entanto, uma análise mais aprofundada do assunto é necessária para entender o efeito da cura em materiais.

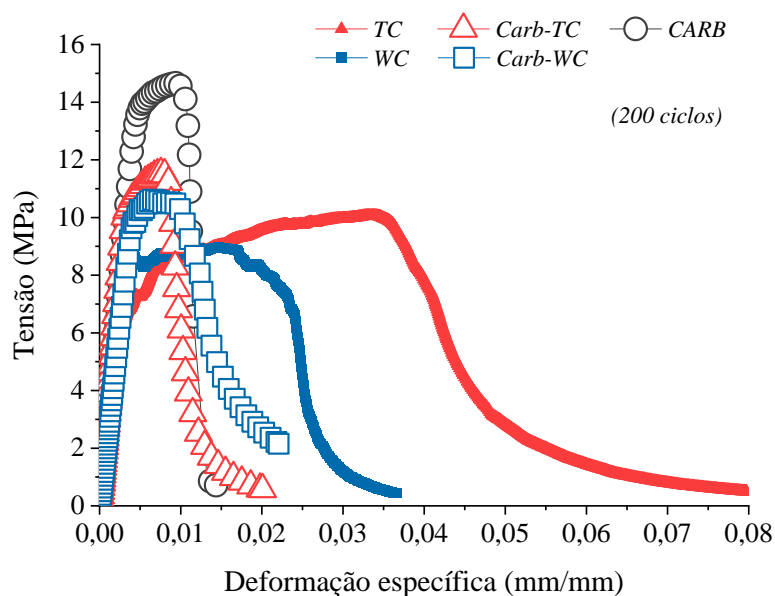
2.3.2. *Efeito do envelhecimento acelerado no fibrocimento*

Após os ciclos de envelhecimento acelerado, observou-se uma pequena diminuição na resistência mecânica e uma redução significativa na deformação específica no fibrocimento avaliado (Figura 11). A redução da energia específica para as amostras de referência (TC e WC) foi, em média, 46%, enquanto nas amostras carbonatadas (CARB, CARB-TC e CARB-WC) essa redução totalizou aproximadamente 42% quando comparadas às idades iniciais mostradas na Figura 8. Com relação às amostras carbonatadas, foi identificada uma redução média no MOR de 2 MPa para o CARB-TC e CARB-WC após ciclos de envelhecimento acelerado. Este efeito era esperado devido à influência do envelhecimento acelerado, que modificou as propriedades físico-mecânicas dos materiais durante os ciclos de imersão e secagem (TONOLI et al., 2010). Durante os ciclos de envelhecimento acelerado, a água é reintroduzida no material e reativa a dissolução de íons de fases menos estáveis como Ca(OH)_2 . Esses íons são transportados e sofrem uma nova reação química nos poros da matriz cimentícia, o que causa adensamento e aumento da dureza do material. No entanto, uma nova precipitação de Ca(OH)_2 pode prejudicar as propriedades de reforço das fibras vegetais (FILOMENO et al., 2020).

Por outro lado, o CARB apresentou um aumento de resistência de 4 MPa após os ciclos de envelhecimento acelerado, conforme Tabela 3. Isso pode ser explicado em

decorrência do potencial reidratação dos produtos que permaneceram livres após a carbonatação acelerada. Após o processo de carbonatação acelerada, o CARB-TC e o CARB-WC foram submetidos à cura térmica e úmida, permitindo que uma nova reidratação não ocorresse nos estágios de envelhecimento acelerado. Portanto, o processo de reidratação para CARB ocorreu durante as etapas envolvidas no envelhecimento acelerado, o que permitiu um aumento de resistência nessas condições. Como exemplo, um maior valor de LOP (12,69 MPa) e menor porosidade aparente (27%) também foram observados para CARB em comparação com outros tratamentos.

Figura 11 - Curvas de tensão vs. deformação específica dos materiais de fibrocimento submetidos à diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada, após 200 ciclos de envelhecimento.



Fonte: própria autoria.

Tabela 3 - Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento com diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada, e 200 ciclos de envelhecimento acelerado (valores médios + desvio padrão).

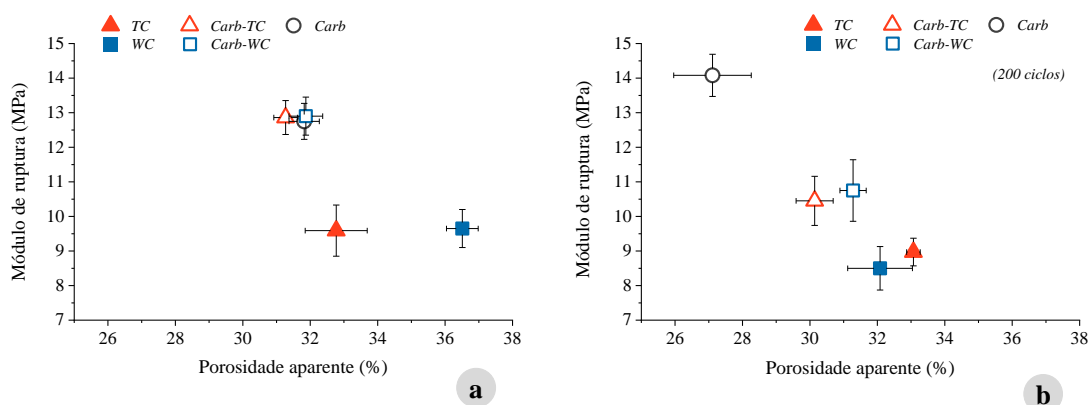
Tratamento	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)	AA (%)	DA (g/cm ³)	PA (%)
TC	8,97 ± 0,40a	5,69 ± 0,39a	10,05 ± 0,27a	3,08 ± 0,72a	21,69 ± 0,03a	1,52 ± 0,01a	33,07 ± 0,02a
WC	8,50 ± 0,63a	6,32 ± 0,94ad	9,75 ± 0,83a	1,20 ± 0,41b	20,68 ± 1,08ad	1,55 ± 0,03a	32,08 ± 0,96ac

Carb	14,08 ± 0,61b	12,69 ± 0,54b	14,81 ± 0,57b	0,72 ± 0,26b	16,23 ± 0,90b	1,67 ± 0,03b	27,11 ± 1,15b
Carb-TC	10,45 ± 0,71a	10,14 ± 0,81c	16,72 ± 0,83b	0,24 ± 0,17b	17,90 ± 0,47bc	1,68 ± 0,01b	30,14 ± 0,55c
Carb-WC	10,75 ± 0,89a	8,84 ± 0,50cd	14,28 ± 0,76b	0,73 ± 0,22b	18,87 ± 0,37cd	1,66 ± 0,01b	31,28 ± 0,39ac

Fonte: própria autoria.

A Figura 12 apresenta a correlação entre o módulo de ruptura (MOR) e a porosidade aparente (PA) tanto em idades precoces quanto após ciclos de envelhecimento acelerado. Observou-se que, devido aos efeitos da reidratação, após o envelhecimento acelerado, as amostras apresentaram redução do volume de poros e diminuição da resistência ao MOR. Uma exceção a essa tendência foi observada nas amostras CARB, que atingiram um MOR 60% maior do que nas amostras não submetidas à carbonatação (TC e WC), conforme mostrado na Figura 11. As propriedades de MOR e PA podem ser relacionadas, pois o volume de poros influencia o aparecimento de rachaduras ou fissuras. Este efeito pode ser atenuado após o processo de cura, principalmente após o uso de carbonatação acelerada.

Figura 12 - Módulo de ruptura e porosidade aparente: a) amostras sem envelhecimento acelerado; e b) amostras após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.



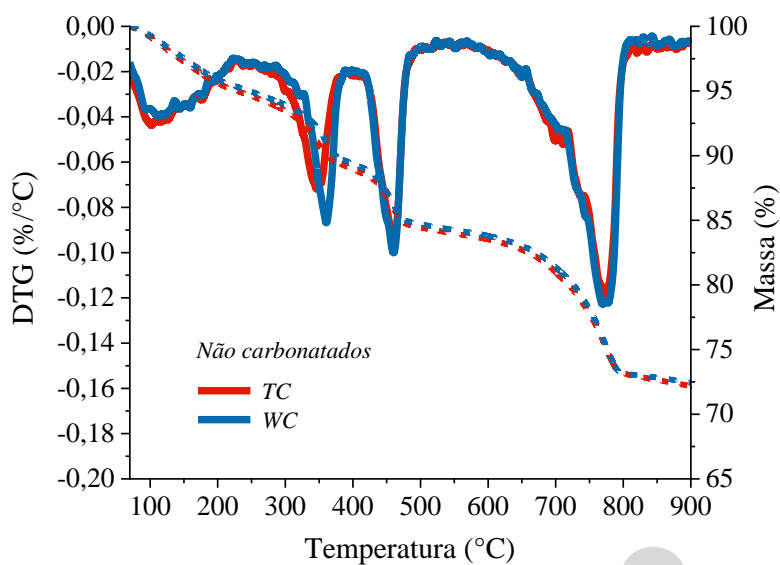
Fonte: própria autoria.

2.3.3. Análise do grau de carbonatação

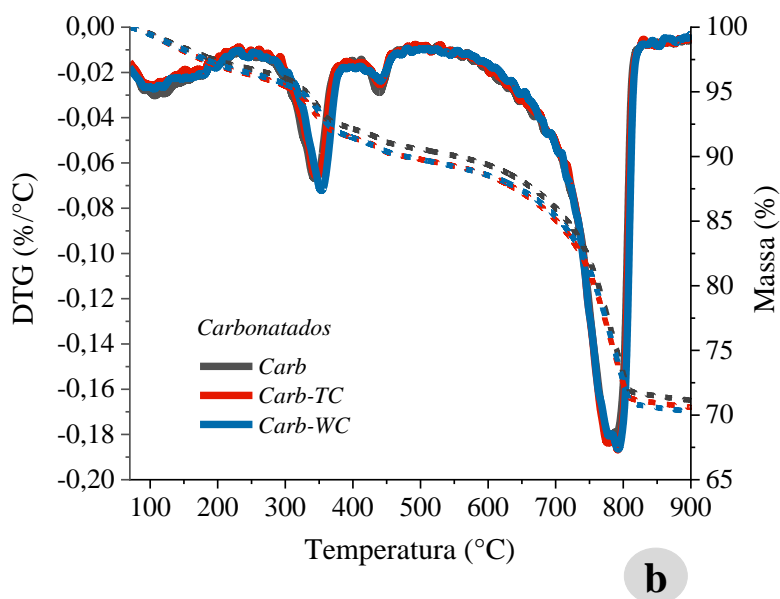
A Figura 13 apresenta as curvas TGA e derivada DTG para materiais que foram submetidos a diferentes condições de cura. Segundo a literatura, a perda de água presente nos materiais ocorre inicialmente a 100°C. A desidratação ocorre em diferentes estágios para o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) durante o intervalo entre 100°C e 300°C (FIORONI et al., 2022). A desidratação pode, portanto, ser observada nesta região em 5,71% nas condições de TC, 5,36% para WC, 4,02% para CARB, 3,44% para CARB-TC e 3,82% para CARB-WC. Segundo Santos et al. (2015b), há uma perda de massa na polpa celulósica usada como reforço no fibrocimento entre aproximadamente 300°C e 380°C.

A desidratação do Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio) e a descarbonatação do CaCO_3 (carbonato de cálcio) ocorrem entre 400-500°C e 650-850°C, respectivamente (FIORONI et al., 2020; ROSTAMI et al., 2012). TC e WC apresentaram maior grau de desidratação para Ca(OH)_2 quando comparados às amostras carbonatadas (Figura 13b). Esse comportamento pode ser previsto devido aos principais efeitos da reação de carbonatação, que é responsável pelo consumo de hidróxido de cálcio (ROSTAMI et al., 2012). Esses resultados explicam a redução nos teores de Ca(OH)_2 e o aumento de CaCO_3 apresentados no fibrocimento carbonatado.

Figura 13 - Curvas de TGA e DTG das amostras de fibrocimento submetidos a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada: a) não carbonatadas; b) carbonatadas e carbonatadas com cura adicional.



a



Fonte: própria autoria.

A Tabela 4 apresenta os valores do grau de carbonatação para avaliar a evolução da reação de carbonatação nas amostras de fibrocimento submetidas a diferentes regimes de cura. A cura adicional resultou em um maior grau médio de carbonatação (23,80%), pois oferece maior hidratação nos materiais ao longo do tempo. O maior tempo de cura das condições CARB-TC e CARB-WC permitiu que os íons Ca^{2+} sofressem um maior número de reações para formar CaCO_3 . Em contrapartida, esse mesmo efeito não ocorreu para o CARB, que teve um tempo de cura reduzido antes dos testes de caracterização e desempenho. Este é teoricamente um efeito fundamental, pois a cura adicional consome hidróxido de cálcio livre na matriz cimentícia, preenchendo os vazios no fibrocimento por meio da formação de CaCO_3 e aumentando o desempenho físico-mecânico da matriz. No entanto, a cura adicional requer maior tempo para o processo de hidratação e não resultou em ganhos significativos para o fibrocimento em termos de desempenho físico-mecânico, como pode ser observado nas propriedades do CARB (Tabela 2).

Tabela 4 - Grau de carbonatação (GC) do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.

(%)	<i>Tratamentos</i>		
	<i>Carb</i>	<i>Carb-TC</i>	<i>Carb-WC</i>
<i>GC</i>	18,85	23,50	24,10

Fonte: própria autoria.

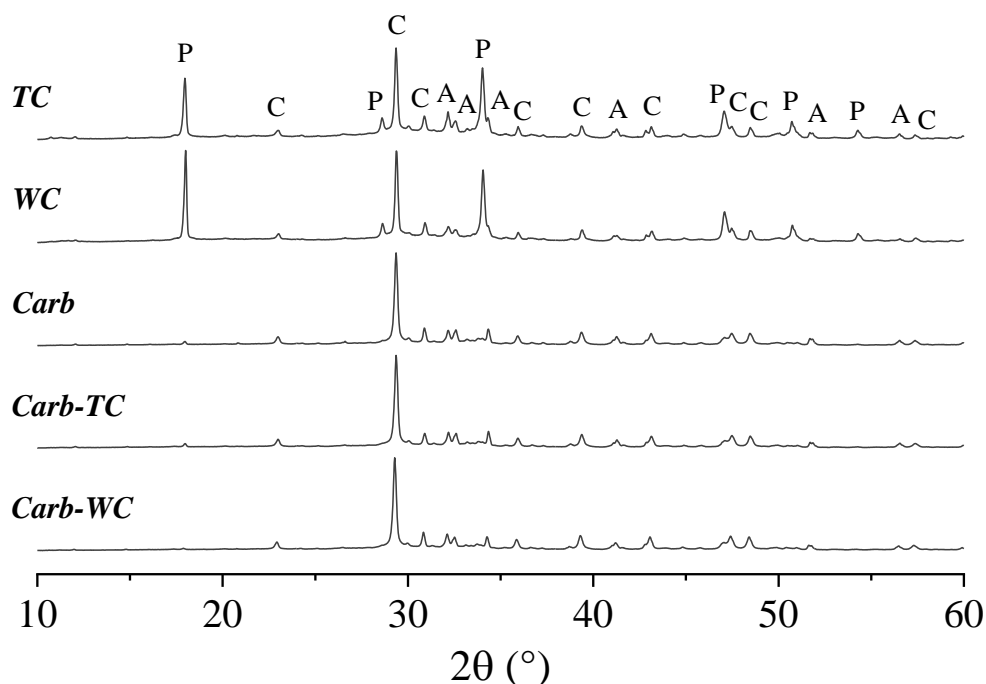
2.3.4. Análise mineralógica e quantificação dos picos cristalinos

Os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) são apresentados na Figura 14. A análise permitiu identificar as principais fases cristalinas, incluindo portlandita (P) associada ao hidróxido de cálcio, calcita (C) para o carbonato de cálcio e alita (A) ligado às fases de hidratação do cimento Portland.

A distribuição geral dos picos de portlandita e calcita sugere que a reação de carbonatação influenciou na diminuição da intensidade dos picos de difração relacionados à fase portlandita nas amostras carbonatadas (CARB, CARB-TC e CARB-WC). Observou-se uma diminuição na intensidade dos picos relacionados à portlandita (18° e $34^\circ 2\theta$), representando uma redução média de 64% após o processo de carbonatação (Tabela 5).

Figura 14 - DRX das amostras submetidas a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.

Identificação e distribuição dos picos de portlandita (P), calcita (C) e alita (A).



Fonte: própria autoria.

Tabela 5 - Fases identificadas por difração de raios X e refinamento Rietveld do fibrocimento submetido a diferentes regimes de cura e carbonatação acelerada.

Fases (%)	Tratamentos				
	TC	WC	Carb	Carb-TC	Carb-WC
Portlandita (P)	23,80	24,50	12,60	6,50	7,30
Calcita (C)	17,10	16,10	31,80	62,30	63,40
Alita (A)	59,00	59,30	55,60	31,20	29,40

Fonte: própria autoria.

Para os tratamentos envolvendo cura adicional (CARB-TC e CARB-WC), observou-se um aumento médio de 46% na formação de calcita em relação às referências (TC e WC). Em relação à condição CARB, o aumento médio da calcita foi de 31% para as amostras com cura adicional (CARB-TC e CARB-WC). No entanto, as amostras curadas com excesso de água (CARB-WC) apresentaram um aumento da fase portlandita em relação ao CARB-TC. Esses resultados podem estar associados ao aumento da

disponibilidade de moléculas de água, que reagem com os cristais de alita e formam novas fases associadas aos produtos de hidratação do cimento Portland. Além de consolidar os resultados termogravimétricos, esses resultados sugerem que os processos de cura adicionais permitiram que as reações de carbonatação continuassem nos materiais durante a cura (BERTOS et al., 2004). Essas curas aumentaram a hidratação dos materiais carbonatados, influenciando a formação de calcita ao longo do tempo. No entanto, esse comportamento não proporcionou ganhos significativos em relação às amostras carbonatadas em termos de propriedades físico-mecânicas (Tabela 2).

Fases de alita também foram identificadas em todas as amostras submetidas às diferentes condições de cura, conforme Tabela 5. A alita é o principal constituinte do clínquer, responsável pelos aspectos mecânicos observados no fibrocimento. Isso explica a quantidade de alita apresentada em TC, WC e CARB, que não passaram por um único processo de cura e, portanto, mantiveram parte das fases iniciais da alita.

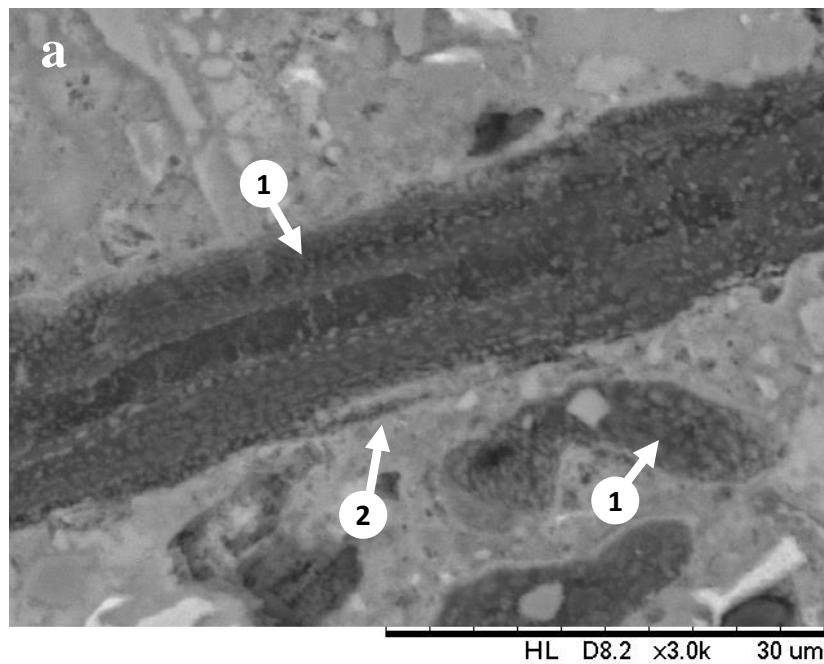
2.3.5. *Análises microestruturais*

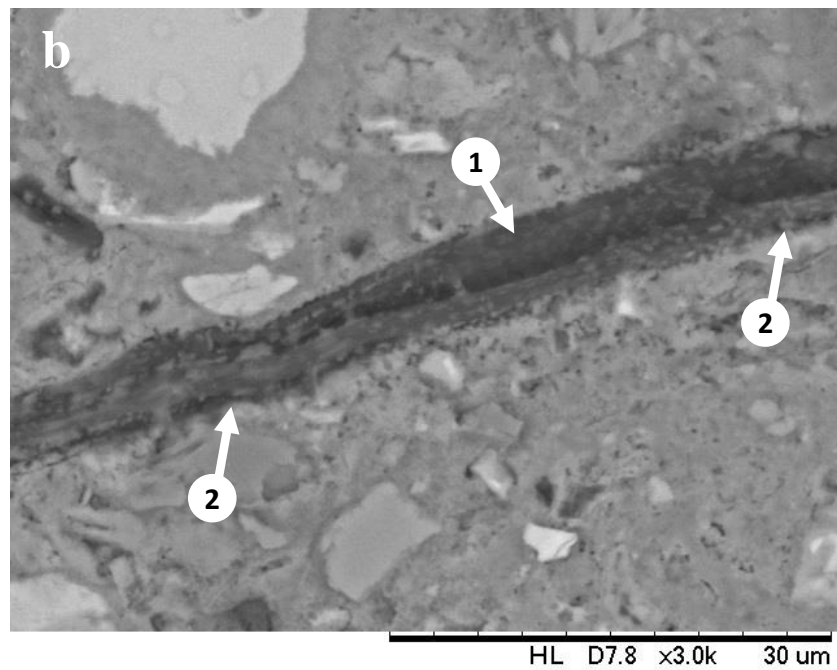
As Figuras 15 e 16 apresentam micrografias das superfícies polidas em amostras de fibrocimento. É possível identificar a distribuição das fibras vegetais ao longo da matriz cimentícia e suas respectivas interfaces através da zona de transição fibra-matriz. A deposição dos componentes do hidróxido de cálcio nas fibras vegetais em TC e WC pode ser observada na Figura 15 e é representada por pequenos pontos esbranquiçados. A Figura 16 apresenta como esses componentes foram consumidos pela reação entre CO_2 e hidróxido de cálcio após o efeito da carbonatação, o que também foi identificado no trabalho de Filomeno et al. (2020). Esse efeito pode mitigar a degradação das fibras vegetais pelo consumo de hidróxido de cálcio, que possui um pH alto (~ 13). Teoricamente, a absorção do hidróxido de cálcio pelas fibras vegetais por muito tempo resulta na sua mineralização. Além disso, as propriedades físico-mecânicas dessas fibras ficam comprometidas devido à mineralização de sua estrutura morfológica (FIORONI et al., 2022; URREA-CEFERO et al., 2017). Esse efeito não foi observado no CARB, que manteve o desempenho do fibrocimento mesmo após ciclos de envelhecimento acelerado.

Conforme discutido em outros trabalhos científicos, o processo de carbonatação ocorre nos poros insaturados da matriz cimentícia, aos quais é alocado o hidróxido de

cálcio livre (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2000). Uma dessas áreas é a zona de transição, que se localiza entre as fibras vegetais e a matriz cimentícia. Um ponto importante, neste caso, é que a carbonatação acelerada pode minimizar a região da zona de transição em CARB, CARB-TC e CARB-WC, como mostrado na Figura 16. A formação de carbonato de cálcio, que é responsável por preencher os poros e densificar a matriz cimentícia, resultou em maior aderência da fibra vegetal à matriz (Figura 16). A formação de carbonato de cálcio pode explicar os maiores valores de rigidez observados nas amostras carbonatadas em comparação aos materiais não submetidos à carbonatação.

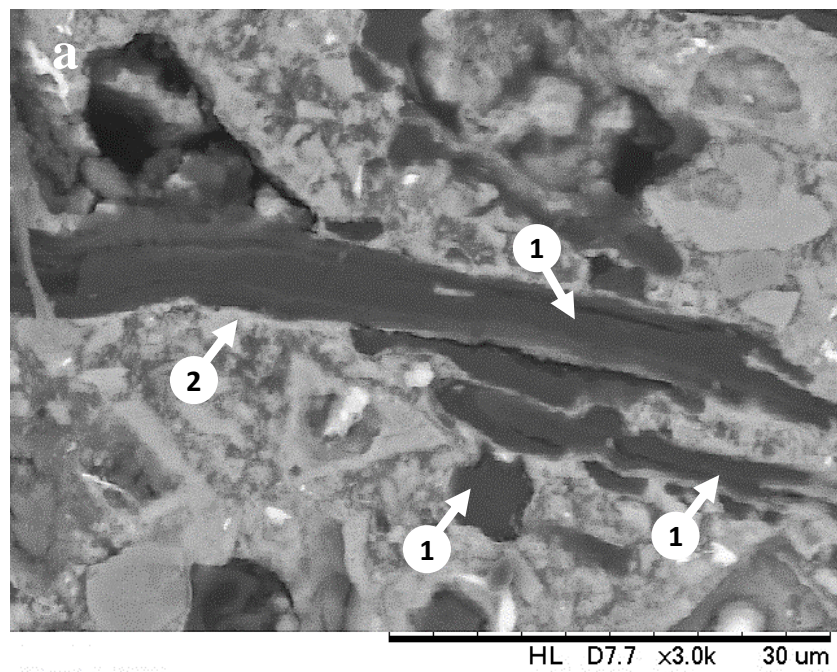
Figura 15 - Micrografias das amostras não carbonatadas submetidas a diferentes condições de cura: a) cura térmica (TC); e b) cura úmida (WC). Seta 1: mineralização das fibras com produtos da hidratação do cimento Portland na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Seta 2: interação entre fibras e matriz cimentícia.

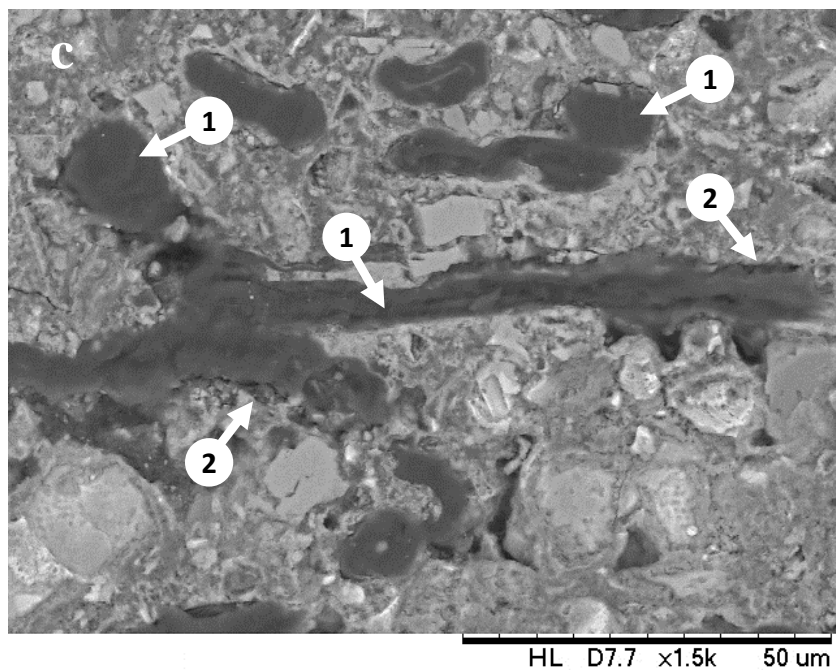
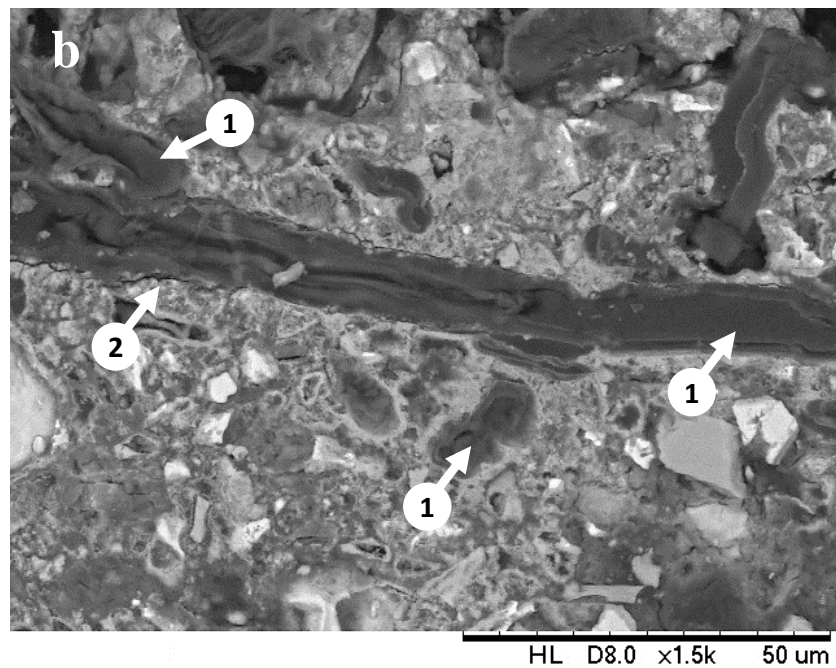




Fonte: própria autoria.

Figura 16 - Micrografias das amostras carbonatadas: a) carbonatadas (CARB); b) carbonatação e cura térmica (CARB-TC); e c) carbonatação e cura úmida (CARB-WC). Seta 1: fibras vegetais sem os produtos da hidratação do cimento Portland. Seta 2: interação entre fibras e matriz cimentícia.





Fonte: própria autoria.

Para a cura adicional, as micrografias apresentaram fibras vegetais desprovidas de componentes de hidróxido de cálcio (pontos esbranquiçados). A adição de cura térmica e úmida após o processo de carbonatação proporcionou um perfil de matriz cimentícia mais compactada, o que corrobora com os resultados de densidade aparente apresentados na Tabela 2. No entanto, esses perfis apresentaram uma zona de transição menos adensada quando comparados ao CARB (Figura 16a), embora não diferiram estatisticamente em

termos de resultados físico-mecânicos. Bertos et al. (2004) também explicam que, devido às tensões térmicas e à formação de carbonato de cálcio durante a reação de carbonatação, algumas microfissuras podem resultar de uma expansão no volume de materiais carbonatados. Este fenômeno, no entanto, não influenciou significativamente o desempenho mecânico das amostras.

2.4. Conclusão

Este estudo mostrou como o processo de cura pode influenciar as propriedades obtidas dos materiais cimentícios. A cura térmica (7 dias) e a cura úmida (28 dias) como cura convencional, não apresentaram diferenças estatísticas significativas com os desempenhos físico-mecânicos e microestruturais do fibrocimento. Isso mostra o potencial de obtenção de materiais em menos tempo usando a cura térmica.

As amostras carbonatadas atingiram resistência 33% superior aos materiais não carbonatados. Houve também um aumento de 8% na densidade aparente após a carbonatação, o que justifica os resultados mecânicos pela obtenção de materiais menos suscetíveis a trincas e fissuras. Os materiais carbonatados avaliados apenas aos 3 dias de idade não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos com curas adicionais após a carbonatação (7 dias e 28 dias). Os resultados de DRX e TGA mostraram maiores níveis de hidratação e carbonatação para materiais com cura adicional após a carbonatação. No entanto, esses valores não influenciaram os resultados mecânicos e microestruturais. Os materiais carbonatados avaliados aos 3 dias de idade também apresentaram ganho de resistência de 10% após os ciclos de envelhecimento acelerado.

A escolha de curas específicas nas etapas de produção do fibrocimento pode favorecer a obtenção de materiais cimentícios em menor tempo, mantendo ou até melhorando suas propriedades físico-mecânicas. Além disso, a carbonatação acelerada favorece o uso de materiais lignocelulósicos como reforço, adquirindo matrizes de cimento menos alcalinas e preservando as fibras do ataque alcalino.

CAPÍTULO 3

Avaliação do processo de carbonatação acelerada em compósitos de fibrocimento reforçados com diferentes teores de fibras vegetais

Resumo

O processo de difusão do CO₂ durante a carbonatação acelerada no fibrocimento ocorre por meio de uma cinética complexa, que demanda o controle de inúmeros parâmetros para atingir o máximo de sua eficiência. A quantidade de água envolvida no processo, os constituintes da matriz cimentícia e a microestrutura que compõe o material, são de grande importância para o desenvolvimento da reação. O presente estudo avaliou a carbonatação acelerada em materiais de fibrocimento produzidos com diferentes teores de polpas celulósicas, a fim de averiguar a influência dessas polpas no processo de carbonatação. Para o desenvolvimento do trabalho foram produzidas inicialmente placas planas de fibrocimento pelo método de sucção e prensagem. As placas foram confeccionadas com diferentes concentrações de polpas celulósicas sob a massa dos aglomerantes: 5%, 8%, 10%, 12% e 15%. Posteriormente, foi efetuado o processo de carbonatação em autoclave laboratorial durante 24 h, com saturação de CO₂ e umidade das amostras de aproximadamente 70%. O fibrocimento foi cortado em corpos de prova e avaliado por ensaios físico-mecânicos, termogravimetria (TGA), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), estabilidade dimensional e cálculo do grau de carbonatação em função do teor de água livre presente no material. Os resultados mostraram que as amostras carbonatadas com 8% de polpa alcançaram maior desempenho mecânico (17 MPa) e estabilidade dimensional, justificados por maior densificação da matriz cimentícia e grau de carbonatação de 54%. No entanto, a carbonatação acelerada reduziu a capacidade de deformação do fibrocimento, proporcionando maior rigidez ao material. As amostras carbonatadas com 15% de polpa apresentaram ganho de resistência mecânica de 80% após a carbonatação acelerada, e mantiveram a capacidade de deformação preservada. Os resultados ainda mostraram que as polpas celulósicas podem ser reconhecidas como reservatórios de água durante o processo de carbonatação, o que potencializa o desenvolvimento da reação. Além disso, observou-se que a estrutura de poros da matriz cimentícia é um fator crucial

para a difusão do CO₂ nos poros da matriz cimentícia e formação do carbonato de cálcio no fibrocimento.

Palavras-chave: polpas celulósicas; grau de carbonatação; fibrocimento; porosidade; difusão.

3.1. Introdução

Os materiais de fibrocimento, tais como telhas e placas planas, tem ocupado nos últimos anos USD 13,4 bilhões no mercado global. Por estarem associados a utilização de recursos renováveis, não renováveis e energia, os materiais de fibrocimento motivam a indústria de construção civil ao desenvolvimento de tecnologias alternativas (FIORONI et al., 2020; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; WEI; MEYER, 2016). A justificativa deve-se ao fato de que o fibrocimento possui um potencial significativo de utilização nos países em desenvolvimento, onde não existem muitos recursos financeiros para altos investimentos (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; SOLTAN et al., 2017).

O que caracteriza os materiais de fibrocimento é a utilização de fibras de reforço, que proporcionam maior resistência à deformação, melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas desses materiais (PAKRAVAN; JAMSHIDI; LATIFI, 2012; TIAN; ZHANG, 2016). Predominantemente, essas fibras são classificadas entre vegetais e sintéticas, e são utilizadas como alternativa às fibras de amianto (BALLESTEROS et al., 2019; FIORONI et al., 2020). Segundo Jarabo et al. (2012a), existe um apelo social, econômico e ambiental para o uso das fibras vegetais decorrente a sua alta disponibilidade, baixa densidade e biodegradabilidade.

No entanto, existem desafios a serem superados quanto à utilização dessas fibras no fibrocimento, tais como a degradação alcalina e a incompatibilidade fibra-matriz (SANTOS et al., 2015a). As questões de incompatibilidade ocorrem devido à característica hidrofílica das fibras que comprometem a região de zona de transição do fibrocimento (WEI; MA; THOMAS, 2016; WEI; MEYER, 2015). Esse efeito torna a região fibra-matriz propícia para o início de trincas e fissuras no material. O caráter hidrofílico das fibras vegetais influencia também nos problemas de degradação alcalina (WEI, 2018). Para mitigar esse efeito, diversos estudos de tratamentos químicos e

térmicos das fibras vegetais, e de modificação da matriz cimentícia vem sendo desenvolvidos (SANTOS et al., 2015a).

A carbonatação acelerada, é uma técnica que pode ser utilizada nas fases de cura do fibrocimento como uma alternativa para mitigar os problemas de degradação alcalina e incompatibilidade fibra-matriz (FIORONI et al., 2020; TONOLI et al., 2019). Com a redução dos íons de hidróxido de cálcio pela carbonatação, as fibras vegetais não sofrem com a degradação alcalina e, a partir da densificação da matriz cimentícia, a incompatibilidade fibra-matriz é melhorada. Adicionalmente, a utilização da carbonatação acelerada pode melhorar significativamente a resistência mecânica do fibrocimento (FILOMENO et al., 2020), densificar a matriz cimentícia (FIORONI et al., 2020; TONOLI et al., 2019), melhorar a estabilidade dimensional, aumentar a durabilidade do material (URREA-CEFERINO et al., 2017), e reduzir a porosidade e permeabilidade capilar, o que é muito importante para aplicação do fibrocimento em estruturas de vedação.

Segundo Zhan, Poon e Shi (2016), a carbonatação acelerada pode ser utilizada como alternativa aos métodos de cura tradicionalmente utilizados. Shao e Morshed (2015) ainda completam que a carbonatação acelerada pode reduzir significativamente o tempo de hidratação e ganho de resistência dos materiais cimentícios. Como recomendação, os autores Almeida et al. (2013) e Pizzol et al., (2014) recomendam o uso da carbonatação acelerada nas fases iniciais do fibrocimento, por se tratar da fase de maior obtenção dos produtos de hidratação do cimento e para que não haja tempo hábil da alcalinidade da matriz comprometer a estrutura das fibras vegetais.

Diferente da carbonatação natural, a carbonatação acelerada ocorre em ambiente controlado a fim de acelerar e potencializar o processo nos materiais cimentícios. Dentre os principais parâmetros que influenciam a carbonatação acelerada estão: a pressão, temperatura, concentração de água (umidade relativa), concentração de CO₂ e porosidade/permeabilidade do material a ser carbonatado (JANG et al., 2016). Considerando que a carbonatação ocorre no material predominantemente de fora para dentro, os autores (Zhang e Shao (2016) recomendam o uso de pressões elevadas para garantir a efetividade do processo antes que a maior parte dos poros sejam carbonatados e fechados. Wang et al. (2017b) relatam que a carbonatação pode ser potencializada em temperaturas de até 60°C, tendo em vista que isso pode favorecer o CO₂ dissolvido em água, potencializando a reação. Filomeno et al. (2020) estipulam a concentração ideal de água para a carbonatação entre 60-70%, principalmente pela obstrução dos poros do

material com concentrações de água elevadas, e não ocorrência da reação em poros totalmente secos. Em relação à porosidade, tem-se uma característica favorável para a carbonatação. Uma baixa porosidade indica uma baixa permeabilidade do material, o qual dificulta a difusão do CO₂ para reação de carbonatação (JANG et al., 2016). Dos fatores que afetam a porosidade do material estão as características físicas e químicas das matérias primas utilizadas e, no caso do fibrocimento, está também a concentração de fibras vegetais usadas na produção dos materiais. O tipo de fibra de reforço, suas características e compatibilidade com a matriz de cimento afetam a microestrutura do compósito, o qual podem influenciar nos mecanismos da reação de carbonatação (SOYDAN et al., 2018; WEI; MA; THOMAS, 2016; YU et al., 2017).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de carbonatação acelerada em materiais de fibrocimento reforçados com diferentes concentrações de polpas celulósicas (5%, 8%, 10%, 12% e 15%). O principal intuito dessa avaliação foi o de investigar os efeitos da polpa celulósica no desenvolvimento da reação de carbonatação, sob os aspectos químicos, mineralógicos, microestruturais e de desempenho físico-mecânico do fibrocimento.

3.2. Metodologia

3.2.1. Produção do fibrocimento

A produção das placas planas de fibrocimento foi realizada com a utilização do cimento Portland CP V – ARI, calcário dolomítico e polpa kraft branqueada de eucalipto. A composição química e características das matérias primas encontram-se no ponto 2.2.1 do Capítulo 2 desta tese.

A formulação das placas de fibrocimento foi adotada conforme estudos anteriores de Tonoli et al. (2010) e Correia et al. (2018). No entanto, foram utilizadas cinco formulações diferentes, variando a concentração de polpa branqueada sob a massa do cimento e calcário em 5, 8, 10, 12 e 15% (em massa seca %). A densidade específica do cimento Portland CP V – ARI, calcário e polpa foi de 3,09 g/cm³, 2,79 g/cm³ e 1,55 g/cm³ respectivamente. O detalhamento da formulação encontra-se na Tabela 6. O principal objetivo da variação das polpas branqueadas na formulação do fibrocimento foi o de avaliar a influência da concentração dessas polpas na difusão do CO₂ e na reação de

carbonatação, sob aspectos físicos, mecânicos, mineralógicos e microestruturais do material.

Tabela 6 - Formulação das placas planas de fibrocimento, com diferentes concentrações de polpa celulósica de eucalipto (% massa seca).

	Cimento CP V – ARI	Calcário	Polpa branqueada de eucalipto
I	81,49	13,51	5,00
II	78,92	13,08	8,00
III	77,20	12,80	10,00
IV	75,48	12,52	12,00
V	72,91	12,09	15,00

Fonte: própria autoria.

As placas planas de fibrocimento foram confeccionadas com dimensões de 200 mm x 200 mm x 5 mm, pelo método de sucção e prensagem, conforme os trabalhos prévios de Savastano, Warden e Coutts (2000), adaptações de Urrea-Ceferino et al. (2017), e conforme detalhado no ponto 2.2.2 do Capítulo 2.

Após a compactação final, as placas foram conservadas em ambiente saturado como cura inicial, e vedadas em sacos plásticos durante 2 dias.

3.2.2. Procedimento de cura e carbonatação acelerada

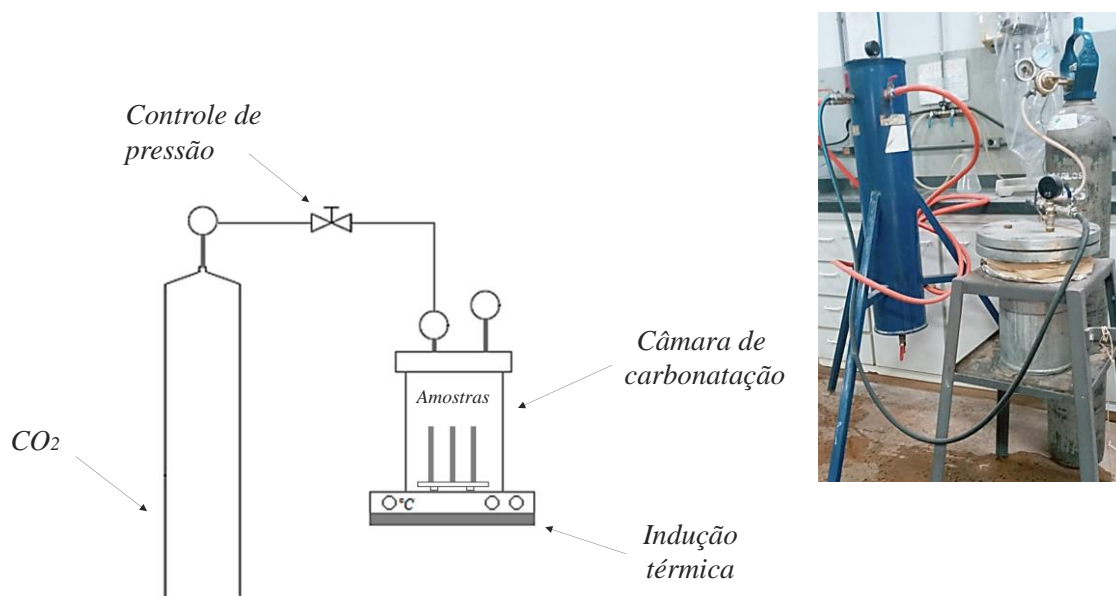
Posterior a cura inicial de 2 dias, as placas planas de fibrocimento passaram pelo processo de carbonatação acelerada. Esse procedimento foi realizado em autoclave laboratorial de volume 11381,42 cm³, com saturação de CO₂ (~100%), pressão de 5 bar e temperatura de 60°C, conforme ilustra o esquema da Figura 17. As placas foram inseridas na autoclave sem as vedações plásticas, mantendo contato direto com o ambiente interno da câmara, e tempo de permanência no processo de 24 h.

Para efeito comparativo, foram produzidas placas planas de fibrocimento sem o processo de carbonatação acelerada. Assim, após os 2 dias de cura inicial, uma parte das placas foi levada ao processo de cura térmica, em uma câmara com circulação de água a 60°C. As placas permaneceram devidamente vedadas com os sacos plásticos, não

mantiveram contato direto com a água do sistema e a etapa teve duração de 5 dias (CORREIA et al., 2018; SANTOS et al., 2015b).

Em resumo, as placas planas de fibrocimento carbonatadas totalizaram 3 dias de cura antes dos ensaios posteriores, enquanto as placas sem carbonatação (referência) passaram por 7 dias de cura. Os tempos de cura e carbonatação foram baseados a partir dos resultados obtidos no Capítulo 2 desta tese.

Figura 17 - Esquema de carbonatação acelerada em autoclave laboratorial.



Fonte: própria autoria.

3.2.3. Caracterização físico-mecânica das amostras

As placas planas de fibrocimento foram cortadas em amostras de dimensões de 160 mm x 40 mm x 5 mm. Em seguida, foram imersas em água durante 24 h para padronização do ensaio e posterior caracterizações físico-mecânicas.

Os ensaios físicos foram realizados conforme o princípio de Arquimedes, segundo a norma ASTM – C 948 (1981), para obtenção das propriedades de densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA). Os ensaios mecânicos foram realizados com base nos estudos de Santos et al. (2015b), e foram determinadas as propriedades de módulo de

ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE).

3.2.4. *Retração por secagem*

Uma parte das amostras de fibrocimento foi utilizada para os ensaios de retração por secagem, conforme o procedimento adotado por Fioroni et al. (2020). O preparo das amostras procedeu inicialmente pela colagem de discos côncavos de aço inox ($d = 5$ mm) entre os lados de maiores distância das amostras de fibrocimento (160 mm). Foi utilizado um relógio comparador digital da marca Mitutoyo (Japão), com precisão de $1 \mu\text{m}$, para aferir a variação dimensional das amostras. A fim de padronizar o início do ensaio, as amostras permaneceram imersas em água durante 24 h.

A primeira medição foi realizada com as amostras saturadas, como ponto de referência do ensaio. Em seguida, as amostras foram alocadas em câmara climática ESPEC (EPL – 4H, USA), com 23°C de temperatura e 50% de umidade relativa. O comprimento da amostra foi aferido diariamente pelo comparador digital durante 13 dias, e o cálculo de retração por secagem foi realizado com base na Equação 10. Das particularidades da equação tem-se que R é a retração por secagem (mm/m), C_i é o comprimento inicial aferido com as amostras saturadas, e C_m é a medida diária da amostra durante a permanência na câmara climática.

$$R = \frac{C_i - C_m}{C_i} \quad (10)$$

3.2.5. *Análise mineralógica e química do fibrocimento*

As análises mineralógicas e químicas das amostras de fibrocimento foram realizadas por meio de difração de raios X (DRX), termogravimetria (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises de DRX e TGA, assim como o cálculo do grau de carbonatação, foram realizadas com base no mesmo procedimento abordado nos pontos 2.2.6 e 2.2.7 do Capítulo 2.

Quanto às análises de FTIR, os espectros foram coletados por um espectrômetro da marca PerkinElmer Precisely, Spectrum One (FT-IR Spectrometer), com faixa de 4000 – 550 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} (CHEN; GAO, 2019).

3.2.6. *Microestrutura do fibrocimento*

A microestrutura das amostras de fibrocimento foi realizada no equipamento Hitachi, modelo TM3000. As micrografias foram selecionadas a fim de avaliar as diferenças das amostras carbonatadas com diferentes concentrações de polpa de eucalipto, sob aspectos de interface fibra-matriz, porosidade e densificação da matriz cimentícia. O preparo das amostras ocorreu seguindo os estudos de Ballesteros et al. (2019) e Urrea-Ceferino et al. (2017)

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. *Desempenho físico-mecânico do fibrocimento*

A Figura 18 mostra os resultados de módulo de ruptura (MOR) e energia específica (EE) das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes concentrações de polpa branqueada de eucalipto. Os resultados mostraram que o aumento da concentração da polpa de eucalipto proporcionou uma redução gradativa nos valores de MOR das amostras sem carbonatação (referência). Ao mesmo tempo, observou-se um aumento médio de 2 kJ/m^2 dentre as condições avaliadas à medida que houve um aumento da concentração de polpa na produção das amostras. Tal comportamento era esperado decorrente à substituição parcial dos aglomerantes pelas polpas de eucalipto, que ocasionou a redução da resistência das amostras de fibrocimento ao MOR. No entanto, observa-se um ganho de 73% na EE das amostras reforçadas com 15% de polpa em comparação com as amostras com 5% de polpa. Além de proporcionar a obtenção de materiais mais leves, o aumento das polpas branqueadas de eucalipto possibilitou maior capacidade de deformação do fibrocimento conforme ilustrado pela Figura 19.

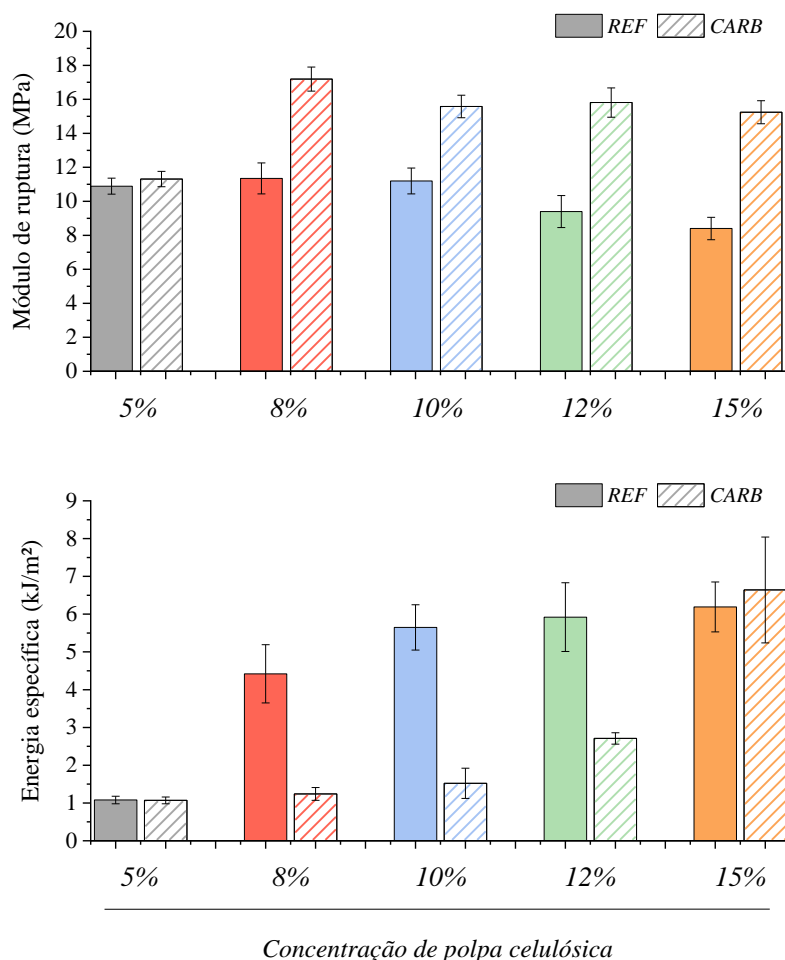
Em relação ao efeito da carbonatação acelerada sobre a variação da concentração de polpa celulósica no fibrocimento, observou-se que as propriedades de MOR de todas

as amostras melhoraram após a carbonatação. Esse mesmo efeito foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura (CHEN; GAO, 2019; FILOMENO et al., 2020). Após o processo de carbonatação acelerada, as amostras com 8% de polpa apresentaram maiores valores de MOR (17,19 MPa). Entretanto, o aumento da concentração de polpa influenciou no ganho de resistência do fibrocimento após a difusão do CO₂ na matriz cimentícia.

A diferença entre as amostras carbonatadas e não carbonatadas mostrou-se maior para as amostras com teores de polpa mais elevados. As amostras com 8% de polpa alcançaram um ganho de resistência no MOR de 51% após o processo de carbonatação, enquanto as amostras com 12% e 15% de polpa apresentaram um ganho de MOR de 68% e 80% após a carbonatação acelerada. A justificativa para tal efeito pode ser explicada pelo próprio aumento da concentração de polpa de eucalipto, que sugere uma maior porosidade no material, facilitando a difusão do CO₂ durante a carbonatação. Outra hipótese é a de que a polpa de eucalipto pode ter atuado como um reservatório de água, fornecendo maiores quantidades de água durante a carbonatação a fim de potencializar todo o processo.

A formação do carbonato de cálcio (CaCO₃) durante a carbonatação acelerada é responsável por preencher os poros do material, densificando a matriz cimentícia e, conseqüentemente, melhorando a interface fibra-matriz (JANG; LEE, 2016; SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2005). Apesar da carbonatação aumentar a resistência do fibrocimento, esse mesmo processo tende a comprometer a capacidade de deformação do material devido à uma maior adesão das fibras na matriz cimentícia. Isso pode explicar uma redução geral dos valores de EE após o processo de carbonatação das amostras com diferentes teores de polpa. As amostras com 8%, 10% e 12% obtiveram uma redução média de 65% na energia específica após a carbonatação, enquanto as amostras com 5% e 15% de polpa tiveram as propriedades de EE preservadas mesmo após a carbonatação.

Figura 18 - Módulo de ruptura e energia específica das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.

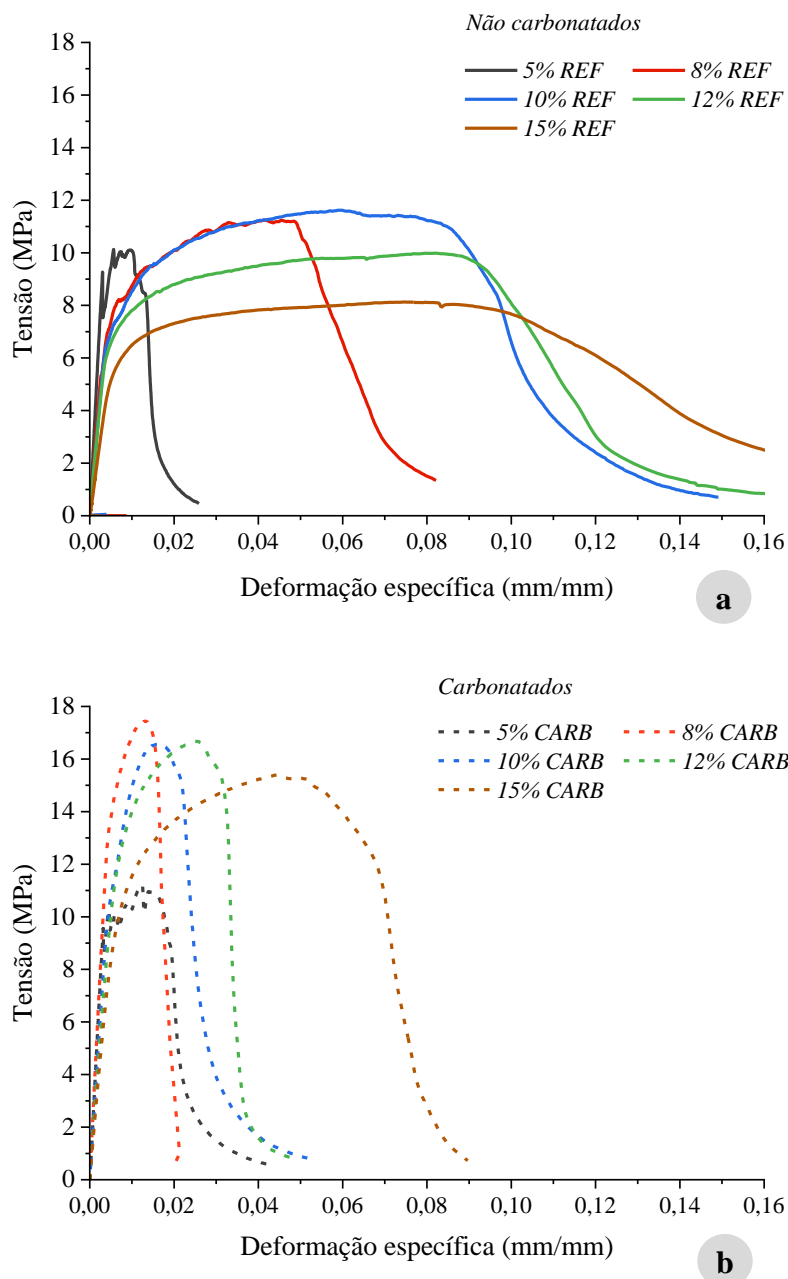


Fonte: própria autoria.

As curvas de tensão por deformação específica (Figura 19) mostram o comportamento das amostras de fibrocimento com diferentes concentrações de polpa de eucalipto sob o efeito da carbonatação acelerada. Assim como observado nos resultados de MOR e EE, o aumento da concentração de polpa de eucalipto tende a preservar a capacidade de deformação e reduzir a resistência do fibrocimento (Figura 19a). A maior concentração de polpa de eucalipto por unidade de área da amostra tende a favorecer a uma maior absorção de energia durante os ensaios mecânicos, e tem-se maior ação das polpas como material de reforço em esforços de flexão. Após o processo de carbonatação, observou-se uma redução na capacidade de deformação do fibrocimento devido ao enrijecimento da matriz cimentícia, conforme mostrado na Figura 19b. Essa redução na capacidade de deformação tende a ser menor à medida que ocorre o aumento na

concentração de polpa de eucalipto na composição do fibrocimento. Nota-se que a deformação foi reduzida aproximadamente pela metade de sua capacidade após o processo de carbonatação, ainda que tenha existido aumento significativo da resistência dessas amostras.

Figura 19 - Tensão e deformação específica das amostras de fibrocimento com diferentes teores de polpas celulósicas: a) amostras não carbonatadas; e b) amostras carbonatadas.

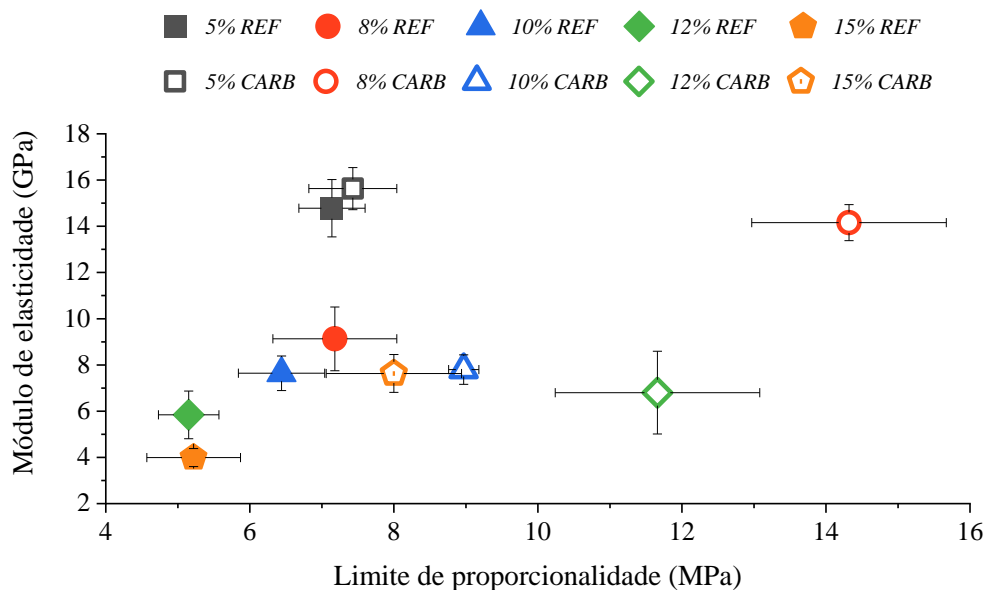


Fonte: própria autoria.

Diferente das amostras com maiores quantidades de polpa, as amostras com 5% de polpa apresentaram os menos valores de resistência e capacidade de deformação, mesmo após a carbonatação acelerada. Esses resultados podem ser explicados pela quantidade reduzida de polpa de eucalipto no fibrocimento, o qual obteve a formação de materiais com menores quantidades de poros. Assim como abordado na literatura, o volume de poros é um ponto crucial para que ocorra a carbonatação, principalmente por se tratar de uma via importante para difusão do CO₂ (JANG et al., 2016; URREA-CEFERRINO et al., 2017). Corroborando com essa justificativa, as amostras com 5% de polpa de eucalipto apresentaram os maiores valores de módulo de elasticidade (MOE) e densidade aparente (DA), conforme mostrado nas Figuras 20 e 21.

Os resultados mostram que a redução da capacidade de deformação das amostras após a carbonatação ocorre pelo enrijecimento da matriz cimentícia, com uma maior adesão da fibra na matriz cimentícia. Esse efeito proporciona a obtenção de materiais com maiores valores de densidade aparente e, conseqüentemente, menores valores de porosidade aparente (Figura 21). Em geral, nota-se que os maiores valores de MOE foram obtidos para as amostras com menores concentrações de polpa de eucalipto, que também alcançaram maiores valores de LOP. O limite de proporcionalidade pode ser identificado na região das curvas em que os materiais não apresentam mais linearidade, ou seja, trata-se do limite que a tensão aplicada sobre a amostra não é mais proporcional à deformação específica (Figura 19). Os maiores valores de MOE foram apresentados pelas amostras com 8% de polpa, que alcançaram um MOE de 14,16 GPa após a carbonatação. Isso possibilitou também que as amostras com 8% obtivessem maior resistência mecânica conforme mostrado pelas Figuras 18 e 19.

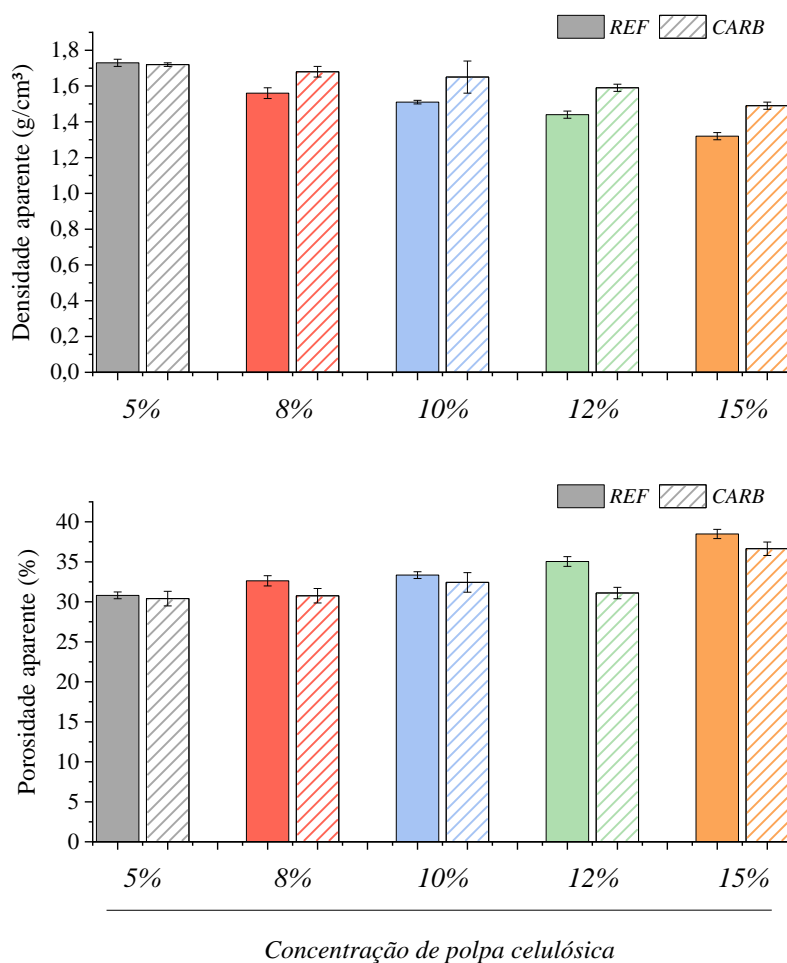
Figura 20 - Módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade dos fibrocimentos produzidos e carbonatados com diferentes teores de polpas celulósicas.



Fonte: própria autoria.

Assim como era esperado, as amostras com menores concentrações de polpa de eucalipto obtiveram maiores valores de densidade aparente e menores valores de porosidade aparente. Isso justifica a obtenção de melhores valores mecânicos principalmente para as amostras com 8% de polpa, que com menor volume de poros na matriz podem proporcionar menores chances do surgimento de trincas e fissuras no material. No entanto, no comparativo entre materiais carbonatados e não carbonatados, nota-se que o aumento da concentração de polpa no fibrocimento possibilitou a obtenção de maiores taxas de densidade aparente. As amostras com 8% de polpa tiveram um aumento de 7,7% na densidade aparente após a carbonatação, no comparativo com as amostras com 8% de polpa sem a carbonatação (referência). As amostras com 10%, 12% e 15% de polpa apresentaram um aumento na densidade aparente de 9,2%, 10,4% e 12,8%, respectivamente, após o processo de carbonatação (Figura 21). Novamente, esse efeito mostra a influência da concentração de polpa no processo de carbonatação e, conseqüentemente, nas propriedades físico-mecânicas alcançadas pelas amostras de fibrocimento.

Figura 21 - Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.



Fonte: própria autoria.

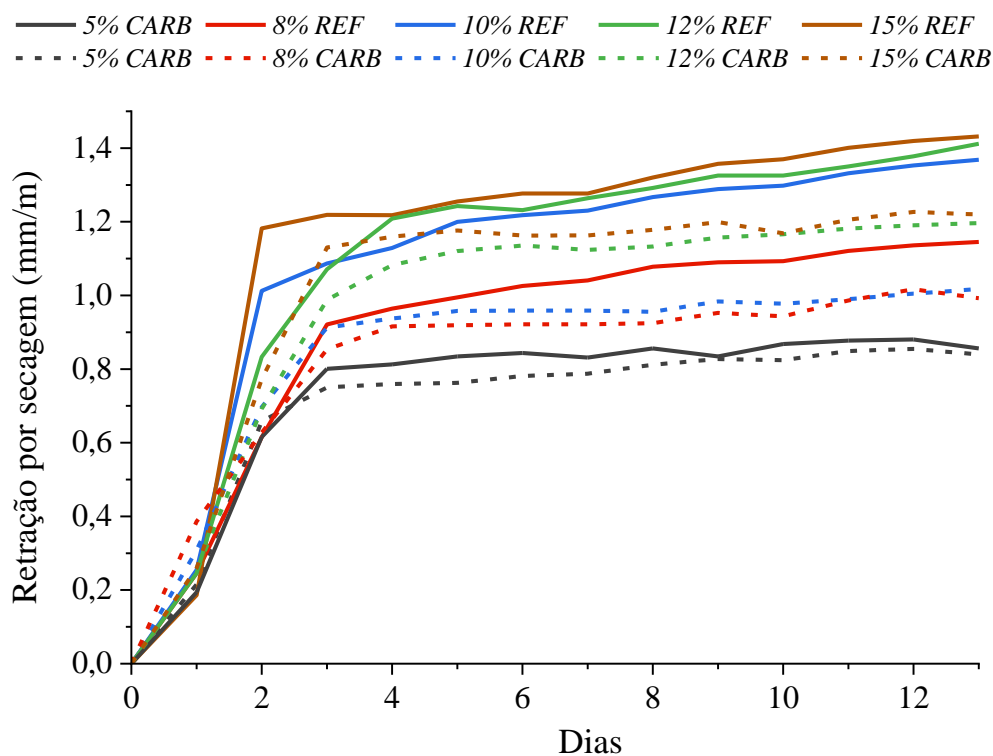
3.3.2. Retração por secagem do fibrocimento

A influência da concentração de polpa nas amostras de fibrocimento carbonatadas e não carbonatadas, sob aspectos de estabilidade dimensional, é mostrada na Figura 22. No caso, à medida que se tem um aumento na concentração de polpa por área do fibrocimento, maior será a variação na estabilidade dimensional do material. Isso era esperado em vista a maior porosidade apresentada pelas amostras com maiores concentrações de polpa (Figura 21), e maior capacidade de absorção de água por essas polpas. Materiais com maiores concentrações de polpas vegetais tendem a absorver maiores quantidades de água, o que faz com que o material de reforço possa inchar no

fibrocimento. Quando ocorre o processo de secagem do material, esses materiais de reforço passam por uma retração rápida, o que pode promover o aparecimento de trincas e fissuras. Essa mesma relação da porosidade com os efeitos da retração por secagem pode ser evidenciada no trabalho de Fioroni et al. (2020).

O processo de carbonatação, de modo geral, minimizou a capacidade de retração por secagem das amostras de fibrocimento com diferentes concentrações de polpa de eucalipto. As amostras carbonatadas com menores concentração de polpa apresentaram menor variação dimensional, ao passo que as amostras carbonatadas com maiores concentrações de polpa resultaram em uma maior variação dimensional. No entanto, assim como observado nos resultados físico-mecânicos, as amostras com maiores concentrações de polpa apresentaram maior diminuição na retração por secagem após a carbonatação, no comparativo de amostras carbonatadas e não carbonatadas. A vantagem na obtenção de amostras de fibrocimento com maiores valores de estabilidade dimensional é o fato de se produzir materiais com menor susceptibilidade a danos futuros que podem ocorrer por retração.

Figura 22 - Curvas de retração por secagem em função do tempo (dias) das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.



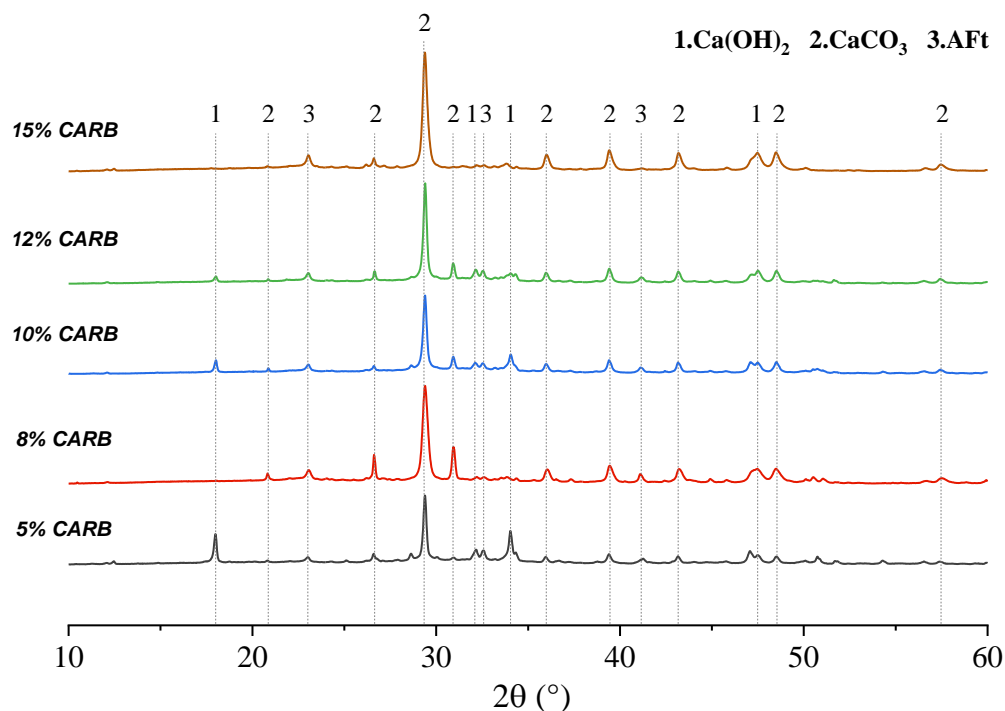
Fonte: própria autoria.

3.3.3. Avaliação mineralógica e química do fibrocimento

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras carbonatadas com diferentes concentrações de polpa de eucalipto. Os principais componentes encontrados pela análise de difração de raios X (DRX) após a carbonatação acelerada foram: Ca(OH)_2 para portlandita, CaCO_3 para calcita e AFt para a etringita. Em geral, pode-se observar maior intensidade dos picos de calcita para as amostras carbonatadas com 8%, 10%, 12% e 15% de polpa, o qual aponta novamente uma influência da concentração de polpa no processo de carbonatação. No entanto, a condição que apresentou maiores intensidades de calcita e, conseqüentemente, menores intensidades de portlandita foi para as amostras com 8% de polpa, seguida pelas amostras com 15% de polpa. Uma possível explicação para isso pode estar nas condições oferecidas pelas amostras com 8% de polpa durante a carbonatação: estruturação de poros para difusão facilitada do CO_2 , e disponibilidade do Ca(OH)_2 para consumo durante a reação de carbonatação na formação do CaCO_3 .

No caso das amostras carbonatadas com 15% de polpa, uma possível hipótese para a obtenção de maiores intensidades de CaCO_3 pode ter sido a própria elevada concentração de polpa na produção do fibrocimento. Esse fato pode ter sido responsável por maior acúmulo de água pelas polpas de eucalipto, o qual potencializou a reação de carbonatação que depende, predominantemente, da água como elemento fundamental para eficácia da reação (JANG et al., 2016; JOHANNESSON; UTGENANNT, 2001; FILOMENO et al. 2020).

Figura 23 - DRX das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.

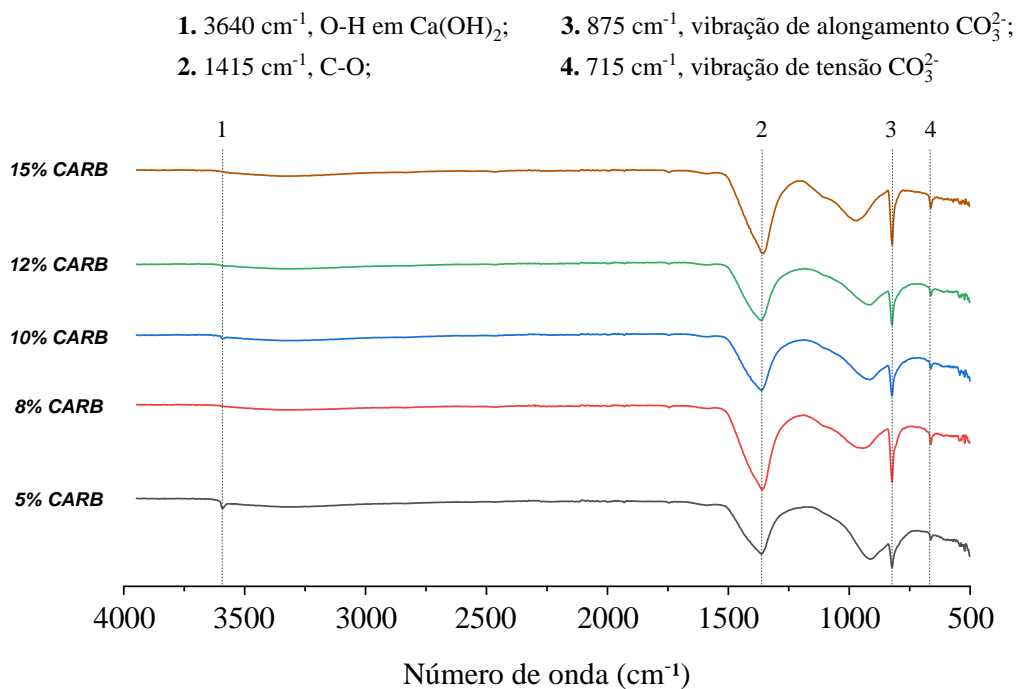


Fonte: própria autoria.

Os resultados de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras carbonatadas com diferentes concentrações de polpa são apresentados na Figura 24. As bandas referentes ao Ca(OH)₂ encontram-se a 3640 cm⁻¹ e estão representadas pela indicação 1 (CHEN; GAO, 2019). As indicações 2, 3 e 4 referem-se às diferentes vibrações do CaCO₃. A indicação 2, localizada nas bandas a 1415 cm⁻¹ representam as vibrações de alongamento do C-O, enquanto as indicações 3 e 4, localizadas nas bandas a 875 cm⁻¹ e 715 cm⁻¹, representam as vibrações de flexão do CO₃²⁻ (CHEN; GAO, 2019). A principal diferença entre as vibrações das bandas do CaCO₃ é de que as vibrações de alongamento alteram o comprimento das ligações químicas, enquanto nas vibrações de flexão os ângulos da ligação que são alterados. Isso mostra que a intensidade de ligações para o CaCO₃ foi maior para as amostras carbonatadas com 8%, 10%, 12% e 15% de polpa, e ainda maiores para as amostras com 8% e 15% de polpa de eucalipto, assim como apresentado pelas análises de DRX. As mesmas hipóteses poderiam ser adotadas para esse caso, sendo elas a disponibilidade de Ca(OH)₂ suficiente para reação de carbonatação, a estrutura de poros da matriz cimentícia para difusão do CO₂, ou ainda o

acúmulo de água a ser utilizado como veículo para dissociação do CO_2 no processo de carbonatação.

Figura 24 - FTIR das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.



Fonte: própria autoria.

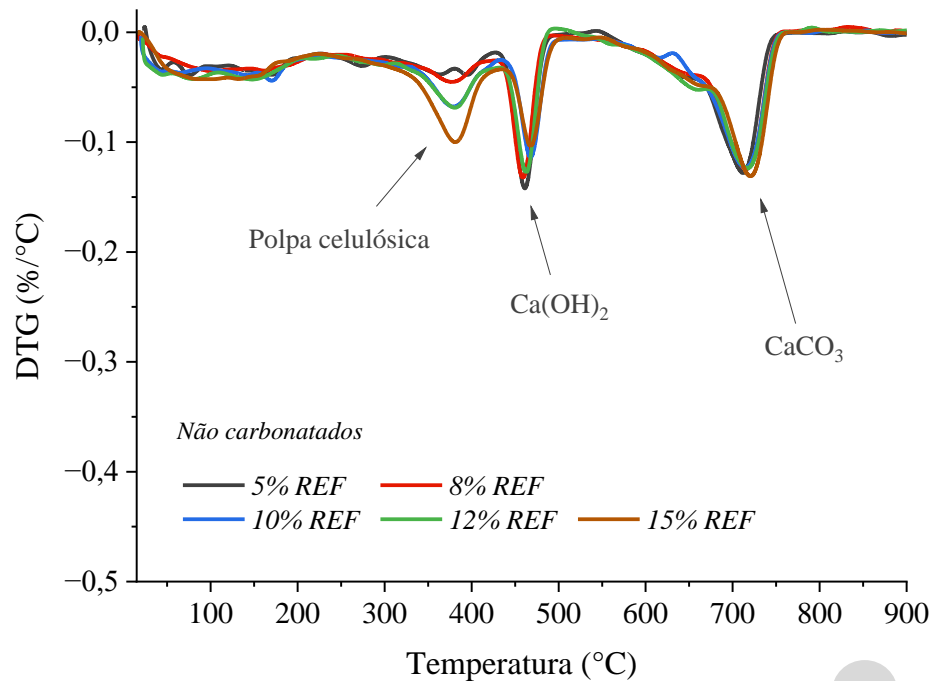
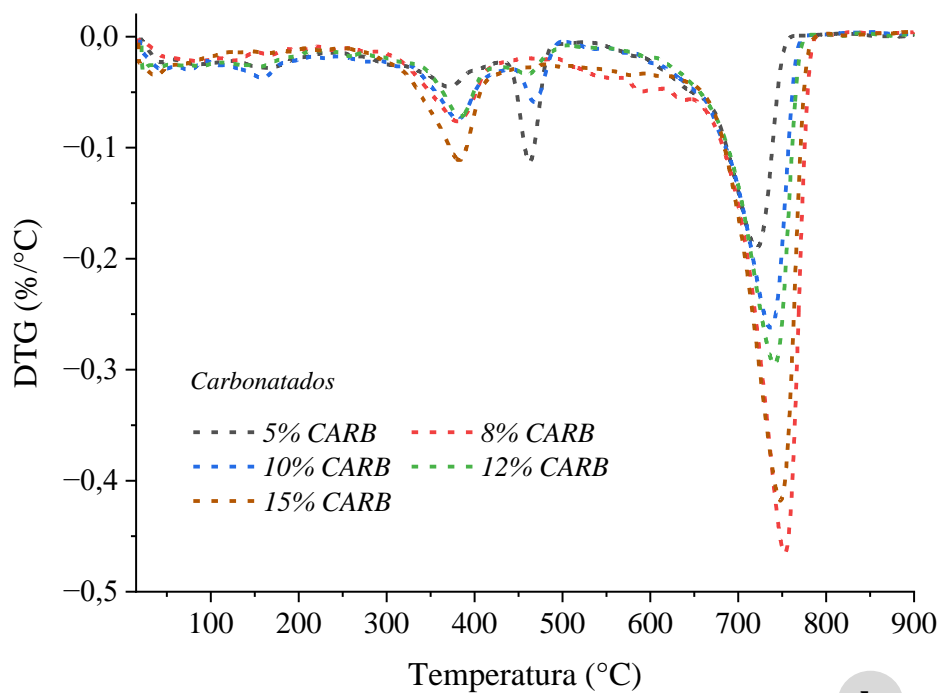
3.3.4. Evolução do grau de carbonatação

As curvas da Figura 25 apresentam a derivada dos dados de termogravimetria (TGA), em função da temperatura, para as amostras carbonatadas com diferentes concentrações de polpa de eucalipto. De acordo com Santos et al. (2015b), o intervalo de temperatura entre $300\text{-}400^\circ\text{C}$ representa a polpa de eucalipto presente nas amostras. A diferença sinalizada entre as curvas de DTG nessa região sinalizam a própria variação de polpa de eucalipto utilizada para a produção das amostras de fibrocimento (Figura 25a). Os intervalos de temperatura entre $420\text{-}520^\circ\text{C}$ e $550\text{-}800^\circ\text{C}$ representam a quantidade presente de hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e carbonato de cálcio (CaCO_3) nas amostras avaliadas (ROSTAMI et al., 2012).

A Figura 25a mostra que a quantidade de CaCO_3 presente nas amostras de fibrocimento foi praticamente que a mesma, ainda que os materiais tenham sido produzidos com diferentes teores de polpa de eucalipto e, conseqüentemente, diferentes quantidades de cimento Portland e calcário. A quantidade de CaCO_3 identificada nas amostras sem carbonatação (referência) refere-se a própria quantidade de carbonato presente na formulação do cimento Portland e calcário, utilizados para a confecção das amostras. Na região identificada para o Ca(OH)_2 , nota-se uma variação na quantidade deste constituinte proporcional às quantidades de cimento Portland e calcário nas amostras de fibrocimento. Na produção das amostras, à medida que se aumentou as concentrações de polpa de eucalipto, reduziu-se as quantidades de cimento Portland e calcário proporcionalmente. Com isso, nota-se maior quantidade de Ca(OH)_2 para as amostras com 5% de polpa, e menores quantidades de Ca(OH)_2 para as amostras com produzidas com 15% de polpa de eucalipto.

As DTG das amostras carbonatadas são apresentadas na Figura 25b, a qual mostra a diferença nas quantidades de Ca(OH)_2 e CaCO_3 após a reação de carbonatação para as amostras com diferentes teores de polpa de eucalipto. Em geral, observa-se uma redução na presença de Ca(OH)_2 para todas as amostras e, conseqüentemente, um aumento de CaCO_3 após a carbonatação acelerada. As maiores quantidades de CaCO_3 foram apresentadas pelas amostras com 8% de polpa, seguida pelas amostras com 15% de polpa de eucalipto. O processo de carbonatação depende de inúmeros fatores para que a reação ocorra de forma eficaz. Dentre esses fatores, a disponibilidade do Ca(OH)_2 para reação e a quantidade de água presente para dissociação do CO_2 são fundamentais. A maior quantidade de CaCO_3 para as amostras com 8% de polpa pode ser justificada pelas quantidades ideais de Ca(OH)_2 para consumo na reação e teor de água disponível no processo. No entanto, amostras como as com 15% polpa mostram que a estrutura de poros formado na matriz e quantidade de água retida interferem significativamente na reação de carbonatação. As amostras carbonatadas com 5%, 10% e 12% de polpa reforçam o conceito de que o aumento da concentração de polpa no fibrocimento pode interferir no processo de carbonatação.

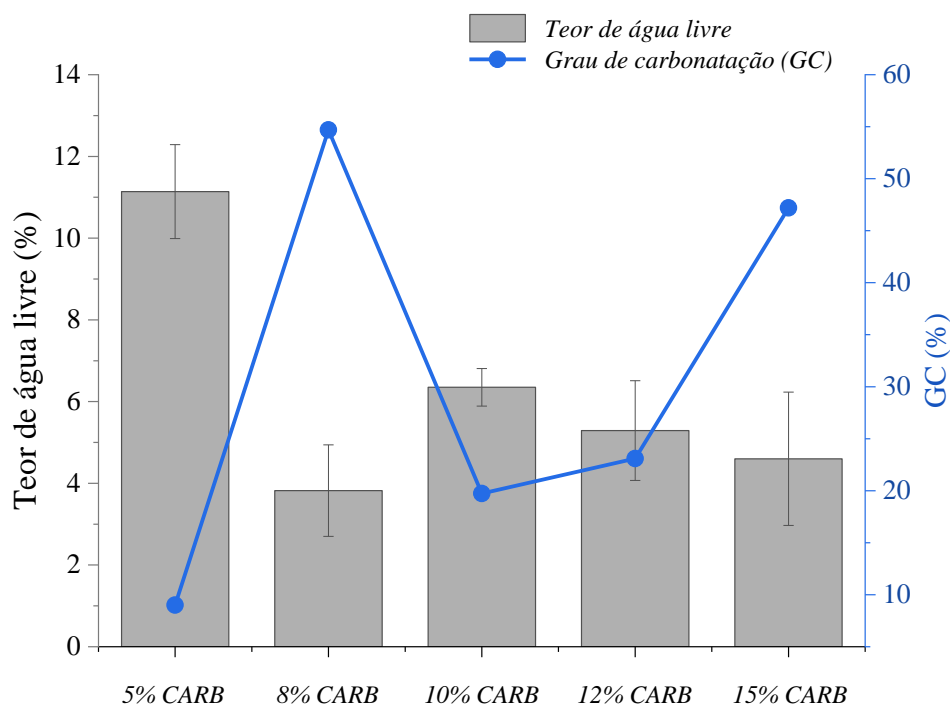
Figura 25 - Curvas de DTG das amostras de fibrocimento produzidas com diferentes teores de polpas celulósicas: a) amostras não carbonatadas; e b) amostras carbonatadas.

**a****b**

Fonte: própria autoria.

A Figura 26 apresenta a relação entre os teores de água livre presentes nas amostras após a carbonatação, e o grau de carbonatação (GC) calculado a partir dos dados de TGA e Equações 8 e 9. Confirmando os resultados físico-mecânicos, DRX e TGA, o grau de carbonatação calculado mostrou-se maior para as amostras com 8% e 15% de polpa. As amostras com 8% de polpa apresentaram 54% de grau de carbonatação, enquanto as amostras com 15% de polpa apresentaram 48% de GC. Ambos os resultados mostram forte relação com a água livre residuária após a carbonatação, de média 3,9% para as amostras carbonatadas com 8% de polpa e 4,2% para as amostras com 15% de polpa. Esse comportamento mostra que grande parte da água inicial foi consumida durante o processo de carbonatação. Ou seja, as amostras que passaram por maior secagem durante a carbonatação, alcançaram maior grau de carbonatação. No caso das amostras carbonatadas com 15% de polpa, evidencia-se o potencial de carbonatação desses materiais pela maior quantidade de poros aparente (Figura 21) e pela água acumulada com os altos teores de polpa de eucalipto. Para as amostras carbonatadas com 8% de polpa, a obtenção do elevado grau de carbonatação pode ser justificada pela formulação da matriz, que apresentou maiores quantidades de Ca(OH)_2 disponíveis para reação, acompanhada da estrutura do fibrocimento com 8% de polpa. As amostras carbonatadas com 5% de polpa apresentaram maior quantidade de água livre que as outras amostras e, como consequência, menor grau de carbonatação.

Figura 26 - Relação do teor de água livre e grau de carbonatação das amostras de fibrocimento produzidas e carbonatadas com diferentes teores de polpas celulósicas.

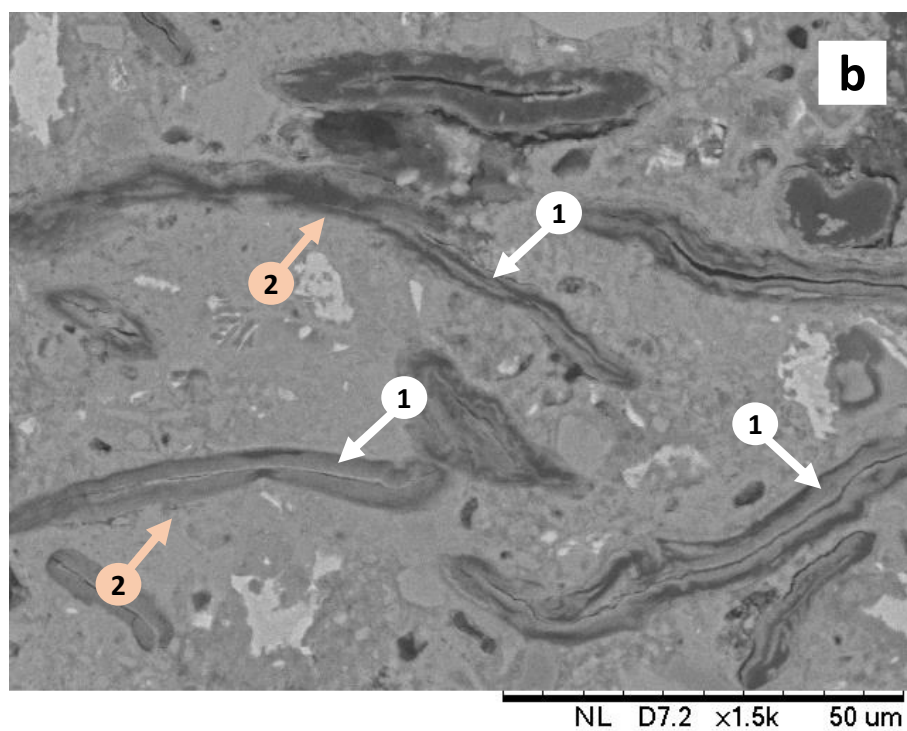
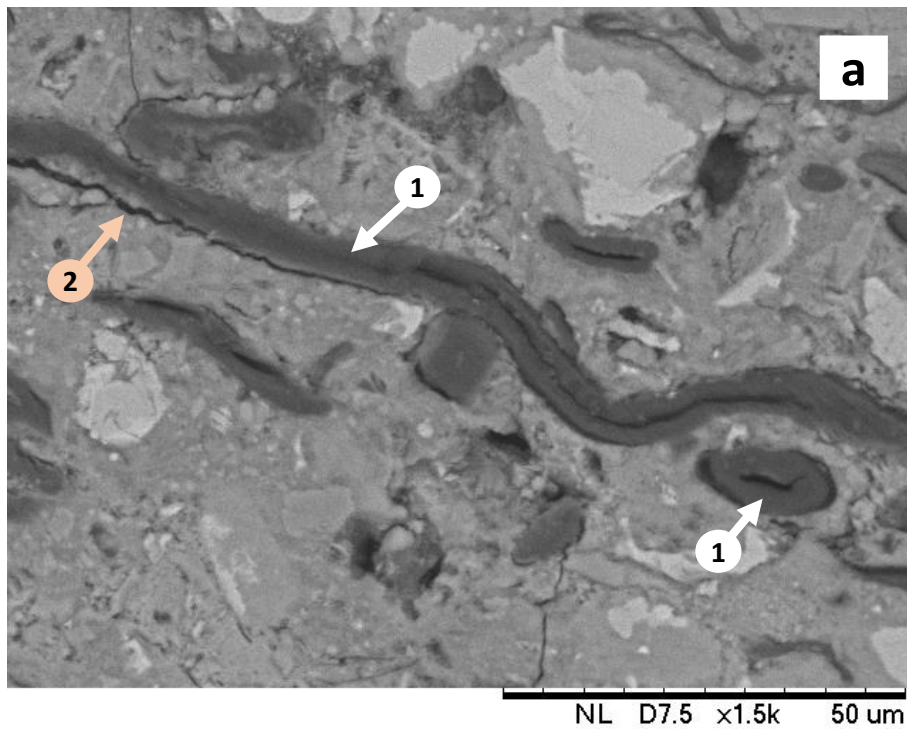


Fonte: própria autoria.

3.3.5. Microestrutura do fibrocimento

O processo de carbonatação acelerada possibilitou a obtenção de uma matriz cimentícia mais densa e compactada, assim como observado na Figura 27. No comparativo entre amostras carbonatadas e não carbonatadas, é possível observar que após a carbonatação as amostras com 8% de polpa tiveram suas propriedades físico-mecânicas e de microestrutura melhoradas. A Figura 27 mostra que a carbonatação densificou a matriz, reduzindo a quantidade de poros do material e, conseqüentemente, melhorando a interface fibra-matriz. A obtenção de uma fibra mais aderida na matriz cimentícia, possibilita a obtenção de um material mais rígido e menores áreas susceptíveis ao aparecimento de trincas e fissuras. Isso justifica a obtenção dos maiores valores de resistência para as amostras carbonatadas com 8% de polpa.

Figura 27 - Micrografias do fibrocimento com 8% de polpa celulósica: a) amostras não carbonatadas (referência); e b) amostras carbonatadas. Seta 1: polpa celulósica. Seta 2: interface fibra-matriz.

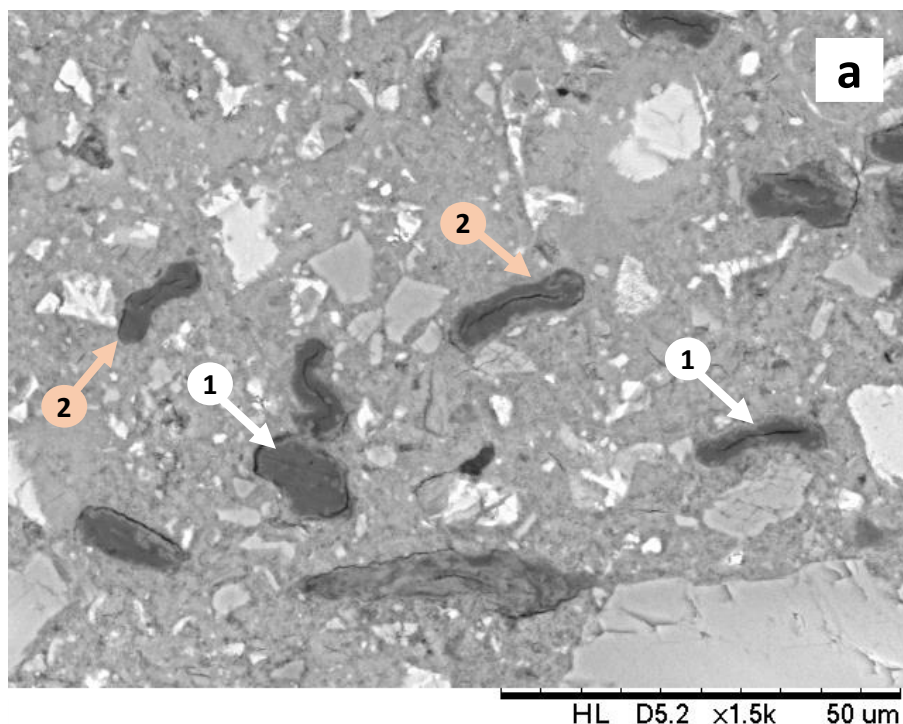


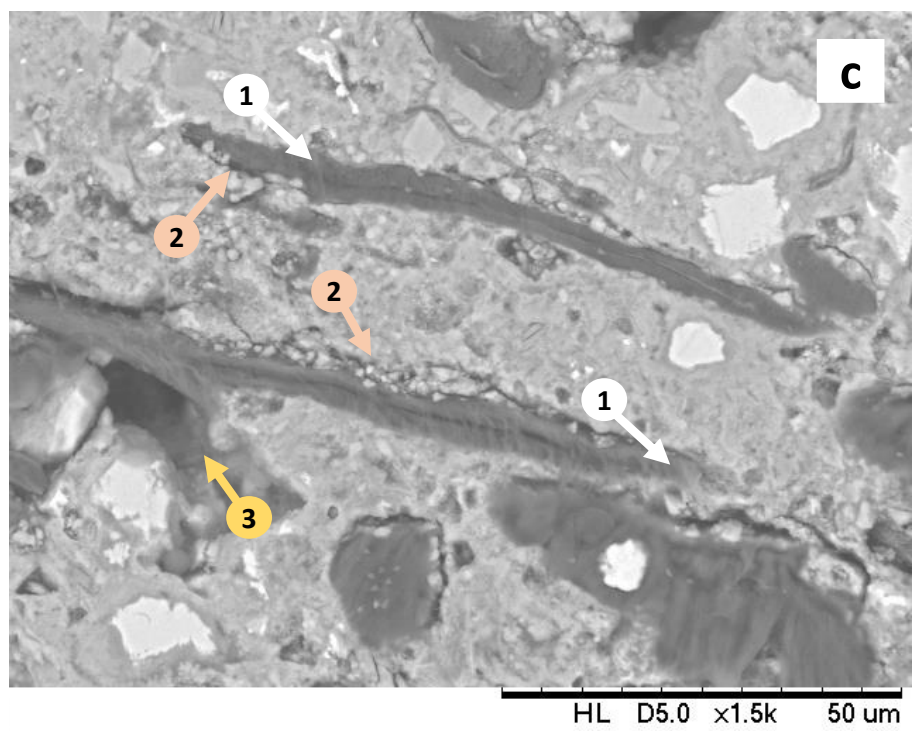
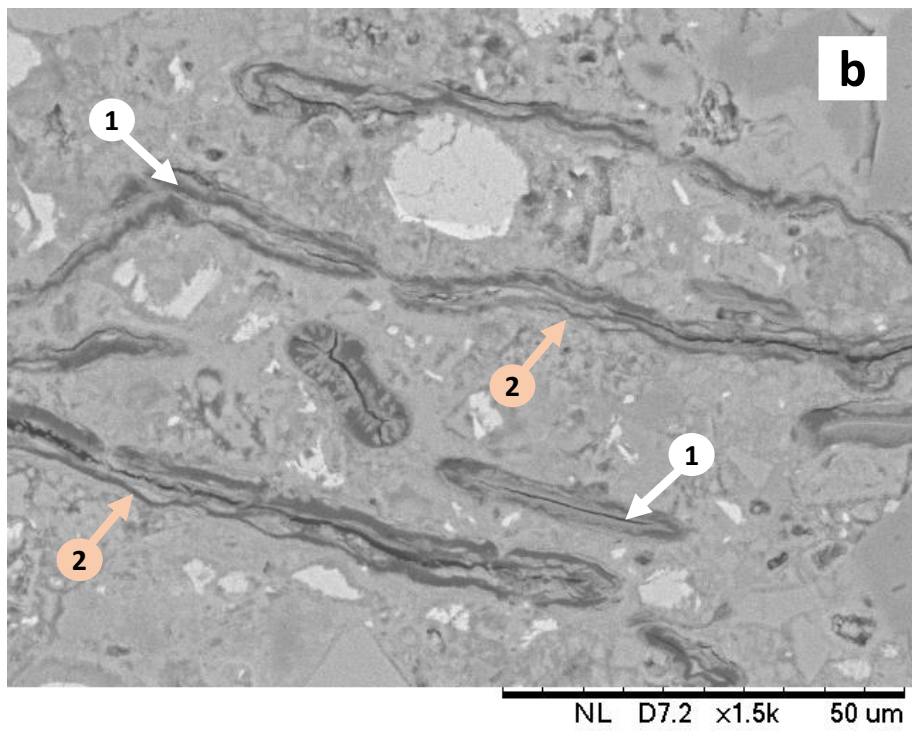
Fonte: própria autoria.

A Figura 28 apresenta o comparativo entre as microestruturas das amostras de fibrocimento carbonatadas com 5%, 8% e 15% de polpa. As micrografias possibilitam

observar a diferença na concentração do volume de fibras por amostra, justificada pela própria quantidade de polpa utilizada na produção do fibrocimento. Em relação a matriz cimentícia, não foi possível identificar diferenças quanto a compactação e densificação das amostras após a carbonatação. No entanto, a região da interface fibra-matriz apresenta áreas mais sobressalentes para as amostras com 15% de polpa. Isso era esperado, decorrente à própria quantidade de polpa utilizada no processo de produção do fibrocimento. A produção de matriz cimentícias com altos teores de fibra, proporcionam um arranjo microestrutural muito mais poroso, principalmente pelos desafios de adesão da fibra-matriz. Isso justifica maior zona de transição para as amostras com 15% em comparação às amostras com concentração de 5% e 8% de polpa. As micrografias das amostras carbonatadas com 15% de polpa justificam principalmente os resultados de porosidade aparente, densidade aparente e estabilidade dimensional, obtidos por essas amostras.

Figura 28 - Micrografias das amostras de fibrocimento carbonatado: a) 5% de polpa celulósica; b) 8% de polpa celulósica; c) 15% de polpa celulósica. Seta 1: polpa celulósica de eucalipto. Seta 2: zona de transição (interface fibra-matriz). Seta 3: região de poros.





Fonte: própria autoria.

3.4. Conclusão

A utilização da carbonatação acelerada no fibrocimento pode melhorar as características físico-mecânicas, microestruturais e mitigar a degradação alcalina sofrida pelas fibras vegetais, assim como observado nesse estudo. Além disso, a concentração de polpa celulósica adotada na produção do fibrocimento pode influenciar o desenvolvimento da reação de carbonatação no material e potencializar a sua eficácia.

Os resultados obtidos mostraram que a concentração de 8% de polpa de eucalipto influenciou o processo de carbonatação a proporcionar para o fibrocimento melhora no desempenho mecânico em 51%. As amostras obtiveram maior densificação da matriz cimentícia, maior estabilidade dimensional e alcançaram grau de carbonatação de 54%. Contudo, a densificação da matriz proporcionou maior rigidez ao fibrocimento, o que comprometeu a capacidade de deformação do material. A utilização de maiores concentrações de polpa celulósica, ainda que não tenha influenciado o fibrocimento durante a carbonatação da mesma maneira, possibilitaram que a capacidade de deformação do material fosse preservada. No comparativo entre amostras carbonatadas e não carbonatadas, observou-se que os materiais com maiores teores de polpa obtiveram maior ganho de resistência após a carbonatação. As amostras carbonatadas com 15% de polpa alcançaram ganho de resistência 80% após a carbonatação acelerada, e atingiram grau de carbonatação de 47%.

O trabalho também permitiu melhor compreender a importância da água utilizada durante o processo de carbonatação. Na reação de carbonatação, sabe-se que a disponibilidade ideal de hidróxido de cálcio é fundamental para que ocorra a formação do carbonato de cálcio. No entanto, os elevados teores de polpa celulósica proporcionaram maior porosidade ao fibrocimento, o qual facilitou a difusão do CO_2 na matriz cimentícia. Adicionalmente, as polpas funcionaram como reservatórios de água, o qual forneceram maiores quantidades de água durante a carbonatação, potencializando a formação do carbonato de cálcio. Isso mostra, que a quantidade de água se mostra tão importante quanto a presença do próprio hidróxido de cálcio no processo de carbonatação de matrizes de fibrocimento.

CAPÍTULO 4

Efeito do teor de água no processo de carbonatação acelerada, estrutura de poros e desempenho de compósitos de fibrocimento

Resumo

O teor de água utilizado durante o processo de carbonatação influencia na difusividade do CO₂ através dos poros da matriz cimentícia e, conseqüentemente, no grau de carbonatação alcançado. O desenvolvimento da reação de carbonatação no fibrocimento promove alterações na microestrutura e permeabilidade do material. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de analisar a influência do teor de água na reação de carbonatação e os principais efeitos na microestrutura, permeabilidade e desempenho físico-mecânico do fibrocimento. Os materiais foram produzidos pelo método de sucção e prensagem, com 8% de polpa branqueada de eucalipto. O processo de carbonatação acelerada foi realizado em autoclave laboratorial com saturação de CO₂, pressão de 5 bar e temperatura de 60°C. O teor de água no fibrocimento utilizado para a carbonatação foi de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%. Porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) e análises de permeabilidade ao ar foram realizadas para avaliar o efeito da carbonatação na estrutura dos poros. O grau de carbonatação foi obtido por termogravimetria (TGA), e o desempenho do fibrocimento foi monitorado por ensaios físico-mecânicos. Os resultados do MIP mostraram que as concentrações intermediárias de água (50, 60 e 70%) possibilitaram uma carbonatação mais uniforme no fibrocimento. Assim, as amostras de fibrocimento apresentaram valor médio de MOR de 17,4 MPa e grau de carbonatação de 55,7% para essas mesmas condições. A carbonatação acelerada causou um aumento de 20% na densificação da matriz, tornando-a menos permeável e mais rígida. O fibrocimento carbonatado com 50% de água teve a capacidade de deformação preservada, enquanto as amostras carbonatadas com 20% de água influenciaram na carbonatação dos poros capilares. A alteração dos teores de água no fibrocimento influenciou em mudanças na densificação da microestrutura do material de diferentes formas.

Palavras-chave: grau de carbonatação; permeabilidade; concentração de água; difusão de CO₂; porosidade.

4.1. Introdução

A carbonatação acelerada tem sido estudada como técnica de cura para compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais (BALLESTEROS et al., 2019; FERNÁNDEZ BERTOS et al., 2004; SANTOS et al., 2015a). O carbonato de cálcio (CaCO_3), formado na reação de carbonatação, é responsável por preencher os poros do material, densificando a matriz cimentícia e melhorando o desempenho físico-mecânico do fibrocimento (SANJUÃ; ESAR DEL OLMO, 2001). Além disso, a carbonatação acelerada pode ser uma alternativa para mitigar os problemas de degradação alcalina das fibras vegetais, devido à redução do pH decorrente ao consumo de hidróxido de cálcio (MARTINS et al., 2018).

Monkman e Macdonald (2016) destacam que a absorção de CO_2 por materiais cimentícios pode ser considerada uma estratégia adotada pela indústria da construção civil, para contribuir com a redução dos impactos causados pelo aquecimento global. Além disso, as vantagens proporcionadas pela carbonatação aos materiais de fibrocimento tornam o estudo da técnica ainda mais relevante. Essa abordagem pode ser uma oportunidade significativa para o crescimento sustentável, social e econômico nas indústrias de construção (MO; PANESAR, 2012).

O processo de carbonatação ocorre com a difusão do CO_2 através dos poros insaturados da matriz cimentícia (LO et al., 2016). O fluxo de CO_2 está associado ao arranjo dos poros da matriz e à quantidade de água envolvida no processo (MA; INGHAMT; FGURKASHANIAN, 2005). A difusão do CO_2 ocorre por meio de mecanismos de transporte, que envolvem permeabilidade e adsorção capilar (BRETTI et al., 2022; MA; INGHAMT; FGURKASHANIAN, 2005).

Os compósitos de fibrocimento podem ser divididos em três grupos de poros: macroporos, mesoporos e poros de gel (pequenos capilares) (BENTUR; MINDESS, 2007; FIORONI et al., 2020). Como resultado, os mecanismos de transporte podem ocorrer de forma diferente nos grupos de poros de um dado material, onde o fluxo de CO_2 varia de acordo com a porosidade (BRETTI et al., 2022). A difusão de CO_2 pode ocorrer de três maneiras diferentes segundo os princípios da lei de Fick: difusão molecular, difusão de Knudsen e difusão de superfície (MA; INGHAMT; FGURKASHANIAN, 2005).

A difusão molecular ocorre em regiões de macroporos e é o mecanismo de

transporte mais dominante (MA; INGHAMT; FGURKASHANIAN, 2005). Este tipo de escoamento é caracterizado pela passagem livre das moléculas de gás devido ao maior tamanho dos poros. Na difusão de Knudsen, ocorrem colisões de moléculas de gás com a parede do poro, dada a existência de poros medianos (MA; INGHAMT; FGURKASHANIAN, 2005). Na difusão superficial, os poros são menores e a transferência de moléculas ocorre por adsorção. Para o processo de carbonatação, os três tipos de difusão são importantes (molecular, Knudsen e superficial), principalmente porque o arranjo dos poros é irregular no fibrocimento (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Fatores como umidade relativa, temperatura, concentração de CO₂ e pressão também podem influenciar a difusão de CO₂ e a reação de carbonatação.

Com relação aos parâmetros de carbonatação, em maiores concentrações de umidade relativa, os poros ficam mais saturados com água, e o coeficiente de difusão diminui (FILOMENO et al., 2020). Por outro lado, quando a concentração de umidade relativa é deficiente, o coeficiente de difusão de CO₂ é alto e a reação de carbonatação é dificultada devido à menor quantidade de água disponível (FILOMENO et al., 2020; MARTINS et al., 2018).

Durante a reação de carbonatação, a estrutura de poros do material muda devido a densificação da matriz cimentícia, e sua permeabilidade é modificada. Assim, o uso de testes de permeabilidade para investigações do processo de carbonatação torna-se muito relevante (FIORONI et al., 2020). Trata-se de um método associado a uma medição macroscópica, que se refere à passagem do fluido pela estrutura porosa. Para concreto e argamassa, os estudos de permeabilidade são abordados de diferentes formas (PAN et al., 2017a, 2017b). Porém, para o fibrocimento e, principalmente para a avaliação do processo de carbonatação, a utilização de técnicas de permeabilidade é quase inexistente na literatura.

A estrutura de poros do fibrocimento é complexa e pode ser afetada de diferentes maneiras durante o processo de carbonatação. O teor de água é o parâmetro mais importante na reação de carbonatação, sendo o veículo responsável pela solubilização do CO₂ durante o processo (PHUNG et al., 2016; WANG et al., 2017b). A literatura mostra que existe uma forte ligação entre a reação de carbonatação e a estrutura dos poros, porém, a maioria dos estudos que investigam os parâmetros envolvidos no processo ainda é limitada. Portanto, o objetivo deste trabalho foi o de estudar a influência da água inicial na reação de carbonatação e seu efeito na porosidade do material, por meio da avaliação da permeabilidade, microestrutura e desempenho físico-mecânico do fibrocimento.

4.2. Materiais e método

4.2.1. *Produção do fibrocimento*

As matérias primas utilizadas e o procedimento de moldagem das placas de fibrocimento ocorreram conforme descrito nas etapas 2.2.1 e 2.2.2 do Capítulo 2 desta tese. O método utilizado para produção do fibrocimento foi o de sucção e posterior prensagem, assim como abordado nos trabalhos de Ballesteros et al. (2019) e Urrea-Ceferino et al. (2017).

A formulação de 8,0% de polpa branqueada de eucalipto, 78,2% de cimento Portland e 13,8% de calcário foi utilizada conforme os resultados do Capítulo 3, e os trabalhos desenvolvidos por Correia et al. (2018) e Soydan et al. (2018). Posterior às etapas de produção, as amostras de fibrocimento foram identificadas e vedadas de forma saturada para cura inicial de 2 dias.

4.2.2. *Carbonatação acelerada do fibrocimento*

O processo de carbonatação acelerada ocorreu após a cura inicial de 2 dias, e foi realizado em autoclave laboratorial, conforme a etapa 3.2.2 do Capítulo 3. O teor de água, utilizado durante a carbonatação, foi previamente ajustado por ciclos de secagem até os valores de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e, 90%, sendo 0% a amostra totalmente seca e 100% a amostra totalmente saturada de água. O tempo de carbonatação foi de 24 h, para garantir a estabilização do processo (FILOMENO et al., 2020).

Amostras de fibrocimento não carbonatados foram produzidas como tratamento de referência para fins comparativos. Para este tratamento foi utilizada a cura térmica em câmara com circulação de água a 60°C, durante 5 dias (SANTOS et al., 2015b).

4.2.3. *Avaliação do desempenho físico-mecânico*

Após o processo de carbonatação acelerada, as placas de fibrocimento foram cortadas em 160 mm x 40 mm x 5 mm. As propriedades físicas foram determinadas com base no padrão de Arquimedes, conforme ASTM – C 948 (1981). As propriedades de

absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) foram calculadas, de acordo com as Equações 11, 12 e 13.

$$AA = \left(\frac{M_{SW} - M_D}{M_D} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$DA = \left(\frac{M_D}{M_{SW} - M_I} \right) \times \rho \quad (12)$$

$$PA = \left(\frac{M_{SW} - M_D}{M_{SW} - M_I} \right) \times 100 \quad (13)$$

M_{SW} : massa da amostra saturada (g);

M_D : massa da amostra seca (g);

M_I : massa da amostra submersa em água (g);

ρ : densidade da água (g/cm³).

O procedimento experimental para determinação das propriedades mecânicas baseou-se no trabalho de Correia et al. (2018) e Savastano Jr. Warden e Coutts (2000). As propriedades do módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (SE) foram determinadas com base nas Equações 14, 15, 16 e 17. A energia específica foi calculada pela área da seção transversal das amostras, conforme discutido por Santos et al. (2015b).

$$MOR = \frac{P_{max} \cdot Lv}{b \cdot h^2} \quad (14)$$

$$LOP = \frac{P_{lop} \cdot Lv}{b \cdot h^2} \quad (15)$$

$$MOE = \frac{276 \cdot L_v^3}{1296 \cdot b \cdot h^3} \cdot (m) \quad (16)$$

$$EE = \frac{AE}{b.h} \quad (17)$$

P_{max} : força máxima;

L_v : medição do espaço inferior usado no teste;

b e h : largura e espessura dos compósitos, respectivamente;

P_{top} : força no ponto mais alto da parte linear da curva força x deflexão;

m : tangente do ângulo de inclinação da curva força x deflexão durante a deformação elástica;

AE : energia absorvida durante o teste de flexão.

A análise estatística de variância ANOVA foi realizada com probabilidade de 5% ($p < 0,05$) para avaliar os resultados físico-mecânicos. O fator de comparação para a avaliação estatística foi a influência de diferentes teores de água durante o processo de carbonatação e o efeito sobre o desempenho do fibrocimento. Diferenças estatisticamente significativas nos materiais foram avaliadas pelo teste de Tukey. O software utilizado foi o Statistical Analysis System (SAS), versão 9.3.

4.2.4. *Evolução do grau de carbonatação*

A avaliação da reação de carbonatação foi realizada a partir do grau de carbonatação, obtido por análise termogravimétrica (TGA). Os parâmetros adotados para as análises de TGA e cálculo do grau de carbonatação (GC) procedeu conforme descrito no tópico 2.2.7 do Capítulo 2.

4.2.5. *Análises de porosidade do fibrocimento*

A porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) foi utilizada como teste para a caracterização da estrutura dos poros. O objetivo desta técnica foi determinar os diferentes diâmetros de poros (microporosos e macroporosos) das amostras de fibrocimento. O

CaCO₃ formado após a reação de carbonatação preenche o poro do fibrocimento e modifica a estrutura do material (SANTOS et al., 2015b).

O equipamento utilizado para o MIP foi o Micromeritics, modelo Poresizer 9310 (EUA), com pressões operacionais absolutas de até 203,4 MPa e dimensões de amostra de (10 x 10 x 5) mm³. De acordo com Fioroni et al. (2020), os parâmetros utilizados para esta análise foram: tensão superficial do mercúrio de 0,495 g/cm², densidade de 13,533 g/cm³ e ângulo de contato de 130°. O tempo de equilíbrio para as pressões foi de 10 s.

Os testes de permeabilidade também foram realizados para avaliar o efeito da reação de carbonatação na estrutura de poros do fibrocimento. Os testes foram desenvolvidos pelo fluxo de ar através das amostras carbonatadas e não carbonatadas (INNOCENTINI; ARAÚJO NETO; ROSSETO CRESPI, 2022; INNOCENTINI et al., 2019). Antes de realizar o ensaio, os corpos de prova foram cortados em 4 mm 40 mm x 40 x 5 mm. Um filme de silicone foi aplicado nas bordas das amostras para que o fluxo de ar ocorresse apenas em uma única direção. Os resultados obtidos no teste foram avaliados pela equação de Forchheimer, conforme descrito pela Equação 18. Foram obtidos os coeficientes de permeabilidade Darcian (k1) e não Darcian (k2) (INNOCENTINI et al., 2019).

$$\frac{p_e^2 - p_s^2}{2pL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (18)$$

p_e : pressão absoluta de ar na câmara de entrada;

p_s : pressão absoluta do ar na câmara de saída;

L : espessura da amostra;

ρ e μ : densidade e viscosidade do ar, com temperatura inicial de aproximadamente 30°C e pressão inicial de 96,5 kPa;

v_s : velocidade do ar na superfície, calculada por Q_0/A , onde Q_0 é a taxa volumétrica de ar da câmara de saída e A é a área da amostra submetida ao fluxo de ar.

Os coeficientes de permeabilidade são expressos em dimensões de área (m²) para k1 e dimensões de comprimento (m) para k2, com base em (INNOCENTINI et al., 2019).

Além disso, os coeficientes k_1 e k_2 determinam as características do arranjo poroso e são considerados constantes independentes.

4.2.6. *Microestrutura do fibrocimento*

A caracterização microestrutural das amostras de fibrocimento foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no mesmo procedimento de preparo de amostras e parâmetros de ensaio utilizados no ponto 2.2.8 do Capítulo 2.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi executada para avaliar a composição química elementar de regiões específicas da microestrutura do fibrocimento, conforme realizado por Ballesteros et al. (2019).

4.3. Resultados e discussão

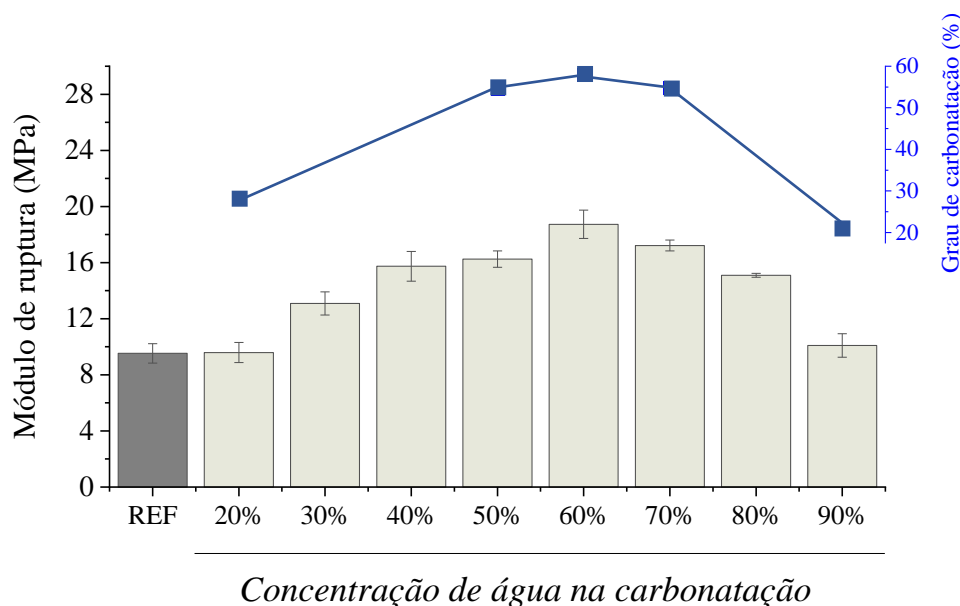
4.3.1. *Desempenho físico-mecânico dos compósitos de fibrocimento*

A Figura 29 apresenta os valores de módulo de ruptura (MOR) do fibrocimento não carbonatado (referência), fibrocimento carbonatado com diferentes teores de água, e os valores do grau de carbonatação.

Em geral, a carbonatação acelerada aumentou a resistência do fibrocimento em uma média de 51%. O teor de água durante a carbonatação foi essencial para a obtenção de maiores valores de MOR. O grupo de amostras carbonatadas com concentração de 50%, 60% e 70% de água obteve um desempenho médio de MOR 78% superior às amostras REF. A mesma diferença ocorreu em relação às amostras carbonatadas com teores de água de 20% e 90%. A Tabela 7 não mostrou diferença estatisticamente significativa entre as amostras carbonatadas com 50%, 60% e 70% de água.

O maior módulo de ruptura pode ser justificado pelos maiores graus de carbonatação alcançados pelas amostras 50%, 60% e 70%*wc*-Carb. A condição 60%*wc* alcançou um grau de carbonatação 33% maior que as condições 20%*wc* e 90%*wc*-Carb, e 3,25% maior que as condições 50%*wc* e 70%*wc*-Carb. Este fato justifica o maior MOR e densidade aparente (DA) obtidos pelo 60%*wc* (Tabela 7). Porém, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas no desempenho entre 50%, 60% e 70%*wc*-Carb.

Figura 29 - Módulo de ruptura das amostras não carbonatadas e carbonatadas com diferentes teores de água e a relação com o grau de carbonatação.



Fonte: própria autoria.

A literatura mostra que o teor de água é um dos parâmetros mais importantes no processo de carbonatação (JANG et al., 2016; TONOLI et al., 2019). A melhor condição é que a água possa formar uma película fina na parede dos poros da matriz cimentícia. Altas concentrações de água obstruem a difusão de CO_2 , enquanto baixas concentrações de água podem impedir a reação de ocorrer. Este fato pode ser constatado pelos resultados de desempenho mecânico obtidos pelas amostras carbonatadas, principalmente no teor de água entre 50-70% (Figura 29 e Tabela 7).

Tabela 7 - Propriedades físico-mecânicas do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água (média + desvio padrão).

Tratamento	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)	AA (%)	DA (g/cm ³)	PA (%)
REF	9,53 ± 0,69a	6,00 ± 0,46a	5,52 ± 0,91a	6,65 ± 0,85a	24,35 ± 0,85a	1,44 ± 0,02a	35,03 ± 0,60a
20%wc	9,59 ± 0,72a	5,80 ± 0,35a	11,43 ± 1,26b	1,86 ± 0,85bc	17,93 ± 0,74b	1,73 ± 0,02b	30,93 ± 0,84b

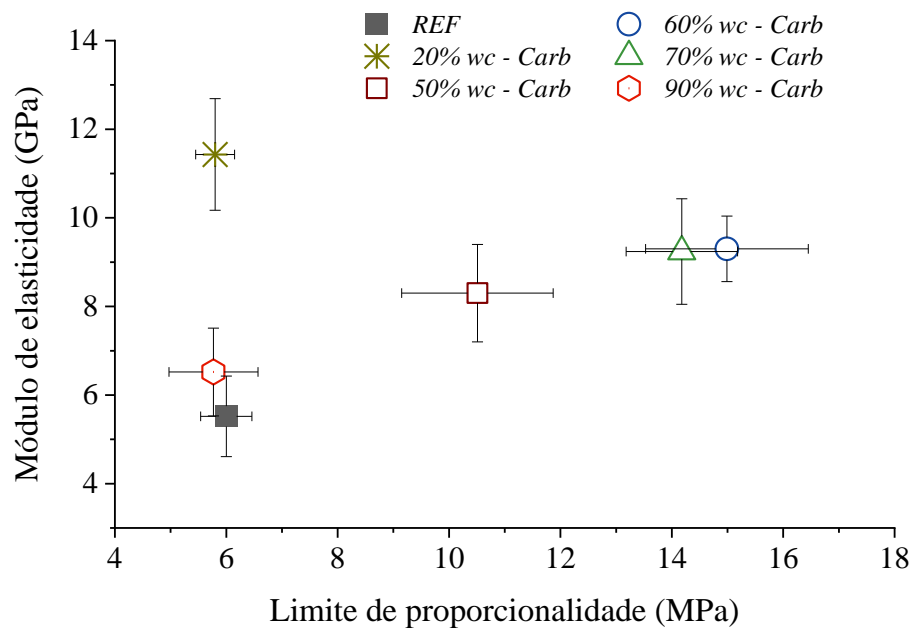
30%wc	13,09 ± 0,82bc	8,61 ± 0,10ab	10,02 ± 0,86bd	5,51 ± 0,41ad	17,02 ± 0,31bc	1,73 ± 0,01b	29,39 ± 0,46bc
40%wc	15,74 ± 1,06cde	10,39 ± 0,81bd	9,78 ± 1,10bd	4,96 ± 0,89abd	16,65 ± 0,27bc	1,73 ± 0,01b	28,79 ± 0,33bc
50%wc	16,25 ± 0,58cde	10,51 ± 1,36bd	8,30 ± 1,10acd	4,98 ± 0,48abd	16,36 ± 0,30bc	1,74 ± 0,01b	28,42 ± 0,51bc
60%wc	18,73 ± 1,01d	14,99 ± 1,46c	9,30 ± 0,74bcd	3,75 ± 0,80abcd	16,06 ± 0,55c	1,75 ± 0,01b	28,06 ± 0,75c
70%wc	17,22 ± 0,39de	14,18 ± 1,00cd	9,24 ± 1,19bcd	1,93 ± 0,69bc	17,16 ± 0,30bc	1,71 ± 0,01b	29,27 ± 0,82bc
80%wc	15,09 ± 0,14ce	13,47 ± 0,92cd	8,14 ± 0,70acd	1,22 ± 0,27c	18,60 ± 0,30b	1,63 ± 0,01c	30,53 ± 0,08bc
90%wc	10,09 ± 0,84ab	8,30 ± 0,85a	6,52 ± 0,99ac	3,19 ± 0,59bcd	22,89 ± 0,58a	1,53 ± 0,01d	35,06 ± 0,74a

Fonte: própria autoria.

A Figura 30 mostra a correlação entre o limite de proporcionalidade (LOP) e o módulo de elasticidade (MOE) das amostras de fibrocimento. Embora as amostras carbonatadas com 50%, 60% e 70% de água tenham obtido maiores valores de LOP, os materiais carbonatados com 20% de água atingiram maiores valores de MOE, o que implica em maior rigidez da matriz. Tal comportamento pode ser explicado pela densificação da matriz cimentícia após o processo de carbonatação (Figura 31). As amostras carbonatadas com concentrações de 20%, 50%, 60% e 70% de água obtiveram uma densidade aparente média de 1,73 g/cm³, enquanto as amostras REF apresentaram 1,44 g/cm³.

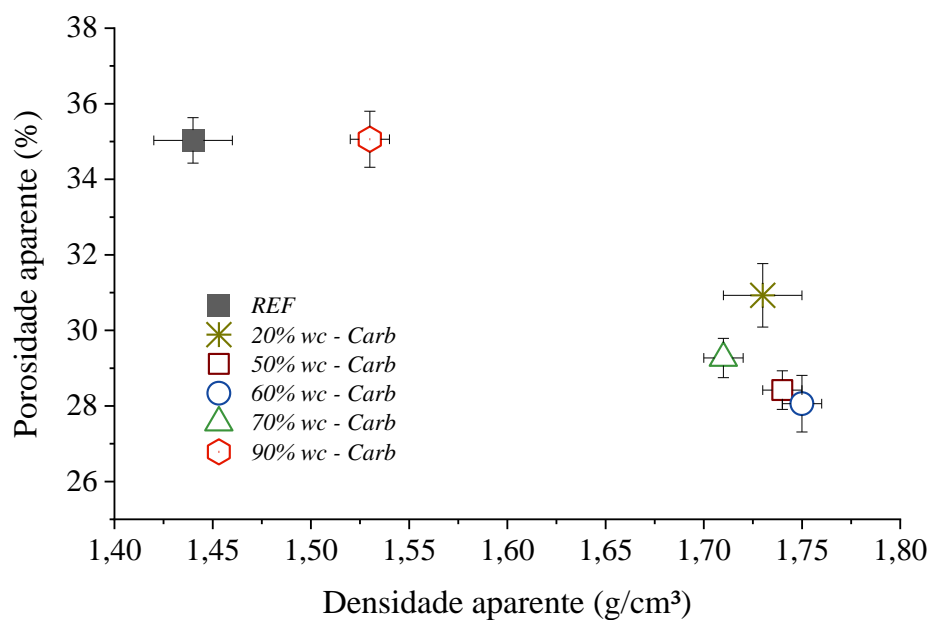
A reação de carbonatação possibilita a formação de carbonato de cálcio, que densifica os poros da matriz cimentícia. Este efeito melhora a interface fibra-matriz e aumenta a rigidez dos materiais conforme mostrado pelos valores de MOE (FILOMENO et al., 2020). A densificação da matriz reduziu os valores de porosidade aparente das amostras carbonatadas, e pode melhorar as propriedades mecânicas, conforme apresentado na Figura 31.

Figura 30 - Módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.



Fonte: própria autoria.

Figura 31 - Porosidade aparente e densidade aparente do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.

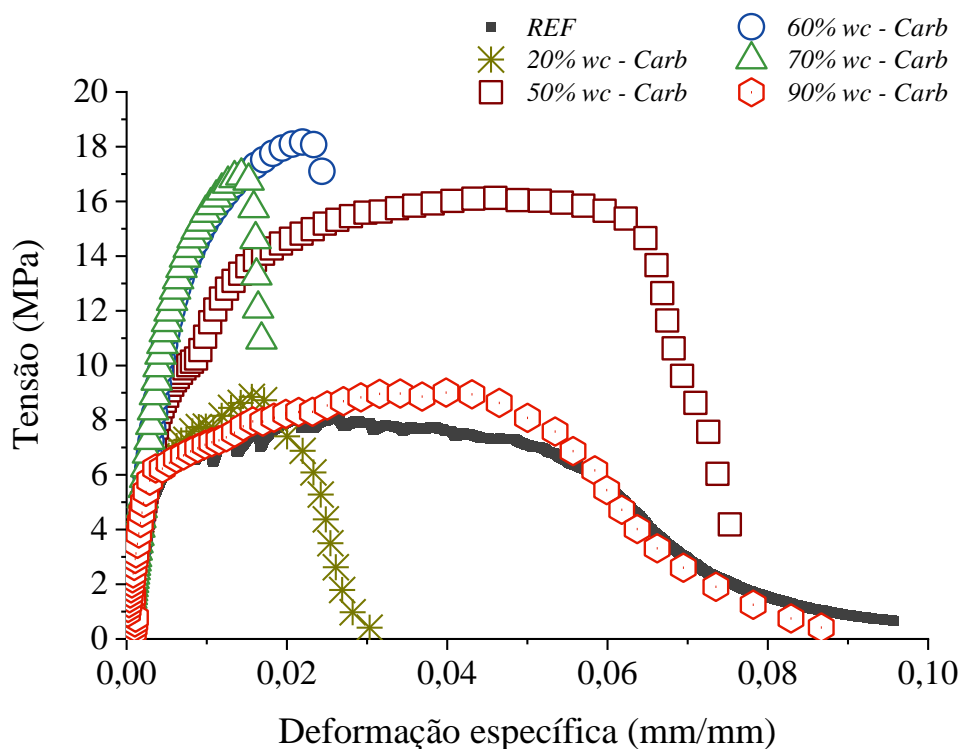


Fonte: própria autoria.

Os resultados referentes às propriedades físicas mostraram que não houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras carbonatadas, exceto para as amostras carbonatadas com teores de água de 80% e 90% (Tabela 7). Amostras carbonatadas com 90% de água não apresentaram diferença estatística das amostras REF. Isso mostra que o alto teor de água durante a carbonatação não influenciou ganhos significativos nas propriedades físico-mecânicas do fibrocimento.

O desempenho das amostras carbonatadas e não carbonatadas sob tensão de flexão é mostrado na Figura 32. As amostras carbonatadas com teores de água de 60% e 70% atingiram uma tensão média de 17,97 MPa, enquanto a REF obteve 9,53 MPa. No entanto, as mesmas amostras apresentaram uma redução de aproximadamente 50% na deformação específica após a carbonatação acelerada. Esse mesmo comportamento não ocorreu para amostras carbonatadas com 50% de água, que também apresentaram altos valores de MOR e tiveram sua capacidade de deformação preservada, mesmo após o processo de carbonatação. Esse comportamento também pode ser evidenciado pelos resultados de energia específica, mostrados na Tabela 7. Esse fato pode ser explicado pela possibilidade de uma reação de carbonatação mais uniforme no material, considerando a quantidade de água utilizada durante o processo.

Figura 32 - Curvas de tensão e deformação específica de fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.

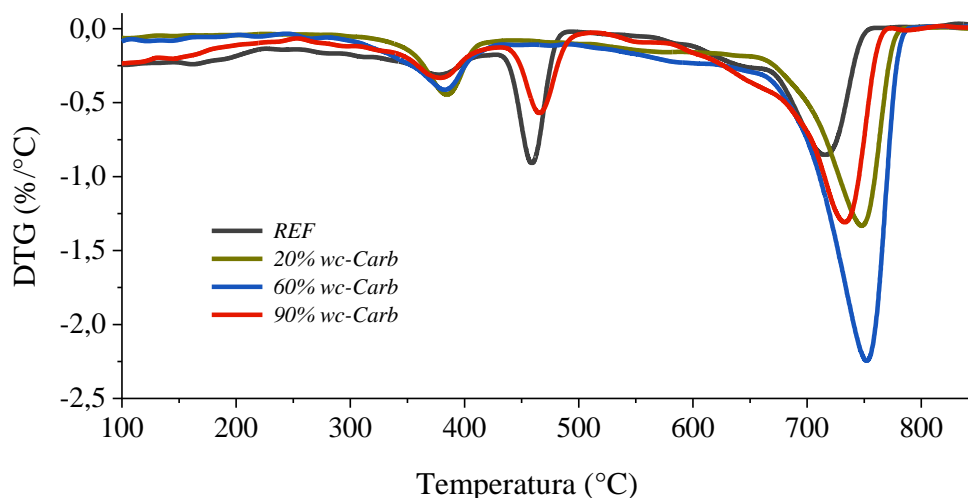


Fonte: própria autoria.

4.3.2. Análises termogravimétricas

As curvas DTG obtidas pela análise termogravimétrica foram apresentadas na Figura 33. Entre as amostras carbonatadas e não carbonatadas, observa-se principalmente a relação entre o hidróxido de cálcio (400-500°C) e o carbonato de cálcio (600-900°C). Na faixa de degradação do hidróxido de cálcio observa-se maior intensidade de perda de massa e DTG para o REF e compósitos carbonatados com 90% de água. Portanto, para os demais compósitos carbonatados (20%wc e 60%wc-Carb), a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é quase inexistente. Portanto, todo hidróxido de cálcio foi consumido no processo de carbonatação para a formação de carbonato de cálcio.

Figura 33 - Resultados da análise termogravimétrica de fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.



Fonte: própria autoria.

Com relação às amostras carbonatadas, é possível identificar uma semelhança no comportamento das curvas DTG entre as proporções de Ca(OH)_2 e CaCO_3 . Entretanto, as condições 20%wc e 90%wc-Carb obtiveram menor intensidade na descarbonatação do CaCO_3 , o que resultou em menores valores de grau de carbonatação (GC) e MOR, conforme apresentado na Figura 29. A maior descarbonatação ocorreu para 60%wc-Carb, que também apresentou maiores valores de resistência e densificação.

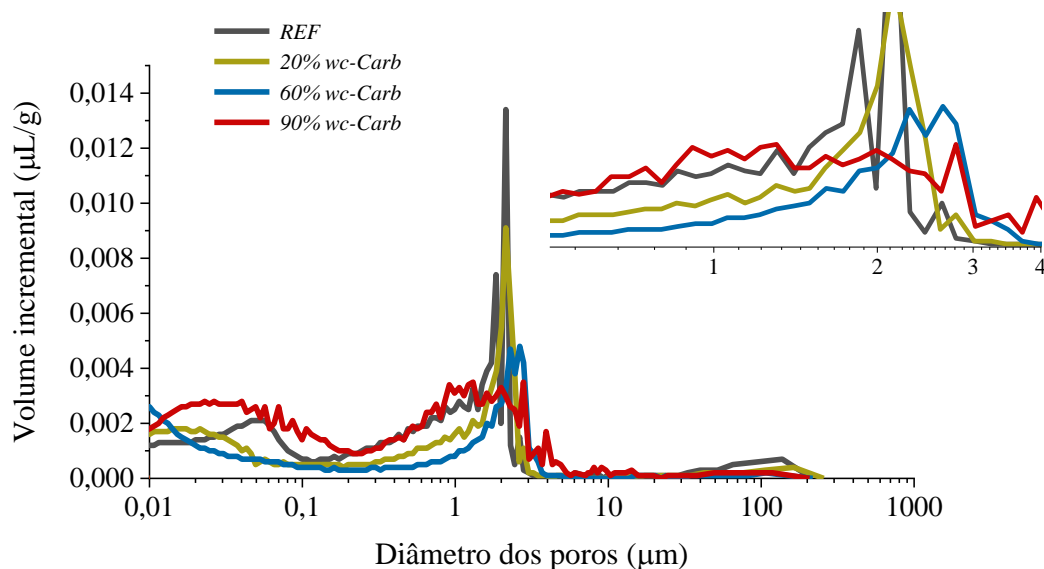
4.3.3. Testes de porosidade e permeabilidade ao ar do fibrocimento

As curvas de volume incremental, obtidas por porosimetria de intrusão de mercúrio, são apresentadas na Figura 34. O processo de densificação, causado pela obtenção do carbonato de cálcio após a carbonatação, influenciou o arranjo microestrutural e a distribuição dos poros do fibrocimento (WANG et al., 2017b). Assim, nota-se que os teores de água utilizados na carbonatação acelerada alteraram o volume de poros no fibrocimento (Figura 34).

As amostras carbonatadas com 60% de água atingiram menor volume de poros na faixa de diâmetro entre 0,01-0,13 μm . Enquanto as amostras carbonatadas com 20% e

90% de água apresentaram maior volume de poros nessa região, assim como também as amostras REF. O intervalo entre 0,13-10 μm representa a interface fibra-matriz e apresentou maior intrusão de mercúrio para as amostras carbonatadas (90%wc) e não carbonatadas (REF). Além disso, picos de porosidade também podem ser notados para as amostras carbonatadas com 20% de água. Para o grupo de poros acima de 10 μm , identificou-se que, em geral, todas as amostras carbonatadas obtiveram diâmetros de poros menores.

Figura 34 - Distribuição de poros de fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água.



Fonte: própria autoria.

Os teores de água utilizados durante a carbonatação acelerada, possuem forte relação com a densificação dos poros. A condição 60%wc-Carb apresentou uma formação mais significativa de CaCO_3 na região dos microporos (0,01-0,1 μm) e poros intermediários (0,13-10 μm). Condições com maiores teores de água (90%wc) impediram a difusão de CO_2 na região dos microporos. Por outro lado, apresentaram redução de poros para os grupos acima de 10 μm .

Os resultados do MIP mostraram que qualquer quantidade de água pode influenciar a reação de carbonatação e, conseqüentemente, a estrutura dos poros do

fibrocimento. No entanto, o teor de água utilizado implica na profundidade que ocorrerá a difusão do CO₂. A Tabela 8 apresenta o diâmetro médio dos poros das amostras de fibrocimento carbonatado e não carbonatado. Após a carbonatação acelerada, as amostras carbonatadas atingiram diâmetros de poros menores em relação ao REF, independentemente do teor de água utilizado no processo. O 60%wc-Carb apresentou os menores diâmetros de poros, o que corrobora com os valores de maior densificação e resistência apresentados pelo fibrocimento nesta condição.

Tabela 8 - Diâmetro médio do fibrocimento não carbonatado e carbonatado com diferentes teores de água (D50 – Diâmetro médio a 50% do volume acumulado).

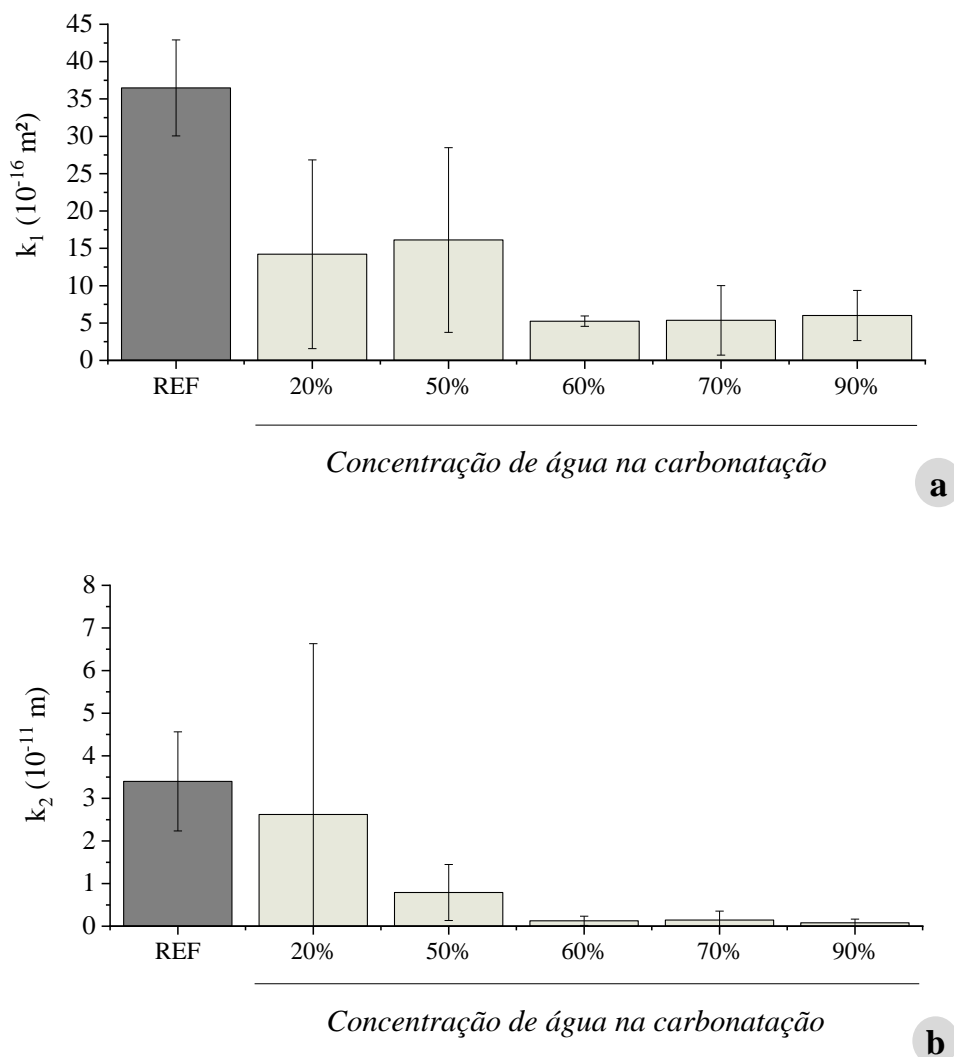
Diâmetro médio (D50) das amostras de fibrocimento carbonatadas									
Diâmetro	REF	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
(µm)	2,37	0,47	0,62	0,35	0,47	0,11	0,07	0,16	0,17

Fonte: própria autoria.

A Figura 35 apresenta os valores médios dos coeficientes de permeabilidade Darcian (k1) e não Darcian (k2) das amostras de fibrocimento carbonatadas e não carbonatadas.

A literatura associa o coeficiente k1 a valores mais representativos para a permeabilidade do fibrocimento (CARDOSO et al., 2004; INNOCENTINI et al., 2019). No entanto, a obtenção de valores k2 também é essencial para avaliar áreas específicas dos materiais. O estudo da permeabilidade ao ar avalia a passagem do ar nos materiais, através dos poros interligados. Para o fibrocimento, essa conectividade ocorre pelos capilares que conectam os poros maiores. Em geral, foram observados valores menores de k1 e k2 para as amostras carbonatadas. Isso sugere menor passagem de ar pelos poros capilares, devido à formação de CaCO₃ após carbonatação acelerada. Entre as amostras carbonatadas, 60% e 70%wc-Carb apresentaram menores taxas de permeabilidade, o que sugere maior adensamento da matriz cimentícia. Menores taxas de permeabilidade ao ar apresentaram maior carbonatação na região dos capilares de fibrocimento, pois não ocorreu a passagem de ar pelos poros. Esse fato pôde ser confirmado pela técnica MIP, que também apresentou valores médios de diâmetro de poros menores para essas mesmas amostras (60% e 70%wc-Carb).

Figura 35 - Parâmetros do fibrocimento não carbonatado e carbonatado obtidos nos ensaios de permeabilidade ao ar: a) Coeficiente darciano k_1 ; e b) coeficiente não Darciano k_2 .



Fonte: própria autoria.

As amostras carbonatadas com 20%, 50% e 90% de água apresentaram maiores coeficientes de permeabilidade (k_1 e k_2), o que sugere um menor avanço da reação de carbonatação devido à quantidade de água utilizada no processo. Estes resultados confirmam o desempenho físico-mecânico das amostras. Os coeficientes de permeabilidade ao ar para as amostras carbonatadas com 60% e 70% de água, corroboram com a maior rigidez e densidade aparente apresentadas na Tabela 7 e Figura 32.

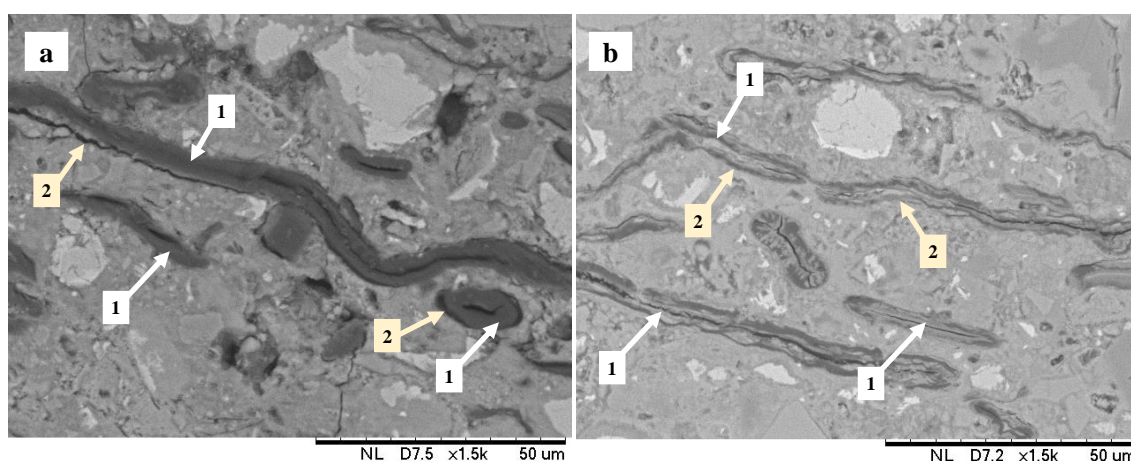
Durante a reação de carbonatação, os poros de conectividade tendem a ser os primeiros poros carbonatados por terem diâmetros menores. Isso pode selar os poros de

conectividade e isolar os poros maiores, o que dificulta a passagem do fluxo de ar. Por isso, a carbonatação acelerada precisa ser estudada com um conjunto de amostras e técnicas para entender o desenvolvimento da reação na estrutura de fibrocimento.

4.3.4. Análises microestruturais

As amostras de fibrocimento carbonatado apresentaram uma microestrutura compacta e adensada, conforme ilustrado pelas micrografias obtidas por MEV (Figura 36) em comparação com as amostras de referência. Após o processo de carbonatação, as fibras vegetais ficaram mais aderidas à matriz cimentícia, o que justifica os maiores valores de MOE (Tabela 7) apresentados pelas amostras carbonatadas. A obtenção do carbonato de cálcio e a densificação da matriz proporcionaram uma menor zona de transição fibra-matriz para as amostras carbonatadas com 60% de água, o que reduz o aparecimento de trincas e fissuras no material. Outro ponto a ser discutido é que as fibras vegetais apresentaram coloração diferente das amostras de referência após o processo de carbonatação. A hipótese para isso é a carbonatação na região dessas fibras, conforme explicado pelos resultados do EDS na Figura 37.

Figura 36 - Micrografias dos compósitos de fibrocimento: a) amostras não carbonatadas; e b) amostras carbonatadas com 60% de água. Seta 1: fibras vegetais. Seta 2: zona de transição entre fibra-matriz.

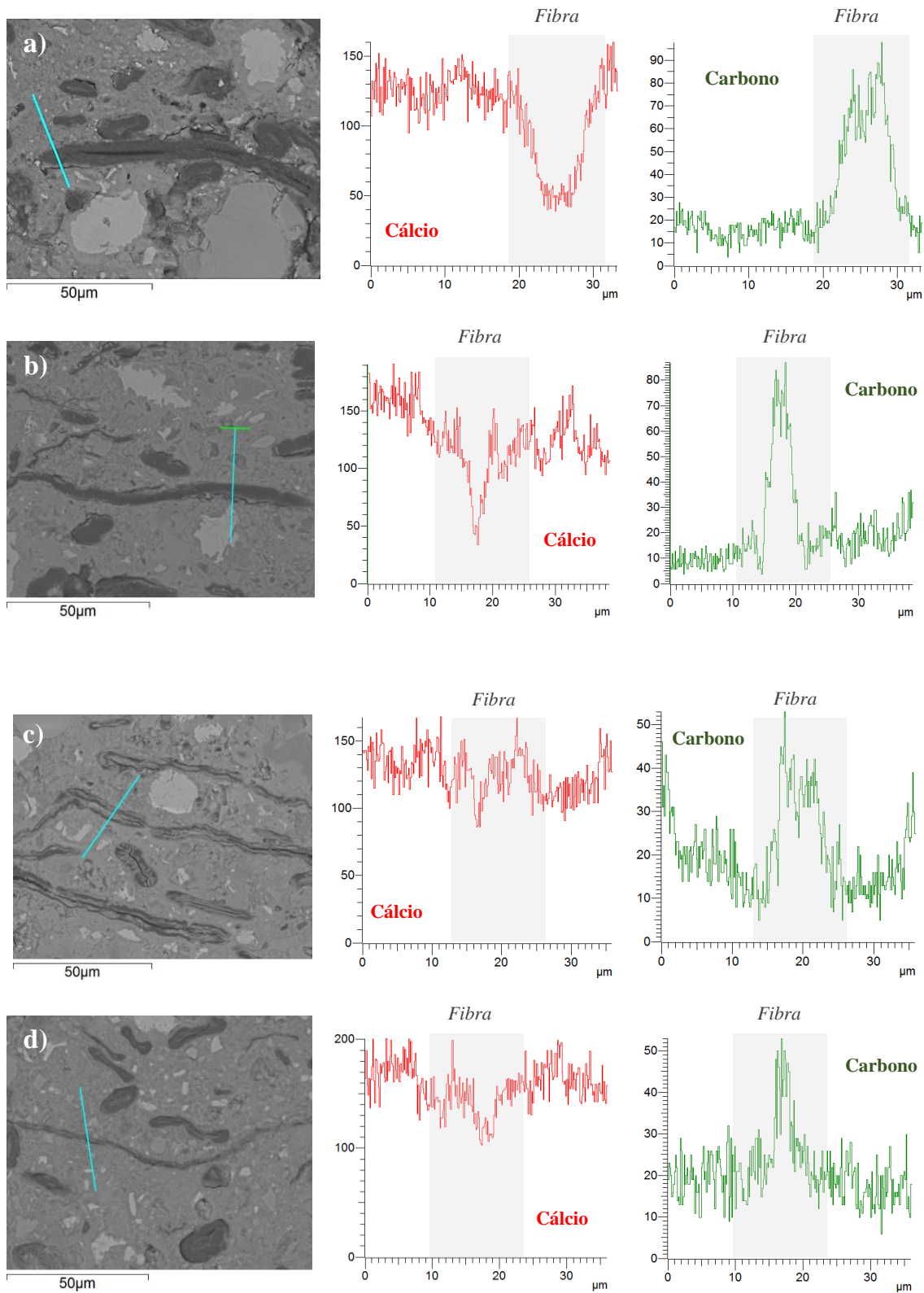


Fonte: própria autoria.

A Figura 37 ilustra a linha EDS da interface fibra-matriz das amostras carbonatadas e não carbonatadas. Os resultados mostram as curvas de cálcio e carbono para as regiões da matriz cimentícia e fibra vegetal. Foi possível observar um aumento na intensidade de cálcio na região da fibra vegetal após o processo de carbonatação. Concomitantemente, uma redução na intensidade de carbono foi observada na mesma região. Esse comportamento aponta para a reação do processo de carbonatação que ocorre a partir dos íons hidróxido de cálcio e dióxido de carbono. Isso mostra que além da matriz cimentícia, ocorreu carbonatação na região das fibras vegetais para a formação do carbonato de cálcio. Nas amostras carbonatadas com 60% de água (Figura 37c), é possível observar uma coloração diferente nas fibras vegetais, o que sugere a carbonatação dessas fibras.

Entre as amostras carbonatadas, não foram observadas diferenças aparentes entre as microestruturas, embora tenham obtido resultados físico-mecânicos e intensidades diferentes na linha EDS.

Figura 37 - Linha EDS de compósitos de fibrocimento: a) amostras não carbonatadas; b) amostras carbonatadas com 20% de água; c) amostras carbonatadas com 60% de água; e d) amostras carbonatadas com 90% de água.



Fonte: própria autoria.

4.4. Conclusão

O processo de carbonatação ocasionou uma densificação mais uniforme com teores de água entre 50-70% no fibrocimento. Os ensaios de MIP mostraram que menores teores de água (20% e 30%) influenciaram a colmatação de poros menores após a carbonatação, enquanto os maiores teores de água (80% e 90%) densificaram os poros de maiores tamanho. Como resultado, a carbonatação realizada com 60% de água obteve amostras menos permeáveis ao fluxo de ar, sugerindo uma maior formação de CaCO_3 na região dos poros capilares. Assim, foi observada uma forte ligação entre o desenvolvimento da reação de carbonatação e a água alocada nos poros da matriz cimentícia.

Os maiores valores de grau de carbonatação foram alcançados pelos materiais carbonatados com teores de água entre 50-70%. O fibrocimento carbonatado com 60% de água obteve um MOR de 18,73 MPa. Este comportamento equivale a um ganho de resistência de 90% quando comparado às amostras de referência. No entanto, o grau de carbonatação (57,90%) influenciou na obtenção de amostras mais rígidas com menor capacidade de deformação. As amostras carbonatadas com 50% de água não diferiram estatisticamente da condição carbonatada com 60% de água em termos de resistência, e mantiveram a capacidade de deformação do material preservada. Isso mostra que o teor de água apresentou um papel importante no processo de carbonatação, justamente por ser o principal veículo de dissociação do CO_2 . A escolha do teor adequado de água na carbonatação acelerada requer um conhecimento prévio da aplicação dos materiais, tendo em vista que a microestrutura do fibrocimento pode ser afetada de diferentes formas após o processo de carbonatação.

CAPÍTULO 5

Análise da evolução do processo de carbonatação acelerada e captura de CO₂ em compósitos de fibrocimento ao longo do tempo

Resumo

No intuito de estudar e compreender a evolução da carbonatação acelerada ao longo do tempo, o objetivo desse trabalho foi o de estudar o desenvolvimento da reação de carbonatação no fibrocimento, por meio de diferentes concentrações de água envolvidas no processo, velocidade da reação e tempo de carbonatação. As placas de fibrocimento foram produzidas pelo método de sucção e prensagem, e carbonatadas em autoclave laboratorial, com pressão de 5 bar, temperatura de 60°C e concentrações de água na amostra de 50%, 60% e 70%. O processo de carbonatação foi avaliado durante os tempos de 2 h, 12 h e 24 h, para as diferentes concentrações de água também avaliadas. A evolução do processo de carbonatação foi analisada por meio de análises de termogravimetria (TGA), grau de carbonatação, permeabilidade ao ar e ensaios físico-mecânicos. Os resultados mostraram que a carbonatação acelerada ocorreu de forma gradativa nos materiais ao longo do tempo. Nas primeiras 2 h de carbonatação foi possível observar um grau de carbonatação médio de 33% para as amostras avaliadas. Após as 24 h de carbonatação as amostras carbonatadas com 60% de água alcançaram os maiores valores de módulo de ruptura (18 MPa) e grau de carbonatação (57%). As análises de TGA e de permeabilidade mostraram que as amostras carbonatadas com 50% de água alcançaram a estabilização da carbonatação no tempo de 12 h, enquanto as demais amostras apresentaram progresso da carbonatação ainda no tempo de 24 h. As diferentes concentrações de água utilizadas durante a carbonatação interferiram na estrutura de poros do fibrocimento, assim como evidenciado pelas análises de permeabilidade ao ar. Apesar da carbonatação tender a enrijecer a matriz cimentícia para as amostras com 60% e 70% de água, foi observado que as amostras carbonatadas com 50% de água tiveram a capacidade de deformação preservada.

Palavras-chave: carbonatação acelerada; permeabilidade; concentração de água; porosidade; fibrocimento.

5.1. Introdução

As atividades desenvolvidas pela indústria de construção civil representam atualmente uma média 8% das emissões de dióxido de carbono em todo o mundo. A partir disso, tem sido constante a busca por tecnologias que auxiliem na redução dos poluentes lançados na atmosfera, a fim de mitigar os danos ocasionados ao meio ambiente (LIM et al., 2010; MONKMAN; MACDONALD, 2016).

Os materiais cimentícios apresentam forte potencial de encapsulamento do CO₂ atmosférico por meio do processo de carbonatação (LESTI; TIEMEYER; PLANK, 2013). De acordo com Shao, Monkman e Wang (2000), a carbonatação dos materiais à base de cimento representa uma captura substancial de carbono que não é considerada nos estoques de emissões. Chen, Bai e Gao (2021) complementam que o processo de carbonatação ocorre ao longo de toda a vida útil dos materiais cimentícios, o qual motiva ainda mais as investigações para utilização de novas tecnologias na área.

A carbonatação é um processo que ocorre predominantemente pela difusão do CO₂ pelos poros da matriz cimentícia, onde ocorre a reação com os íons de hidróxido de cálcio para formação do carbonato de cálcio (CaCO₃). Para fibrocimentos reforçados com fibras vegetais, a carbonatação pode ser benéfica tendo em vista que a formação do CaCO₃ densifica a matriz cimentícia, melhora a interface fibra-matriz, aumenta a resistência mecânica do material e reduz a degradação alcalina das fibras (FILOMENO et al., 2020; FIORONI et al., 2020; TONOLI et al., 2019).

Segundo Martins et al. (2018), o efeito da carbonatação no fibrocimento pode ser estudado por meio da utilização de ensaios acelerados em câmaras de carbonatação. Tal processo utiliza uma atmosfera com condições controladas e maiores concentrações de CO₂, visto que ambientes naturais possuem somente 0,03% de concentração média de CO₂ (CASTELLOTE et al., 2009). A adequação das condições associadas à carbonatação acelerada implica na velocidade e eficiência com que a reação avança em um material cimentício. Isso engloba a composição e microestrutura do material a ser carbonatado, e os parâmetros utilizados durante o processo de carbonatação (JANG et al., 2016).

Dentre os parâmetros envolvidos na carbonatação acelerada estão a temperatura, pressão, concentração de CO₂, umidade relativa e tempo. Todos esses fatores vão influenciar na difusividade do CO₂ pelos poros insaturados da matriz cimentícia (JANG et al., 2016). De acordo com Elsalamawy, Mohamed e Kamal (2019), as concentrações ideais

de água envolvidas no processo para que a carbonatação alcance seu nível máximo, está entre 50-70%. Entretanto, esses valores podem variar em relação a microestrutura apresentada pelo material e pela temperatura utilizada no sistema (JANG et al., 2016). Drouet et al. (2019) reforça que o aumento da temperatura pode reduzir a concentração de água em equilíbrio no processo. Com isso, os melhores níveis de temperatura encontram-se em até 60°C para formação do CaCO_3 de forma viável (DROUET et al., 2019; DROUET; POYET; TORRENTI, 2015).

O parâmetro da pressão também influencia na eficiência da carbonatação acelerada. Como a matriz cimentícia é progressivamente carbonatada, baixas pressões podem dificultar a difusividade do CO_2 pelos poros da matriz (BERNAL et al., 2014; MO et al., 2016). Zhang e Shao (2016) completam que o CO_2 absorvido na carbonatação acelerada pelos materiais cimentícios aumenta à medida que a pressão utilizada também é aumentada. O tempo de carbonatação é outro fator importante a ser avaliado. Como a dissociação do CO_2 e a reação com o hidróxido de cálcio ocorre de forma rápida, o tempo de exposição dos materiais cimentícios ao processo interfere no grau de carbonatação atingido (KASHEF-HAGHIGHI; SHAO; GHOSHAL, 2015; SHI et al., 2012). Zhan et al. (2019) concluíram em seus estudos que a resistência de pastas de cimento aumentou gradativamente durante uma carbonatação de 24 h, e o incremento ocorreu nas primeiras 2 h. No caso, a estabilização da reação de carbonatação ocorre a partir da combinação de vários parâmetros, o qual implica nas características obtidas por cada material.

Até o momento, o processo de carbonatação acelerada e os efeitos causados em materiais cimentícios tem sido muito explorado. No entanto, ainda não são claras as informações quanto aos parâmetros envolvidos ao processo para a carbonatação do fibrocimento. A microestrutura dos materiais de fibrocimento é muito irregular, o qual dificulta o entendimento da difusão do CO_2 nos poros da matriz cimentícia, e evolução da formação do CaCO_3 ao longo do tempo. A profundidade alcançada pela carbonatação, microestrutura, composição química da camada carbonatada e as influências sob o desempenho físico-mecânico necessitam de maiores investigações. Portanto, este trabalho estudou os ajustes dos parâmetros de concentração de água e tempo de exposição ao CO_2 dos materiais de fibrocimento na carbonatação acelerada sob aspectos físicos, químicos, mecânicos e de permeabilidade.

5.2. Materiais e método

5.2.1. *Produção das placas de fibrocimento*

As amostras de fibrocimento foram confeccionadas pelo método de sucção e prensagem, conforme os pontos 2.2.1 e 2.2.2 do Capítulo 2 da tese. A formulação adotada para produção das amostras foi de 78,20% de cimento Portland CP V – ARI, 13,80% de calcário e 8% de polpa celulósica branqueada de eucalipto, com base no trabalho de Correia et al. (2018) e nos resultados obtidos no Capítulo 3 deste estudo.

Após a produção do fibrocimento, as amostras foram vedadas de forma saturada para cura inicial de 2 dias.

5.2.2. *Processo de carbonatação acelerada*

Após o processo da cura inicial, foi iniciado o processo de carbonatação acelerada em autoclave laboratorial, conforme o ponto 3.2.2 do Capítulo 3 deste trabalho. Com base nos resultados obtidos pelo Capítulo 4 desta tese, as concentrações de água utilizadas na carbonatação do fibrocimento foram de 50%, 60% e 70%. Foram mantidos os parâmetros de 60°C de temperatura, 5 bar de pressão e saturação de CO₂ (~100%).

O tempo de carbonatação também foi uma variável de estudo a fim de averiguar a velocidade da reação sob diferentes concentrações de água, e a estabilização da formação de CaCO₃ durante o processo (ZHAN et al., 2019). Assim, foram utilizados os tempos de 2 h, 12 h e 24 h de carbonatação.

5.2.3. *Análise termogravimétrica e grau de carbonatação*

A evolução do processo de carbonatação foi avaliada por meio de análises de termogravimetria (TGA) e obtenção do grau de carbonatação (GC). O preparo das amostras, parâmetros de análise e o cálculo do grau de carbonatação seguiram os mesmos procedimentos descritos no tópico 2.2.7 do Capítulo 2.

5.3. *Ensaio de permeabilidade ao ar*

Foram realizadas análises de permeabilidade ao ar nas amostras de fibrocimento carbonatados com diferentes teores de água e tempo de carbonatação. O intuito deste ensaio foi o de acompanhar o desenvolvimento da reação de carbonatação na permeabilidade do material, sob as variações dos parâmetros de carbonatação. O procedimento da análise, assim como os cálculos dos coeficientes de permeabilidade foram realizados conforme as descrições do tópico 4.2.5 desta tese e dos estudos de Innocentini et al. (2022)

5.2.4. *Caracterização física e mecânica dos materiais de fibrocimento*

Para os ensaios físicos e mecânicos as placas de fibrocimento foram cortadas nas dimensões de 160 mm x 40 mm x 5 mm. O procedimento de ensaio para os testes físicos ocorreu com base na norma ASTM – C 948 (1981), o qual foram obtidas as propriedades de densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA).

Os ensaios mecânicos ocorreram conforme os trabalhos de Correia et al. (2018) e Urrea-Ceferino et al. (2017), e foram obtidas as propriedades de módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e energia específica (SE).

5.3. **Resultados e discussão**

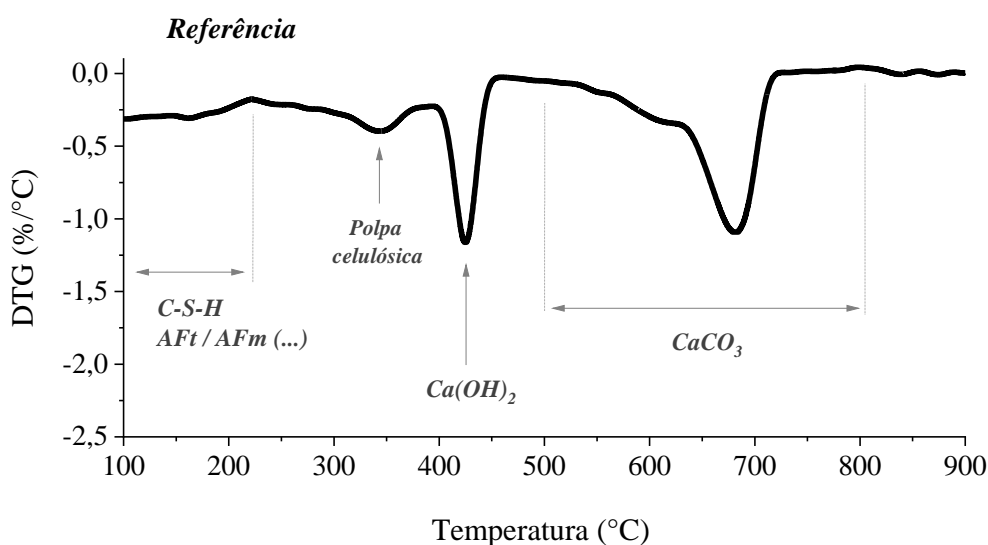
5.3.1. *Evolução do grau de carbonatação em função do tempo*

A evolução do grau de carbonatação das amostras carbonatadas com diferentes concentrações de água e tempo, aferida pelas análises de termogravimetria (TGA), encontra-se nas Figuras 38 e 39.

Para as amostras não carbonatadas, é possível observar uma intensidade maior para o Ca(OH)_2 e uma pequena presença do CaCO_3 (Figura 38). O processo de hidratação do material cimentício resulta principalmente na formação do Ca(OH)_2 que, por sua vez, é o principal responsável pela degradação da fibra vegetal no fibrocimento. Após o

processo de carbonatação acelerada nota-se uma redução significativa na intensidade do hidróxido de cálcio e aumento do carbonato de cálcio, conforme mostrado pela Figura 39. Em comparação com as amostras de referência, observou-se que os materiais carbonatados apresentaram um aumento significativo na formação do CaCO_3 independente da concentração de água e tempo de carbonatação.

Figura 38 - Curva DTG do fibrocimento não carbonatado (referência).



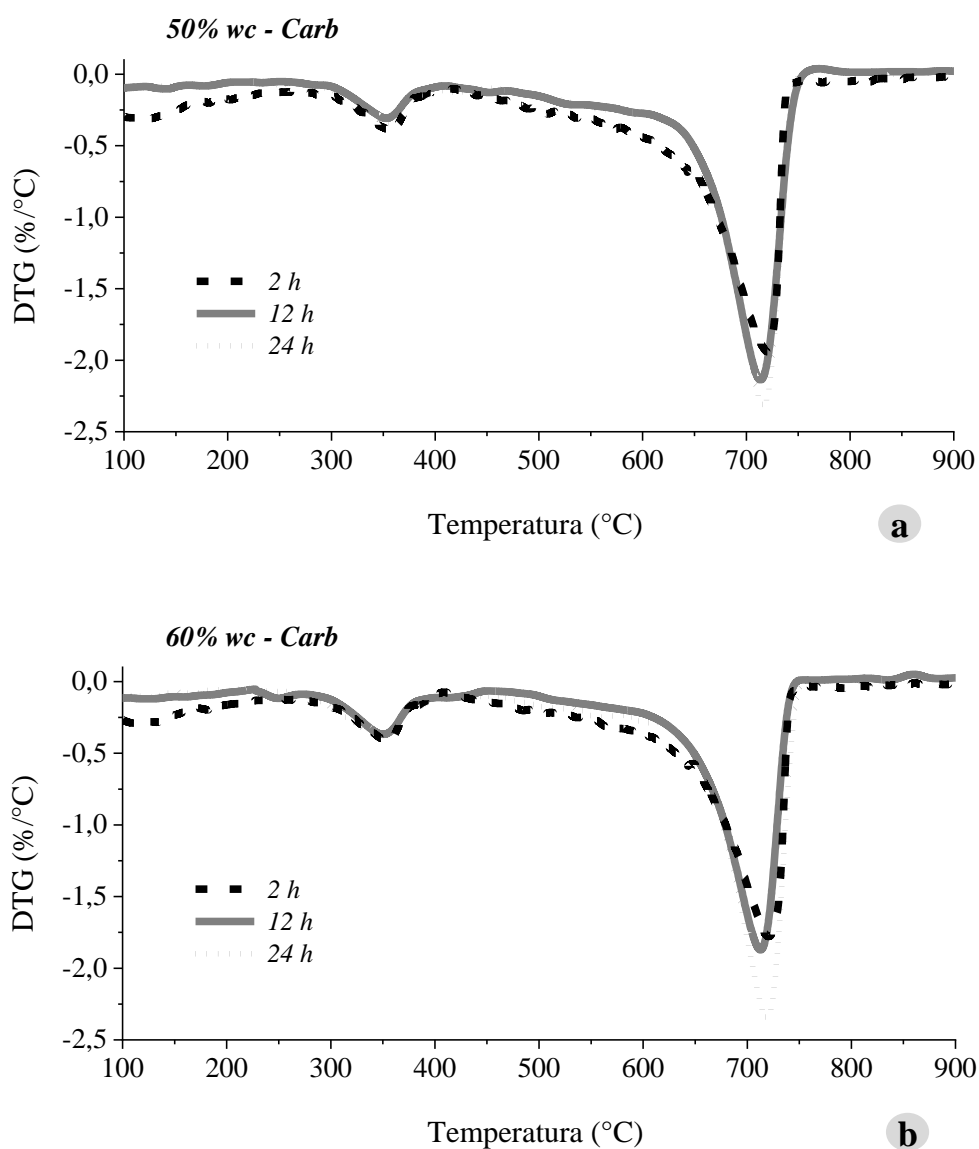
Fonte: própria autoria.

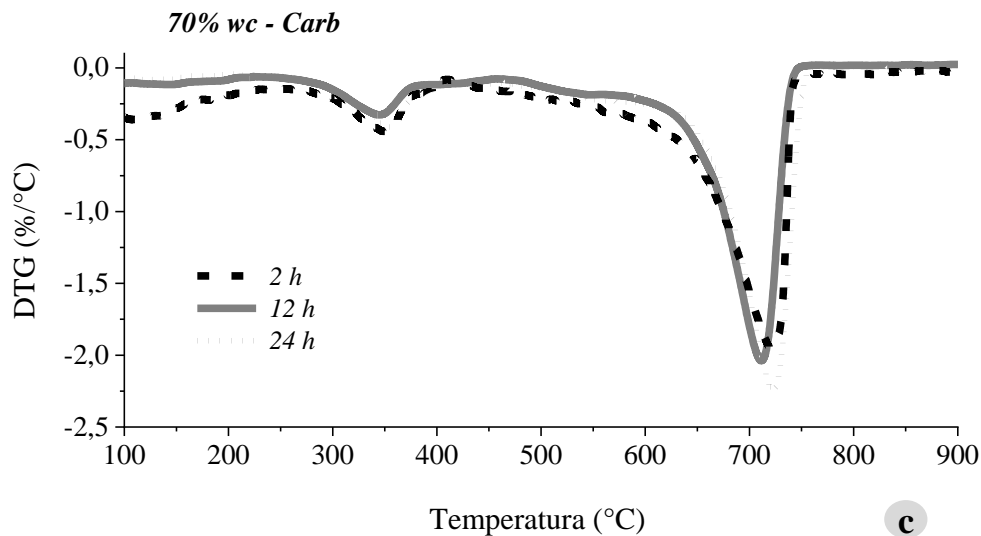
Entre as amostras carbonatadas verificou-se um crescimento gradativo na formação do CaCO_3 ao longo do tempo de carbonatação. Esse fato ocorreu para as três condições carbonatadas: 50%wc-Carb (Figura 39a), 60%wc-Carb (Figura 39b) e 70%wc-Carb (Figura 39c). A presença do hidróxido de cálcio na faixa dos 400 – 500°C foi quase que inexistente para todas as condições avaliadas após a carbonatação, independente da concentração de água e tempo. Isso mostra a eficácia da reação de carbonatação nas primeiras 2 h de exposição do fibrocimento na câmara de CO_2 , o qual possibilitou um alcance médio de 33,70% no grau de carbonatação (Tabela 9).

A concentração de água influenciou na velocidade da reação de carbonatação e no grau de carbonatação (GC) alcançado, assim como mostrado pela Figura 39 e Tabela 9. A formação do CaCO_3 foi maior para a condição 50%wc-Carb para os tempos de 2 h e 12 h, em comparação às condições 60%wc-Carb e 70%wc-Carb. As amostras

carbonatadas com concentração de água de 50% atingiram um GC superior às demais condições em 11,50% para o tempo de 12 h. Isso mostra que a estabilização da reação para formação do carbonato de cálcio foi mais rápida para a condição 50%wc-Carb, devido à quantidade de água utilizada no processo de carbonatação. Apesar de uma estabilização da carbonatação um pouco mais lenta, a condição 60%wc-Carb alcançou o maior grau de carbonatação (57,90%) para o tempo de 24 h, como no trabalho de Filomeno et al. (2020).

Figura 39 - Curvas DTG do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada: a) 50% de teor de água; b) 60% de teor de água; e c) 70% de teor de água.





Fonte: própria autoria.

A carbonatação acelerada também se mostrou eficaz na carbonatação do C-S-H a partir do tempo de 12 h, para todas as condições avaliadas. Tal comportamento foi notado pela ausência das bandas de degradação na faixa de temperatura de 100 – 280°C (DROUET et al., 2019). Segundo Li et al. (2020), o consumo do C-S-H pela reação de carbonatação é um pouco mais lento em comparação ao CaCO_3 . No entanto, as curvas de DTG mostraram que a partir do tempo de 12 h o C-S-H foi consumido pela reação de carbonatação (Figura 39). A carbonatação do C-S-H é responsável pela obtenção de um gel altamente polimerizado e estável, o qual mantém uma morfologia semelhante ao C-S-H encontrado na hidratação convencional (LI et al., 2020; MORANDEAU; THIÉRY; DANGLA, 2014).

Tabela 9 - Grau de carbonatação (%) do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada.

Grau de carbonatação (GC %)			
Tratamentos	2 h	12 h	24 h
50%wc-Carb	35,00	53,40	54,60
60%wc-Carb	34,50	44,50	57,90
70%wc-Carb	31,60	40,00	54,70

Fonte: própria autoria.

5.3.2. Permeabilidade ao ar de compósitos de fibrocimento carbonatados

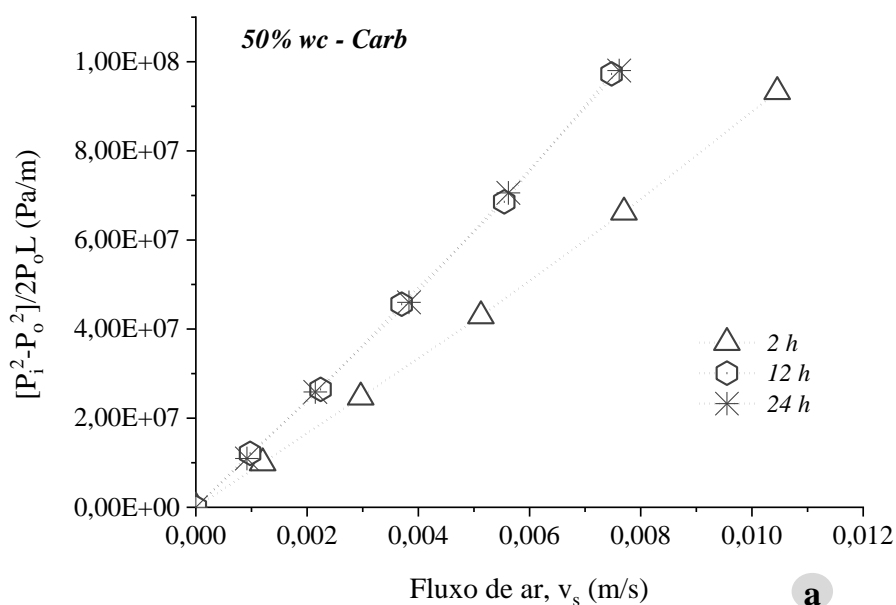
As mudanças ocasionadas aos compósitos de fibrocimento após a carbonatação acelerada foram aferidas pelas análises de permeabilidade ao ar. A Figura 40 ilustra a velocidade de passagem do ar sobre a microestrutura das amostras carbonatadas com diferentes concentrações de água e tempo. A literatura explica que a formação do CaCO_3 durante o processo de carbonatação tende a preencher os espaços vazios do material, responsável pela densificação da matriz cimentícia (FILOMENO et al., 2020; JANG et al., 2016). Isso ocasiona a modificação da permeabilidade do material e, conseqüentemente, surge a possibilidade de se utilizar a técnica para avaliar a evolução da carbonatação sobre o fibrocimento.

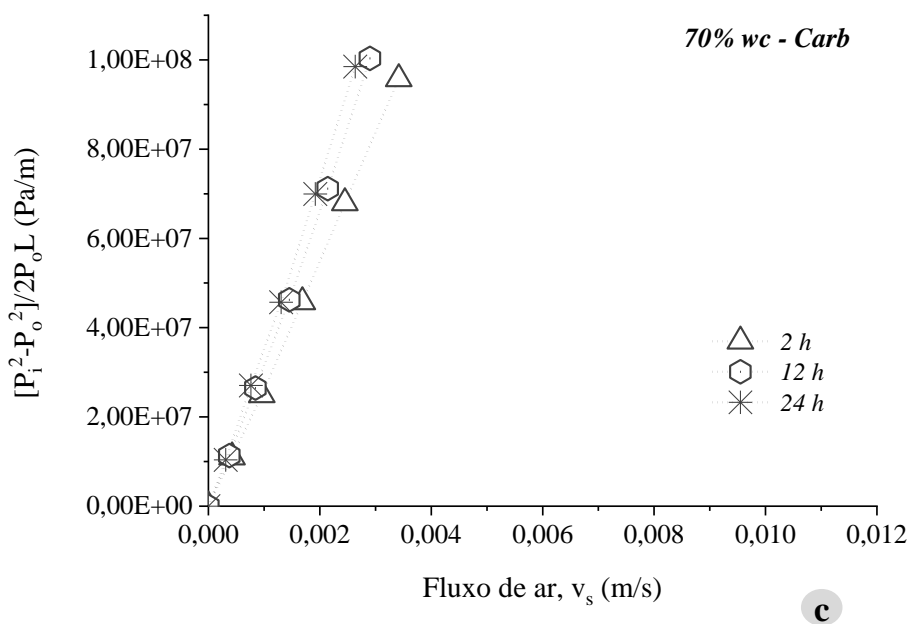
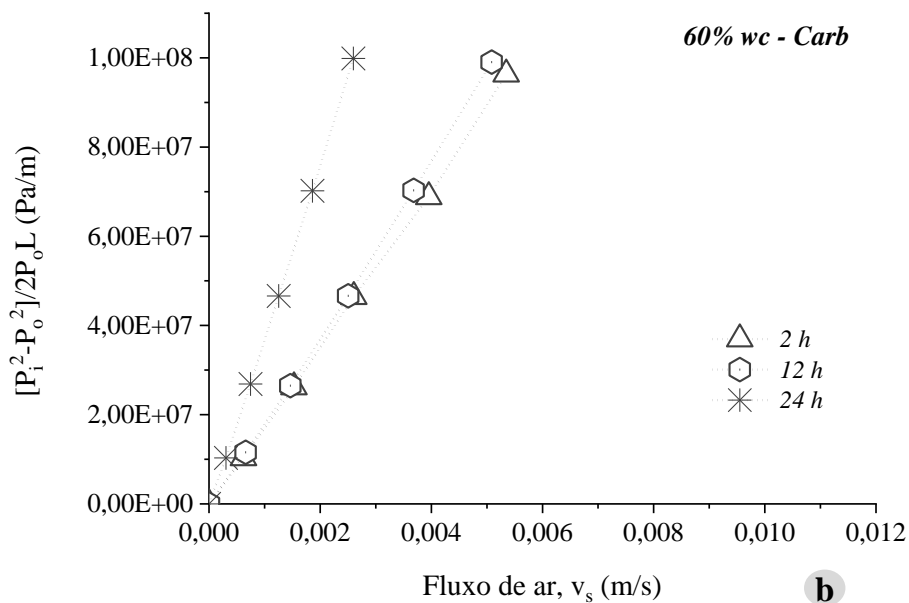
Assim como computado pelas análises de TGA, é possível observar uma evolução gradativa da reação de carbonatação ao longo do tempo. Independentemente das concentrações de água (50, 60 e 70%) utilizadas durante o processo, o fibrocimento mostrou-se menos permeável à medida que esteve maior tempo exposto ao CO_2 . A condição 50%wc-Carb (Figura 40a) mostrou-se mais permeável que as condições 60%wc-Carb e 70%wc-Carb. Logo, as amostras carbonatadas com 50% de água foram menos densificadas durante a carbonatação do que as demais condições avaliadas. Ainda que os valores de GC% alcançados pela condição 50%wc-Carb tenham sido significativos, não foi suficiente para densificar as amostras como nas condições 60%wc-Carb e 70%wc-Carb. Outra possibilidade a ser levada em consideração é que a condição 50%wc-Carb pode ter sido carbonatada em poros diferentes que as demais condições. Por exemplo, as condições 60%wc-Carb (Figura 40b) e 70%wc-Carb (Figura 40c) podem ter favorecido a carbonatação dos poros conectivos, os quais são responsáveis pela permeabilidade do material. Ou ainda podem ter efetuado o preenchimento dos poros presentes na superfície das amostras avaliadas, impedindo com maior facilidade a passagem do ar durante as análises. Tal fato, motiva o auxílio de outras técnicas como complementação no entendimento das avaliações por permeabilidade.

Em questões de estabilização da reação de carbonatação, a condição 50%wc-Carb apresentou maior estabilidade a partir do tempo de 12 h. Comparando com o tempo de 24 h de carbonatação, a permeabilidade para ambos os tempos foi praticamente que a mesma. O mesmo comportamento foi observado nas análises de TGA (Figura 39), e nos resultados obtidos pelo grau de carbonatação (Tabela 9). A estabilização da reação de carbonatação

ocorreu de forma mais gradativa para as condições 60%wc-Carb e 70%wc-Carb. As amostras 70%wc-Carb (Figura 40c) mostraram-se também menos permeáveis que as demais condições nos tempos de 2 h e 12 h de carbonatação. A concentração de água em 70% pode ter favorecido a carbonatação dos poros conectivos, ou até mesmo o preenchimento dos poros superficiais das amostras avaliadas. De modo geral, a técnica de permeabilidade ao ar mostra que o tempo possui uma grande influência na estabilização da reação de carbonatação, a partir das diferentes concentrações de água utilizadas no processo.

Figura 40 - Permeabilidade ao ar do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada: a) 50% de teor de água; b) 60% de teor de água; e c) 70% de teor de água.





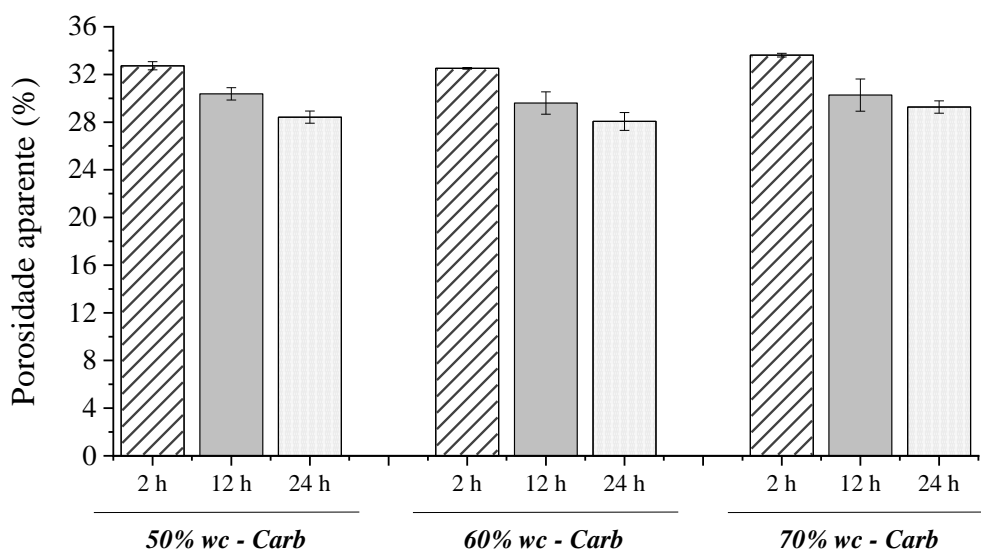
Fonte: própria autoria.

5.3.4. Desempenho físico-mecânico dos compósitos de fibrocimento carbonatados

Como observado nos ensaios de permeabilidade ao ar da Figura 40, a capacidade de permeação do fibrocimento tende a diminuir à medida que ocorre um aumento do tempo de carbonatação. Esse comportamento pode ser confirmado pela porosidade aparente apresentado pelos fibrocimentos carbonatados da Figura 41. Nota-se que,

independentemente da concentração de água utilizada para carbonatação, a porosidade aparente tende a diminuir gradativamente conforme a reação de carbonatação progride no material. O CaCO_3 é o principal responsável pela redução da porosidade aparente, decorrente ao preenchimento dos espaços vazios e densificação da matriz cimentícia (Figura 42).

Figura 41 - Porosidade aparente do fibrocimento submetido a diferentes teores de água (50, 60 e 70%) e tempos (2, 12 e 24 h) durante a carbonatação acelerada.

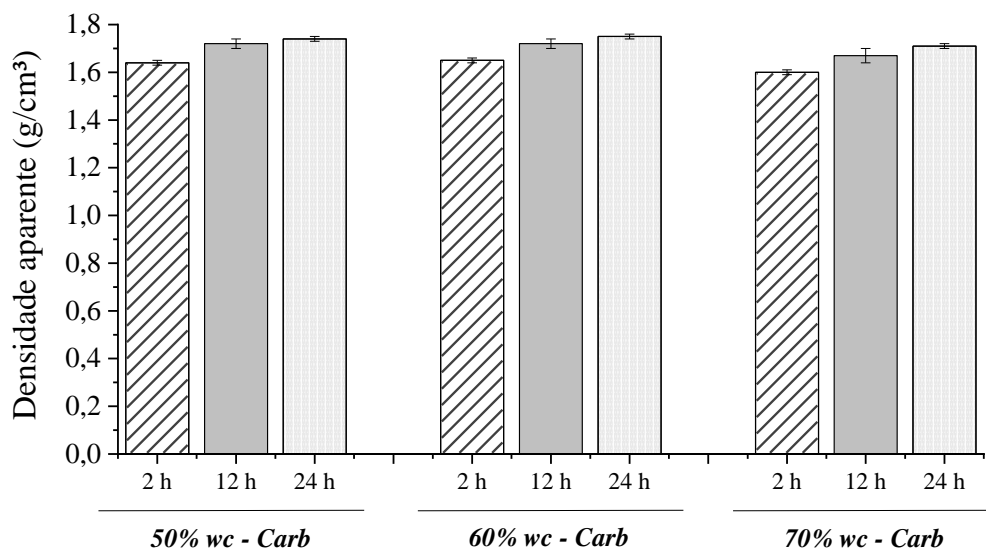


Fonte: própria autoria.

A densificação da matriz cimentícia ocorreu de forma gradativa ao longo do tempo de carbonatação para todas as condições, assim como aconteceu para porosidade aparente. A redução média da porosidade aparente ao longo do tempo de carbonatação foi de 2%. No tempo de 2 h a porosidade aparente média foi de 32,95% entre as condições avaliadas, enquanto em 24 h de carbonatação os materiais tiveram uma redução no valor para 28,58% (Figura 41). A densidade aparente média obtida para o tempo de 2 h de carbonatação foi de 1,63 g/cm³, e para o tempo de 24 h observou-se um aumento para 1,73 g/cm³ como ilustrado pela Figura 42. Com isso, foi computada diferença estatística significativa entre os tempos de carbonatação na porosidade aparente e densidade aparente de todas as condições avaliadas (50, 60 e 70%wc-Carb). Entretanto, para as

concentrações de água utilizadas na carbonatação não houve diferença estatística significativa.

Figura 42 - Densidade aparente do fibrocimento submetido a diferentes teores de água (50, 60 e 70%) e tempos (2, 12 e 24 h) durante a carbonatação acelerada.



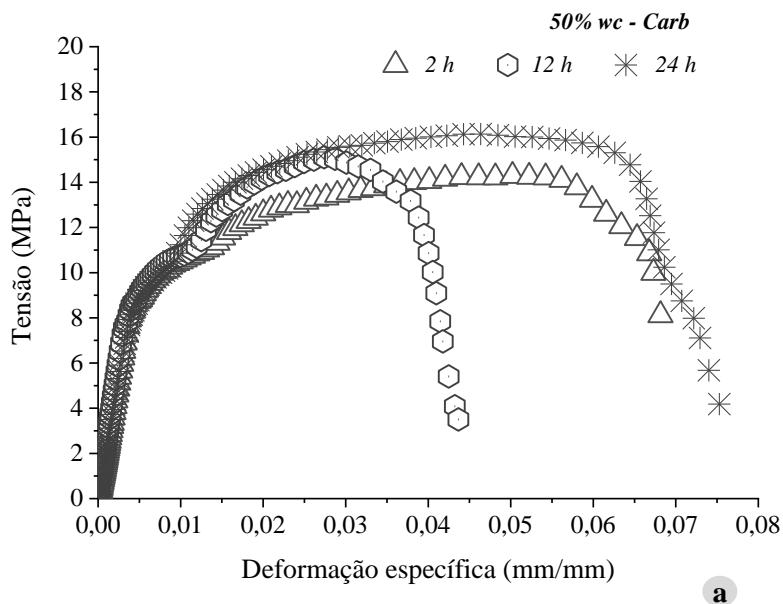
Fonte: própria autoria.

A redução na porosidade aparente e aumento na densificação justificam o desempenho mecânico alcançado pelo fibrocimento após a carbonatação. De acordo com a Figura 43, o tempo de exposição ao CO₂ também influenciou de forma gradativa no aumento de ganho de resistência do fibrocimento. O mesmo comportamento foi observado para todas as condições avaliadas (50, 60 e 70%wc-Carb). Uma matriz mais compacta e densa possibilita a obtenção de um material menos sujeito às trincas e fissuras, o qual promove um aumento de resistência devido à carbonatação acelerada. O tempo de carbonatação permitiu uma resistência média de 17,4 MPa para o tempo de 24 h, em comparação ao valor de 14,64 MPa para 2 h de carbonatação. Isso significa um ganho médio de 18% ao longo do tempo, para as condições em avaliação (50, 60 e 70%wc-Carb).

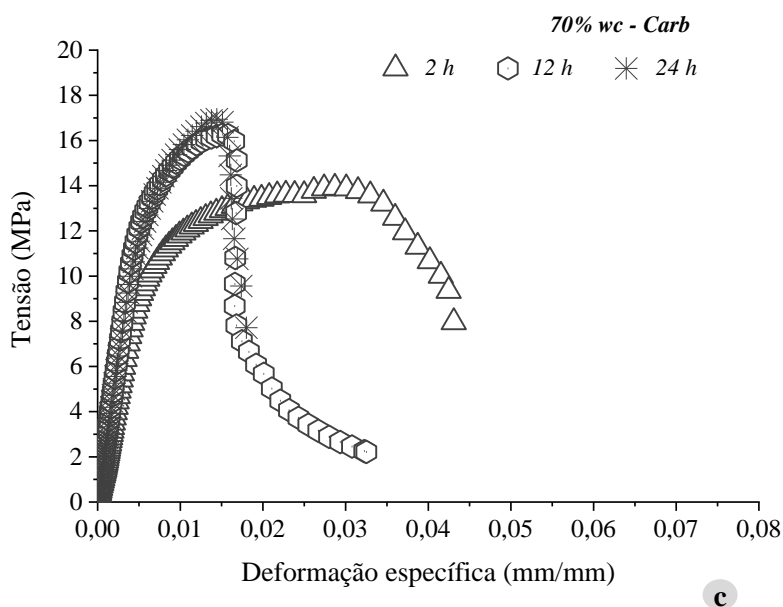
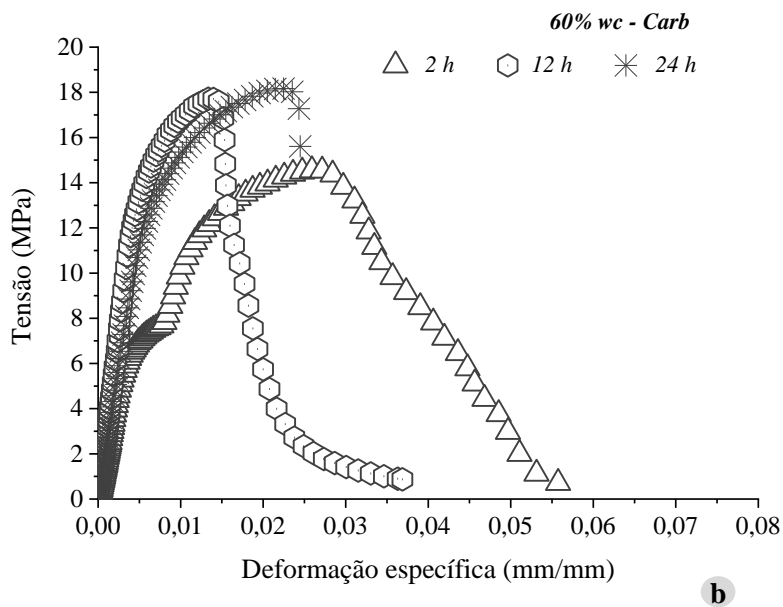
No entanto, observou-se que o aumento da densificação do fibrocimento ocasionou maior aderência da fibra de reforço na matriz cimentícia, responsável por aumentar a rigidez do material. As curvas de tensão das Figuras 43b e 43c ilustram esse

comportamento, devido a redução da capacidade de deformação do material à medida que se aumentou o tempo de carbonatação. Tal comportamento não foi identificado para a condição 50%wc-Carb. A concentração de água em 50% preservou a capacidade de deformação do material, mesmo após o processo de carbonatação. Isso mostra que a carbonatação pode ter ocorrido predominantemente em regiões de poros diferentes, principalmente nos poros localizados na interface fibra-matriz.

Figura 43 - Curvas de tensão e deformação específica do fibrocimento submetido a diferentes teores de água e tempos durante a carbonatação acelerada: a) 50% de teor de água; b) 60% de teor de água; e c) 70% de teor de água.



a



Fonte: própria autoria.

A concentração de água utilizada durante o processo de carbonatação, infere na velocidade da profundidade atingida pela reação. A quantidade adequada de água, além de facilitar a difusão do CO_2 pelos poros da matriz pode proporcionar uma maior solubilização do mesmo e, conseqüentemente, uma facilitação da reação de carbonatação (ELSALAMAWY; MOHAMED; KAMAL, 2019; JANG et al., 2016). Além disso, o tempo de exposição do material ao CO_2 pode influenciar a carbonatação de outros

produtos de hidratação (KASHEF-HAGHIGHI; SHAO; GHOSHAL, 2015). Um exemplo disso são os resultados das condições carbonatadas com o tempo de 24 h, o qual obtiveram uma capacidade de deformação superior aos materiais carbonatados com 12 h. No caso, o tempo de 24 h favoreceu a carbonatação de produtos que preservaram a resistência do material e aumentaram o potencial de absorção de energia de todas as condições avaliadas (50, 60 e 70%wc-Carb).

5.4. Conclusão

A carbonatação acelerada tem sido estudada como processo de cura para o fibrocimento, a fim de mitigar a degradação sofrida pelas fibras vegetais, reduzir a porosidade e, conseqüentemente, melhorar o desempenho mecânico. No entanto, a definição dos parâmetros mais adequados para o processo depende de muitos fatores. A concentração de água implica na velocidade e facilidade com que o CO₂ se difunde no material para reação, e o tempo utilizado para o processo influencia na viabilidade de todo o sistema de produção do fibrocimento.

A partir disso, os resultados desse estudo mostraram que a carbonatação acelerada progride no material gradativamente em função de um tempo de 24 h. O grau de carbonatação (GC) calculado a partir da técnica de TGA foi de 57,90% para os materiais carbonatados com 60% de água. Entretanto, os materiais carbonatados com 50% de água obtiveram uma estabilização do processo de carbonatação nas primeiras 12 h, conforme mostraram os resultados de permeabilidade ao ar e de TGA.

O processo de carbonatação ocasionou a densificação da matriz cimentícia, reduzindo a porosidade do material e, como consequência, aumentando a resistência mecânica do fibrocimento carbonatado. Os materiais carbonatados com 60% de água obtiveram resistência mecânica de 18 MPa após o tempo de 24 h. No entanto, apresentaram uma capacidade de deformação comprometida devido a rigidez ocasionada após a carbonatação. A concentração de água em 50% favoreceu uma carbonatação mais uniforme e preservou a capacidade de deformação do fibrocimento. Isso mostra que a alteração dos parâmetros de carbonatação implicam na velocidade e mudanças da microestrutura do material.

IV. CONCLUSÃO FINAL

O presente trabalho reitera o potencial de utilização da carbonatação acelerada como cura dos materiais de fibrocimento. Além de mitigar os problemas de degradação alcalina sofrido pelas fibras vegetais, a carbonatação acelerada pode proporcionar aos materiais cimentícios ganho de resistência, melhorias nas propriedades físicas, microestruturais, estabilidade dimensional e aumento de durabilidade. Os resultados encontrados mostraram que a carbonatação acelerada pode ser influenciada de diferentes formas pelos parâmetros envolvidos no processo, o qual também afetam o desempenho e as características apresentadas pelo fibrocimento.

- A carbonatação acelerada pode ser utilizada como alternativa aos processos de cura convencionais do fibrocimento. A exposição dos materiais ao CO₂ possibilitou períodos reduzidos de ganho de resistência (3 dias), o qual não diferiram significativamente das amostras de fibrocimento com curas convencionais (7 e 28 dias). Os ensaios de envelhecimento acelerado (200 ciclos) não influenciaram na perda de resistência dos materiais carbonatados, mostrando que a carbonatação acelerada pode favorecer a produção de materiais cimentícios em menores idades, sem comprometer o desempenho físico-mecânico desses materiais.
- A concentração de polpa celulósica mostrou-se influenciar na formação da microestrutura do fibrocimento e, conseqüentemente, na difusão do CO₂ na carbonatação. A utilização de 8% de polpa celulósica favoreceu a obtenção de melhores resultados físico-mecânicos do fibrocimento, devido à disponibilidade dos constituintes da matriz cimentícia. No entanto, as concentrações mais elevadas de polpa celulósica (15%) favoreceram a reação de carbonatação no fibrocimento devido à uma maior retenção de água durante o processo, o qual preservou a capacidade de deformação dos materiais.
- A concentração de água na amostra apresentou influência significativa no grau de carbonatação e modificação da microestrutura do fibrocimento. As menores concentrações de água (20%) mostraram influenciar a reação de carbonatação predominantemente em poros menores, nas regiões mais próximas das polpas celulósicas. Isso possibilitou a obtenção de amostras mais rígidas, com elevados valores de módulo de elasticidade (11,43 GPa). As maiores concentrações de água favoreceram a carbonatação em poros de maior tamanho, enquanto as concentrações

intermediárias de água permitiram uma carbonatação mais uniforme e eficaz. A carbonatação acelerada com concentrações de água de 50, 60 e 70% de água obtiveram grau de carbonatação médio de 54% e módulo de ruptura de 17 MPa.

- O tempo de exposição do material à carbonatação acelerada, sob diferentes concentrações de água, afetou o desenvolvimento da reação de carbonatação no fibrocimento. A concentração de água de 50% favoreceu uma estabilização mais rápida da carbonatação (12 h). As amostras carbonatadas com 60% alcançaram maior grau de carbonatação (57%), apesar de demandarem um tempo de carbonatação de 24 h. Concentrações de água de 60% e 70% influenciaram a obtenção de amostras com maiores valores de módulo de ruptura, módulo de elasticidade e densidade aparente.

O estudo dos parâmetros envolvidos na carbonatação acelerada mostra-se relevante para utilização do processo no fibrocimento. As alterações dos parâmetros associados à carbonatação influenciam nos mecanismos de tempo e profundidade da reação, o qual proporcionam o alcance de diferentes graus de carbonatação e resultam no desenvolvimento de materiais mais resistentes, duráveis, menos permeáveis e de melhor estabilidade dimensional. O entendimento e a compreensão da carbonatação acelerada podem favorecer a obtenção de fibrocimentos em menor tempo e com diferentes características microestruturais. Além disso, pode potencializar a utilização da técnica no encapsulamento do CO₂ atmosférico e otimizar as etapas de produção do fibrocimento, proporcionando ganhos significativos para indústria de construção civil.

V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A carbonatação acelerada aplicada ao fibrocimento mostra-se como um processo influenciado por diversos parâmetros para atingir sua máxima eficiência. Dentre os parâmetros envolvidos no processo estão a concentração de CO₂, tempo de carbonatação, temperatura, pressão, teor de água e constituintes da matriz cimentícia. Os resultados do presente estudo mostraram que a carbonatação acelerada pode ser utilizada como processo de cura para fibrocimentos reforçados com fibras vegetais. Além disso, foi observado que a alteração dos parâmetros de carbonatação influenciam na dinâmica da reação e, conseqüentemente, nos efeitos ocasionados no material. Contudo, as investigações realizadas até o momento mostram que existem tópicos que ainda precisam ser mais explorados. Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se indicar os seguintes assuntos:

- Avaliação dos parâmetros de temperatura, pressão e concentração de CO₂ no processo de carbonatação: impactos na cinética da reação e os efeitos na microestrutura, permeabilidade e desempenho físico-mecânico do fibrocimento;
- Estudo da influência dos teores dos constituintes da matriz cimentícia no processo de carbonatação, tais como tipo de cimento e adições minerais;
- Estudo do desenvolvimento da reação de carbonatação em matrizes de fibrocimento reforçados com diferentes tipos e teores de reforço: fibras sintéticas, fibras vegetais, macro fibras, nanofibras, polpas celulósicas etc.;
- Avaliação conjunta dos diversos parâmetros da carbonatação, e estruturação de um modelo matemática de descrição da reação no fibrocimento.

REFERÊNCIAS

AGOPYAN, V. et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 527–536, 2005.

ACI Committee 544. 1999. Measurement of Properties of Fiber Reinforced Concrete (**ACI 544.2R-89**) Manual of Concrete Practice, 12 p.

AKINWUMI, I. I.; AKINWUMI, I. I.; GBADAMOSI, Z. O. Effects of Curing Condition and Curing Period on the Compressive Strength Development of Plain Concrete. **International Journal of Civil and Environmental Research (IJCER)**, v. 1, n. 2, p. 83–99, 2014.

ALMEIDA, A. E. F. S. et al. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49–58, 2013.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 115–128, 2015.

ASTM C948-81 – Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete, 2016.

ASHRAF, W. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 558–570, 2016.

BALLESTEROS, J. E. M. et al. Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 52–60, 2019.

BEHFARNIA, K.; ROSTAMI, M. An assessment on parameters affecting the carbonation of alkali-activated slag concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 157, p. 1–9, 2017.

BENAMMAR, B.; MEZGHICHE, B.; GUETTALA, S. Influence of atmospheric steam curing by solar energy on the compressive and flexural strength of concretes. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 511–518, 2013.

BENTUR, ARNON.; MINDESS, SIDNEY. **Fiber reinforced cementitious composites**, Technology and Engineering, Taylor & Francis group, New York, 1990.

BERNAL, S. A. et al. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. **Materials and Structures**, v. 47, n. 4, p. 693–707, 2014.

BORGES, P. H. R. et al. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 284–292, 2010.

BRETTI, G. et al. A forecasting model for the porosity variation during the carbonation process. **GEM - International Journal on Geomathematics**, v. 13, n. 1, 2022.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1208–1223, 2011.

CARDOSO, F. A. et al. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797–802, 2004.

CASTELLOTE, M. et al. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. **Materials and Structures**, v. 42, n. 4, p. 515–525, 2009.

CHEN, T.; BAI, M.; GAO, X. Carbonation curing of cement mortars incorporating carbonated fly ash for performance improvement and CO₂ sequestration. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 51, 2021.

CHEN, T.; GAO, X. Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 74–86, 2019.

CORREIA, V. DA C. et al. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 376–384, 2018.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 518–526, 2005.

CUI, H. et al. Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 522–527, 2015.

CZARNECKI, L.; WOYCIECHOWSKI, P. Modelling of concrete carbonation; Is it a process unlimited in time and restricted in space? **Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences**, v. 63, n. 1, p. 43–54, 2015.

INNOCENTINI, M. D. M.; ARAÚJO NETO, O.; CRESPI, M. R. Rapid non-destructive evaluation of the air and water permeability of commercial corrugated fibercement roofing sheets. **Construction and Building Materials**, v. 322, p. 2022.

INNOCENTINI, M. D. M. et al. Air permeability assessment of corrugated fiber-cement roofing sheets. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, p. 259–267, 2019.

DIXIT, M. K. et al. Identification of parameters for embodied energy measurement: A literature review. **Energy and Buildings**, v. 42, n. 8, p. 1238–1247, 2010.

DROUET, E. et al. Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 445–459, 2019.

DROUET, E.; POYET, S.; TORRENTI, J. M. Temperature influence on water transport in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 37–50, 2015.

DUTZER, V. et al. The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 123, 2019.

ELSALAMAWY, M.; MOHAMED, A. R.; KAMAL, E. M. The role of relative humidity and cement type on carbonation resistance of concrete. **Alexandria Engineering Journal**, v. 58, n. 4, p. 1257–1264, 2019.

FERNÁNDEZ BERTOS, M. et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 193–205, 2004.

FILOMENO, R. H. et al. Optimizing the modified atmosphere parameters in the carbonation process for improved fiber-cement performance. **Journal of Building Engineering**, v. 32, 2020.

FIORONI, C. A. et al. Cement-based corrugated sheets reinforced with polypropylene fibres subjected to a high-performance curing method. **Construction and Building Materials**, v. 262, 2020.

FIORONI, C. A. et al. CO₂ rich environment as a curing method for commercial fibre-cement corrugated sheets. In: International Conference on Non-conventional Materials and Technologies NOCMAT 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.6603475>>

HE, J. et al. Hydration heat evolution of Portland cement paste during unsteady steam curing process: Modelling and optimization. **Thermochimica Acta**, v. 694, 2020.

HE, P. et al. Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO₂-cured concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 80–88, 2016.

HIREMATH, P. N.; YARAGAL, S. C. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 72–87, 2017.

HUANG, H. et al. Carbonation curing for wollastonite-Portland cementitious materials: CO₂ sequestration potential and feasibility assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 830–841, 2019.

HUNTZINGER, D. N. et al. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 1986–1992, 2009.

HYVERT, N. et al. Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 11, p. 1582–1589, 2010.

IKAI, S. et al. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 171–180, 2010.

JANG, J. G. et al. Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 762–773, 2016.

JANG, J. G.; LEE, H. K. Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 50–57, 2016.

JARABO, R. et al. Characterization of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 14–21, 2012a.

JARABO, R. et al. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. **Industrial Crops and Products**, v. 39, n. 1, p. 89–96, 2012b.

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

KASHEF-HAGHIGHI, S.; SHAO, Y.; GHOSHAL, S. Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 1–10, 2015.

LESTI, M.; TIEMEYER, C.; PLANK, J. CO₂ stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells. **Cement and Concrete Research**, v. 45, n. 1, p. 45–54, 2013.

LI, Y. et al. Carbonation of the synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H) under different concentrations of CO₂: Chemical phases analysis and kinetics. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 35, p. 303–313, 2020.

LIM, M. et al. Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO₂) into useful green products by accelerated carbonation technology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, p. 203–228, 2010.

LIM, Y. Y. et al. Monitoring of concrete curing using the electromechanical impedance technique: review and path forward. **Structural Health Monitoring**, 2021.

LIU, B.; XIE, Y.; LI, J. Influence of steam curing on the compressive strength of concrete containing supplementary cementing materials. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 994–998, 2005.

LO, T. Y. et al. Evaluation of carbonation resistance of paint coated concrete for buildings. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 299–306, 2016.

LO, Y.; LEE, H. M. Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. **Building and Environment**, v. 37, p. 507–514, 2005.

LOTHENBACH, B. et al. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 483–491, 2007.

LU, B. et al. Microstructure of Portland cement paste subjected to different CO₂ concentrations and further water curing. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 53, 2021.

MA, L.; INGHAM, D. B.; POURKASHANIAN, M. C. 16 – Application of fluid flows through porous media in fuel cells. **Transport Phenomena in Porous Media III**, p. 418–440, 2005.

MARTINS, R. O. G. et al. Assessment of the durability of grout submitted to accelerated carbonation test. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 261–268, 2018.

MATSUSHITA, F.; AONO, Y.; SHIBATA, S. Carbonation degree of autoclaved aerated concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1741–1745, 2000.

MIKULČIĆ, H. et al. Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 136, p. 119–132, 2016.

MO, L. et al. Effectiveness of using CO₂ pressure to enhance the carbonation of Portland cement-fly ash-MgO mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 70, p. 78–85, 2016.

MO, L.; PANESAR, D. K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 769–777, 2012.

MOHAMED, O.; NAJM, O. Effect of Curing Methods on Compressive Strength of Sustainable Self-Consolidated Concrete. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...Institute of Physics Publishing**, 2019.

MONKMAN, S.; MACDONALD, M. Carbon dioxide upcycling into industrially produced concrete blocks. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 127–132, 2016.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 153–170, 2014.

MOSTAFAVI, S. A.; JONEIDI, Z. Thermal model of precast concrete curing process: Minimizing energy consumption. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 191, p. 82–94, 2022.

NURRUDDIN, ET AL. Methods of curing geopolymer concrete: A review. **International Journal of Advanced and Applied Sciences** v. 5, n. 1, p. 31–36, 2018.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96–108, 2016.

PAKRAVAN, H. R.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M. Investigation on polymeric fibers as reinforcement in cementitious composites: Flexural performance. **Journal of Industrial Textiles**, v. 42, n. 1, p. 3–18, 2012.

PAN, X. et al. A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 81–90, 2017a.

PAN, X. et al. Effects of CO₂ surface treatment on strength and permeability of one-day-aged cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 1087–1095, 2017b.

PETER, M. A. et al. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1385–1393, 2008.

PHUNG, Q. T. et al. Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 333–351, 2016.

PIZZOL, V. D. et al. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 750–756, 2014.

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão da vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano**. 2010. 265 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

RANACHOWSKI, Z.; SCHABOWICZ, K. The contribution of fiber reinforcement system to the overall toughness of cellulose fiber concrete panels. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1028–1034, 2017.

RODRÍGUEZ, R.; BELLO, V. G.; DÍAZ-AGUADO, M. B. Application of eco-efficiency in a coal-burning power plant benefitting both the environment and citizens: Design of a ‘city water heating’ system. **Applied Energy**, v. 189, p. 789–799, 2017.

ROSTAMI, V. et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 186–193, 2012.

ROZIÈRE, E.; LOUKILI, A.; CUSSIGH, F. A performance-based approach for durability of concrete exposed to carbonation. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 190–199, 2009.

SANJUÃ, M. A.; ESAR DEL OLMO, C. Ã. Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating. **Building and Environment**, v. 36, p. 949–953, 2001.

SANTOS, S. F. et al. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. **Materiales de Construccion**, v. 65, n. 317, 2015a.

SANTOS, S. F. et al. Supercritical carbonation treatment on extruded fibre-cement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 84–94, 2015b.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Microstructure and mechanical properties of waste fibre-cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 583–592, 2005.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379–384, 2000.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 128–136, 2008.

SHAH, V. et al. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184–197, 2018.

SHAO, Y.; MONKMAN, S.; WANG, S. Market Analysis of CO₂ Sequestration in Concrete Building Products. In: Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/273457872_Market_analysis_of_CO2_sequestration_in_concrete_building_products#fullTextFileContent>.

SHAO, Y.; MORSHED, A. Z. Early carbonation for hollow-core concrete slab curing and carbon dioxide recycling. **Materials and Structures**, v. 48, n. 1–2, p. 307–319, 2015.

SHI, C. et al. Factors affecting kinetics of CO₂ curing of concrete. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 1, n. 1–2, p. 24–33, 2012.

SHI, C.; HE, F.; WU, Y. Effect of pre-conditioning on CO₂ curing of lightweight concrete blocks mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 257–267, 2012.

SHI, C.; QU, B.; PROVIS, J. L. Recent progress in low-carbon binders. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 227–250, 2019.

SOLTAN, D. G. et al. Introducing a curauá fiber reinforced cement-based composite with strain-hardening behavior. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 1–12, 2017.

SOYDAN, A. M. et al. Air-Cured Fiber-Cement Composite Mixtures with Different Types of Cellulose Fibers. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2018.

STEFFENS, A.; DINKLER, D.; AHRENS, H. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 935–941, 2002.

TIAN, H.; ZHANG, Y. X. The influence of bagasse fibre and fly ash on the long-term properties of green cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 237–250, 2016.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose modified fibres in cement-based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046–2053, 2009.

TONOLI, G. H. D. et al. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193–201, 2010.

TONOLI, G. H. D. et al. Influence of the initial moisture content on the carbonation degree and performance of fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 22–29, 2019.

TÜRKEK, S.; ALABAS, V. The effect of excessive steam curing on Portland composite cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 405–411, 2005.

URREA-CEFERINO, G. E. et al. Definition of optimal parameters for supercritical carbonation treatment of vegetable fiber-cement composites at a very early age. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 424–433, 2017.

VAN GERVEN, T. et al. Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 149–156, 2004.

WANG, L. et al. CO₂ curing and fibre reinforcement for green recycling of contaminated wood into high-performance cement-bonded particleboards. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 107–116, 2017a.

WANG, T. et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 320–329, 2017b.

WEI, J. Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of sustainable cementitious composite containing metakaolin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 150, p. 1–12, 2018.

WEI, J.; MA, S.; THOMAS, D. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites. **Corrosion Science**, v. 106, p. 1–15, 2016.

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1–16, 2015.

WEI, J.; MEYER, C. Utilization of rice husk ash in green natural fiber-reinforced cement composites: Mitigating degradation of sisal fiber. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 94–111, 2016.

WU, Z.; SHI, C.; HE, W. Comparative study on flexural properties of ultra-high-performance concrete with supplementary cementitious materials under different curing regimes. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 307–313, 2017.

YANG, K. H.; MUN, J. S.; CHO, M. S. Effect of curing temperature histories on the compressive strength development of high-strength concrete. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2015.

YANG, Z. et al. Experimental investigation on mechanical strength and microstructure of cement paste by electric curing with different voltage and frequency. **Construction and Building Materials**, v. 299, 2021.

YEIH, W.; CHANG, J. J. The influences of cement type and curing condition on properties of pervious concrete made with electric arc furnace slag as aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 813–820, 2019.

YOUNSI, A. et al. Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying. **Cement and Concrete Research**, v. 43, n. 1, p. 25–33, 2013.

YOUNSI, A.; TURCRY, P.; AÏT-MOKHTAR, A. Quantification of CO₂ uptake of concretes with mineral additions after 10-year natural carbonation. **Journal of Cleaner Production**, v. 349, 2022.

YU, M. et al. The effect of random porosity field on supercritical carbonation of cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 144–155, 2017.

YU, Y. et al. Evolution of temperature stress and tensile properties of concrete during steam-curing process. **Construction and Building Materials**, v. 305, 2021.

ZAJAC, M. et al. Mechanisms of carbonation hydration hardening in Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 152, 2022.

ZHAN, B. J. et al. Effect of curing parameters on CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 122–130, 2016.

ZHAN, B. J. et al. Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, p. 78–88, 2019.

ZHAN, B. J.; POON, C. S.; SHI, C. J. Materials characteristics affecting CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 67, p. 50–59, 2016.

ZHANG, D.; SHAO, Y. Early age carbonation curing for precast reinforced concretes. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 134–143, 2016.

ZHOU, B.; UCHIDA, Y. Relationship between fiber orientation/distribution and post-cracking behavior in ultra-high-performance fiber-reinforced concrete (UHPFRC). **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 66–75, 2017.

ZOU, C. et al. Evolution of multi-scale pore structure of concrete during steam-curing process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, 2019.

ZOU, C. et al. Water evolution and hydration kinetics of cement paste under steam-curing condition based on low-field NMR method. **Construction and Building Materials**, v. 271, 2021.