

## **Evolução da frente de carbonatação em argamassas contendo cinzas volantes tendo em conta a presença de iões cloreto**

MALHEIRO Raphaele<sup>1,a</sup>, CAMÕES Aires<sup>1,b</sup>, FERREIRA Rui Miguel<sup>2,c</sup>,  
MEIRA Gibson<sup>3,d</sup>, AMORIM Teresa<sup>4,e</sup> e REIS Rui<sup>1,f</sup>

<sup>1</sup> C-TAC, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058, Guimarães, Portugal

<sup>2</sup> VTT Technical Research Centre of Finland, Spoo, Finland

<sup>3</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba R. Dep. Balduino M. de Carvalho, 155/1104, 58.036-860, João Pessoa, Brasil

<sup>4</sup> Departamento de Engenharia Têxtil Universidade do Minho Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

<sup>a</sup>raphamalheiro@gmail.com, <sup>b</sup>aires@civil.uminho.pt, <sup>c</sup>miguel.ferreira@vtt.fi,  
<sup>d</sup>gibson.meira@ifpb.edu.br, <sup>e</sup>mtamorim@det.uminho.pt, <sup>f</sup>ruicunhareis@gmail.com

**Palavras-chave:** Argamassa, Cinzas volantes, Carbonatação, Cloretos, Ação combinada.

**Resumo.** A incorporação de cinzas volantes (CV) em matrizes cimentícias tem sido frequentemente utilizada com objetivo de tornar a matriz mais resistente à ação dos cloretos. Por outro lado, sabe-se que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  existente na matriz é parcialmente consumido pelas reações pozolânicas, o que facilita o avanço da frente de carbonatação. Tendo em conta que a ação conjunta entre a carbonatação e a penetração de cloretos é uma realidade ainda pouco conhecida, especula-se sobre o comportamento da matriz face a esta ação combinada. Assim, este trabalho investiga a influência da presença de cloretos sobre a frente de carbonatação em argamassas contendo CV. Foram moldados provetes com 0% e 40% de substituição de cimento CEM I 42,5R por CV e relação água/ligante de 0,56 e 0,52, respetivamente. Após 90 dias de cura os provetes foram submetidos a ciclos de imersão/secagem por 56 dias. Metade dos provetes foi submetida ao seguinte ciclo: 2 dias em solução contendo NaCl (concentração igual a 3,5%); 12 dias em câmara de carbonatação (4% de teor de  $\text{CO}_2$ ). A outra metade esteve: 2 dias em água destilada; 12 dias em câmara de carbonatação. Em seguida, a evolução da frente de carbonatação foi avaliada. Os resultados indicam que a presença de cloretos exerce influência sobre a carbonatação. Os provetes submetidos à ação exclusiva do  $\text{CO}_2$  apresentaram uma profundidade de carbonatação superior aquela apresentada pelos provetes submetidos à ação combinada. Este fato pode estar relacionado com alterações em propriedades da matriz que podem conduzir a um maior refinamento dos poros e com a presença do sal que pode conduzir ao preenchimento parcial dos poros e ao aumento no teor de humidade.

### **Introdução**

Para assegurar a sustentabilidade das estruturas de betão armado é fundamental garantir a sua durabilidade. Entretanto, o que se tem constatado nos últimos anos em todo mundo é uma degradação precoce destas estruturas. Tal fato envolve prejuízos financeiros na ordem de milhões de euros [1] para reparação e reconstrução das estruturas, além de prejuízos ambientais e sociais incalculáveis. Além disso, a fim de tornar as estruturas de betão mais sustentáveis desde a fase de conceção, tem sido cada vez mais comum a incorporação de resíduos ou subprodutos industriais à sua composição. Neste contexto, conhecer o modo como estas estruturas reagem à ação dos agentes agressores assume grande importância.

Além de imprimir um caráter sustentável ao betão, a incorporação de cinzas volantes (CV) em matrizes cimentícias tem sido frequentemente utilizada com objetivo de tornar a matriz mais resistente à ação dos cloretos. Várias pesquisas chegaram a resultados que apontam para esta direção. Jung *et al.* [2], por exemplo, estudaram misturas de betão com substituição de cimento, em massa, por 0% e 20% de CV concluindo que misturar CV ao betão é extremamente eficaz para a prevenção da penetração de íões cloreto. Segundo os autores, o uso desta adição aumenta a concentração superficial de cloretos e diminui a quantidade de íões que penetra para o interior do betão. Também de acordo com Dal Ri [3], investigadores verificaram uma significativa redução no coeficiente de difusão de cloretos em betões com misturas que utilizaram 20% e 40% de CV em substituição ao cimento.

Entretanto, no que diz respeito à carbonatação, quando se fala em adição de CV por substituição do cimento, existe um efeito duplo resultante do emprego destas adições. Se por um lado a redução da permeabilidade reduz a penetração do dióxido de carbono na estrutura, por outro, as reações pozolânicas, e o conseqüente consumo de hidróxido de cálcio, diminuem a reserva alcalina do betão, resultando em uma frente de carbonatação mais rápida quando comparada aos betões sem adição [4, 5, 6].

A ação de cada um destes mecanismos de deterioração,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CO}_2$ , de forma isolada, tem sido bastante investigada. No entanto, o estudo sobre a combinação de mecanismos de degradação é algo relativamente recente e que alcança maior expressividade a partir do ano 2000. Assim, apesar da ação combinada destes agentes ser uma realidade, ainda não há consenso sobre o efeito da ação combinada dos cloretos e da carbonatação sobre a durabilidade do betão com e sem CV.

A grande maioria dos estudos encontrados sobre o assunto em questão incide sobre o efeito da carbonatação sobre a penetração de cloretos. De acordo com Basheer *et al.* [7], em casos extremos, a taxa de corrosão em estruturas reais, devido à ação dos íões cloretos, pode chegar aos 5 mm/ano e, devido à carbonatação, pode chegar aos 0,05 mm/ano. Assim, devido ao caráter supostamente secundário que a carbonatação assume dentro da ação combinada com os íões cloretos, são muito poucas as investigações que procuram compreender o efeito da ação dos íões cloreto sobre a carbonatação.

Assim, de forma a contribuir para o avanço desta importante discussão, este trabalho experimental pretendeu estudar a influência da penetração de íões cloreto sobre a evolução da frente de carbonatação em argamassas com CV, submetidas à ação combinada destes dois agentes, através de ensaios acelerados (cíclicos).

## **Trabalho experimental**

Foram moldados provetes cúbicos de argamassa com as dimensões de  $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ , utilizando cimento Portland (CEM I 42,5R), CV (substituição de 40% de cimento em massa) e relação água/ligante de aproximadamente 0,52. No caso dos provetes de referência não foram utilizadas CV e a relação água/ligante foi igual 0,56, diferente da anterior de forma a manter constante a trabalhabilidade. A composição química do cimento e das CV são apresentadas na Tabela 1. Já a composição das argamassas e algumas características no estado fresco e no estado endurecido podem ser vistas na Tabela 2.

Depois de moldados os provetes foram cobertos com uma película plástica e estiveram 24 horas em ambiente controlado (21 °C e 98% HR). Em seguida, foram removidos dos moldes e permaneceram em câmara húmida (21 °C e 100% de HR) por 90 dias. A escolha do período de cura está relacionada com as reações pozolânicas que ocorrem nos provetes contendo CV.

Finalizado o período de cura, todas as faces de cada provete foram isoladas com pintura bi-componente de base epóxi, exceto aquela através da qual se pretendia que houvesse a penetração dos agentes agressores. Este processo demorou 3 dias: no primeiro dia a pintura funcionou como um *primer*; no segundo dia os poros foram efetivamente cobertos; no terceiro dia os poros que ainda não estavam completamente cobertos foram identificados e o epóxi foi novamente aplicado mas, desta vez,

incidindo diretamente sobre estes poros. Concluída a pintura os provetes estiveram em processo de secagem por 4 dias em ambiente de laboratório (21°C e 60% HR).

Tabela 1: Composição química do cimento e das CV

Composição	Cimento Portland	CV
SiO <sub>2</sub>	19,65	40,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,28	22,72
FeO <sub>3</sub>	3,35	6,81
CaO	61,35	1,97
MgO	1,7	1,18
SO <sub>3</sub>	3,36	1,08
K <sub>2</sub> O	0,89	2,78
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,82
Resíduo insolúvel	1,7	-
Perda ao fogo (%)	2,82	5,60

Tabela 2: Mistura e propriedades das argamassas

Material e propriedades	Argamassa 0%CV (referência)	Argamassa 40%CV
Ligante : areia – kg	1:3	1:3
Espalhamento – mm	190	190
Resistência à compressão (28 / 90 dias) - MPa	21,72 / 37,76	23,67 / 44,60

Depois disso, concluída a preparação dos provetes, a fim de simular a ação combinada dos íões de cloreto e da carbonatação, os provetes foram submetidos a ciclos de molhagem e secagem durante 56 dias. Tanto no caso dos provetes de referência, quanto nos provetes contendo CV, metade dos provetes foi submetida ao seguinte ciclo: 2 dias em solução contendo NaCl (3,5%) e 12 dias em câmara de carbonatação (20°C, 55%HR e 4%CO<sub>2</sub>) [8]. Já a outra metade esteve: 2 dias em água destilada e 12 dias em câmara de carbonatação (Fig. 1).

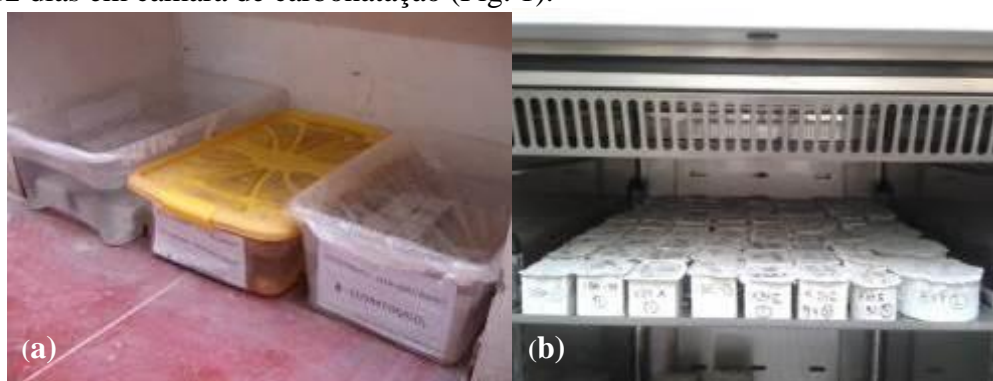


Figura 1: (a) Imersão em água destilada e em solução contendo cloretos; (b) Secagem em câmara de carbonatação

Terminado o período de exposição, a profundidade da frente de carbonatação foi determinada com o auxílio de um indicador químico colorimétrico, a solução de fenolftaleína. Este é o indicador mais utilizado pelas investigações atuais [9]. A solução de fenolftaleína com uma concentração de 1% quando dissolvida em álcool etílico é incolor em para pH inferior a 8,3 (situação de carbonatação), para valores superiores a 9,5 torna-se vermelho-carmim e entre 8,3 e 9,5 apresenta uma coloração variável entre rosa e vermelho carmim [10].

Para isso, os provetes foram partidos ao longo da direção da penetração do CO<sub>2</sub>. Depois, as superfícies fraturadas foram pulverizadas com a solução de fenolftaleína (Fig. 2) e, em seguida, a profundidade de carbonatação foi determinada de acordo com o método descrito no RILEM CPC-18 [11].

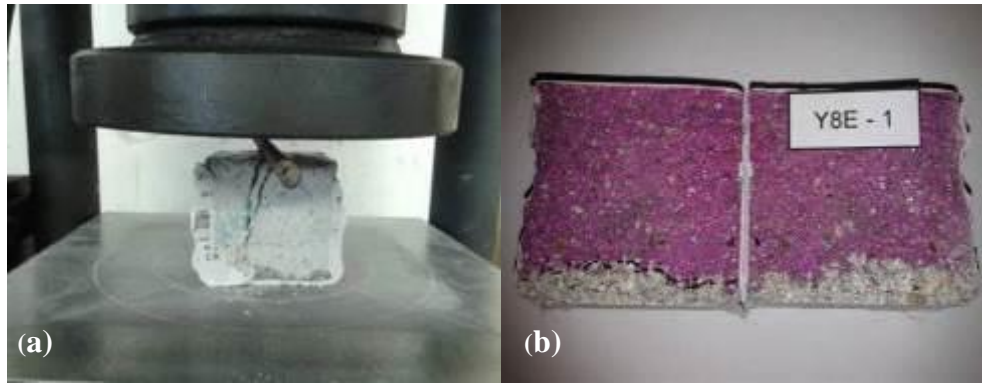


Figura 2: (a) Rompimento do provete; (b) Provete após aspersão de fenolftaleína

A fim de observar possíveis alterações na estrutura da matriz após a exposição aos agentes agressores, optou-se por realizar o ensaio de permeabilidade ao oxigénio [12]. Análises microscópicas, utilizando microscópio ótico com um aumento de 400x, foram, também, realizadas de maneira pontual.

### Resultados obtidos

**Carbonatação.** A Fig. 3 apresenta a profundidade de carbonatação média obtida para os provetes estudados.

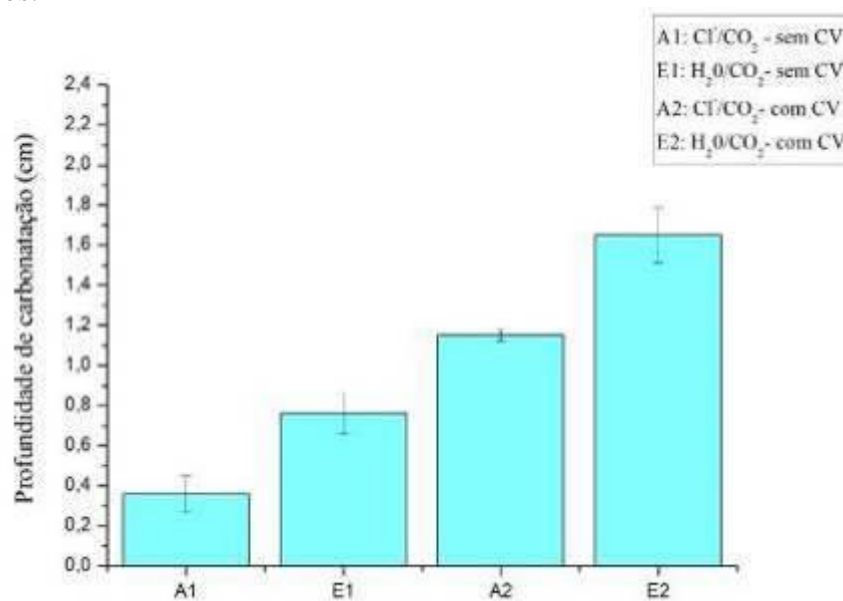


Figura 3: Profundidade de carbonatação média obtida para os provetes sem (A1,E1) e com (A2, E2) CV

A Fig. 3 deixa clara a influência da presença de cloretos sobre a evolução da frente de carbonatação tanto para as argamassas sem CV (1) quanto para aquelas com CV (2). Esta influência é maior para as argamassas sem CV. Neste caso, há uma redução aproximada de 51% na profundidade de carbonatação dos provetes submetidos à ação combinada dos agentes agressores (A) quando comparada à profundidade obtida para os provetes sujeitos apenas ao CO<sub>2</sub> (E). No caso dos provetes com CV esta redução é de aproximadamente 31%.

Além disso, e como esperado, observam-se profundidades de carbonatação bem mais elevadas para as argamassas contendo CV. Tal fato está relacionado com o consumo do Ca(OH)<sub>2</sub> existente na matriz de cimento que é consumido pelas reações pozolânicas proporcionadas pela adição das CV, o que facilita o avanço da frente de carbonatação.

**Ensaio complementar.** Os resultados obtidos com o ensaio de permeabilidade ao oxigénio são apresentados na figura a seguir (Fig. 4).

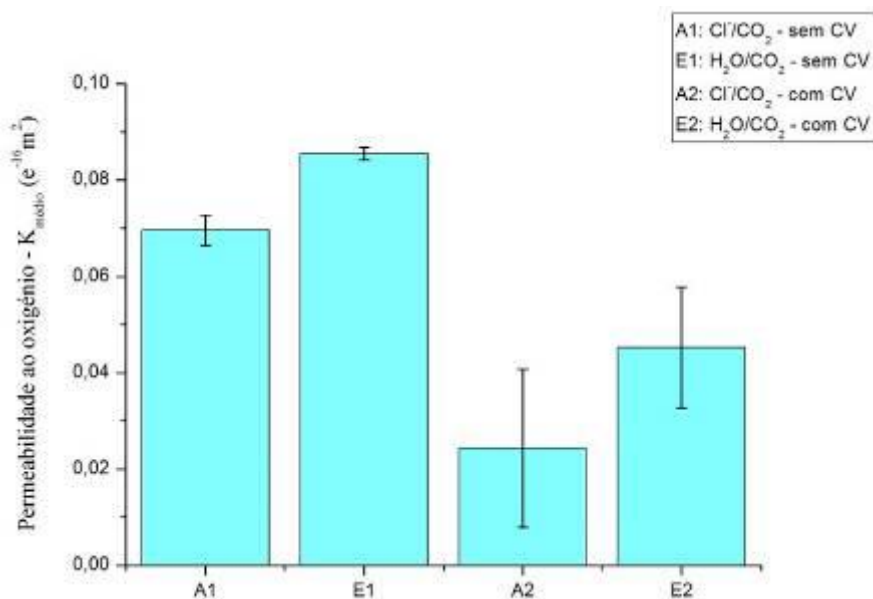


Figura 4: Valores médios obtidos para a permeabilidade ao oxigênio em provetes sem (A1, E1) e com (A2, E2) CV

Analisando a Fig. 4 é possível observar que há uma redução nos valores da permeabilidade ao oxigênio, tanto na argamassa sem CV quanto naquela com CV, quando se comparam os valores obtidos para os provetes submetidos apenas à ação do CO<sub>2</sub> (E) com aqueles obtidos para os provetes submetidos à ação combinada dos agentes agressores (A).

### Análise dos resultados

As profundidades de carbonatação apresentadas na Fig. 3 deixam claro que a evolução da frente de carbonatação é influenciada pela presença de íons cloreto. Isso acontece tanto para as argamassas de referência quanto para as argamassas contendo CV. Para as condições estudadas, há uma tendência para a redução da profundidade de carbonatação nas situações onde as argamassas foram submetidas, de maneira combinada, ao CO<sub>2</sub> e aos Cl<sup>-</sup>.

Uma das explicações para esta redução na profundidade de carbonatação pode estar relacionada com a alteração sofrida em propriedades da argamassa que são consideradas importantes para o processo de carbonatação, tal como, permeabilidade ao oxigênio[7]. A Fig. 4 mostra que também há uma tendência para redução deste parâmetro nas argamassas submetidas à ação combinada do CO<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup>, sejam estas argamassas com ou sem CV, quando comparadas àquelas submetidas apenas à ação do CO<sub>2</sub>. A redução da permeabilidade ao oxigênio indicia uma redução nos poros da matriz estudada, fato que dificulta a penetração do agente agressor e, conseqüentemente, reduz a profundidade de carbonatação.

Outra justificativa para a redução na profundidade de carbonatação pode estar relacionada com a capacidade do sal em bloquear fisicamente os poros da matriz e, conseqüentemente, dificultar a penetração do agente agressor. Na tentativa de verificar a presença de sal na fase de secagem dos provetes submetidos à ação combinada do CO<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup>, optou-se por produzir imagens de microscópio óptico em alguns dos provetes estudados (Fig. 5).

Na Fig. 5 é possível verificar a existência de uma estrutura cristalina junto à parede dos poros. Esta estrutura pode estar relacionada com a cristalização do sal após a evaporação da água da solução durante a fase de secagem do provete (12 dias) fato que corrobora a ideia de bloqueamento dos poros da matriz.

Além do bloqueio dos poros, o caráter higroscópico do sal também deve ser levado em consideração. Esta capacidade de retenção de água pode ajudar a aumentar o teor de umidade no interior do provete e, eventualmente, prejudicar o desenvolvimento do processo de carbonatação uma vez que, como é sabido [7, 9], o controle da umidade é um dos fatores mais relevantes durante o processo de carbonatação.

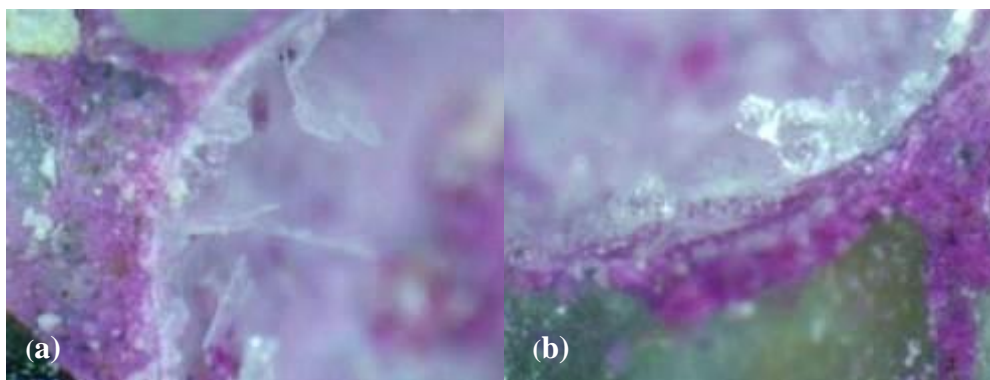


Figura 5: (a) (b) Imagens de microscópio ótico (400x) de provetes submetidos à ação combinada em região não carbonatada

## Conclusões

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que:

- Tanto para os provetes sem CV quanto para os provetes com CV, o avanço da frente de carbonatação é afetado pela presença de cloretos;
- Para as condições estudadas, há uma tendência para redução da profundidade de carbonatação na presença de cloretos;
- A redução de porosidade dos provetes submetidos à ação combinada, iniciada pela redução da permeabilidade ao oxigênio e da absorção de água por imersão, bem como a capacidade do sal em bloquear fisicamente os poros, podem ter colaborado para a redução da profundidade de carbonatação verificada nestes provetes;
- O caráter higroscópico do sal também pode, também, ter colaborado para a redução verificada na profundidade de carbonatação;
- Tendo em conta a carência de estudos na área e a importância do tema, o assunto precisa ser aprofundado e mais discutido no meio científico. Uma vez que, conhecendo melhor a durabilidade de estruturas que utilizam adições pozolânicas em sua produção, é possível utilizá-la de maneira mais racional e favorável ao meio ambiente e a economia dos países.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à equipe do Laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Minho pelo auxílio nas atividades deste projeto de pesquisa. Os autores também agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo apoio a esta pesquisa.

## Referências

- [1] DURAR – Durabilidad de la armadura (1998); Manual de inspeccion, evaluacion y diagnostico de corrosion en estructuras de hormigon armado. CYTED – Programa Iberoamericano de Cinência y Tecnologia para el Desarrollo, 208.pp
- [2] S. Jung, Y. Choi and B. Lee: Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete. SB07 Seoul: Proceedings of the International Conference on Sustainable Building Asia, Seoul, Korea (2007).
- [3] M. Dal Ri: Efeitos da adição de cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto. 2002. Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, (2002).
- [4] A. M. Neville: Propriedades do Concreto. 2ª ed. São Paulo, Pini (1997) 828p.

- [5] A. O. Vagheti: Efeitos da cinza volante com cinza da casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland. 1999. Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (1999).
- [6] J.E.K. Sperb: Carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos. Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (2003).
- [7] L. Basheer, U. Kroppb and D. Clelandc: Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*, v.15, p. 93-103 (2001).
- [8] CEN/TS 12390-12. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Testing hardened concrete - Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method. Brussels (2010).
- [9] C. Pauletti: Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação. 2004. Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2004).
- [10] C. Andrade: Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras. São Paulo, Pini (1992).
- [11] RILEM CPC-18. REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D'ESSAIS ET MATERIAUX. 'Measurement of hardened concrete carbonation depth'. *Materials and Structures* (1988).
- [12] LNEC E 392. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. Betões. Determinação da permeabilidade ao oxigénio. Lisboa (1993).