

Influência da carbonatação no transporte de cloretos em argamassas submetidas à ação combinada destes dois agentes

MALHEIRO Raphaele^{1,a}, CAMÕES Aires^{1,b}, FERREIRA Rui Miguel^{2,c},
MEIRA Gibson^{3,d}, AMORIM Teresa^{4,e} e REIS Rui^{1,f}

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

² VTT Technical Research Centre of Finland, Spoo, Finland

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

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

^araphamalheiro@gmail.com, ^baires@civil.uminho.pt, ^cmiguel.ferreira@vtt.fi,
^dgibson.meira@ifpb.edu.br, ^emtamorim@det.uminho.pt, ^fruicunhareis@gmail.com

Palavras-chave: Durabilidade, Cloretos, Carbonatação, Ação combinada, Ciclos.

Resumo. Para assegurar a sustentabilidade das estruturas de betão armado é fundamental garantir a sua durabilidade. Neste contexto, conhecer o modo como estas estruturas reagem à ação dos agentes agressores assume grande importância. A corrosão dos varões de aço é o problema que mais afeta a durabilidade sendo que, a carbonatação e o ingresso de cloretos são as duas principais causas da corrosão. Apesar da ação combinada destes agentes ser uma realidade, ainda não há consenso acerca do efeito da carbonatação sobre a penetração de cloretos no betão. Este trabalho analisa a influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos através de ensaios acelerados. Para isso, foram moldados provetes em argamassa utilizando cimento CEM I 42,5R e relação água/cimento 0,56. Após 90 dias de cura os provetes foram submetidos a ciclos de imersão/secagem por 56 e 168 dias. Metade dos provetes foram submetidos ao seguinte ciclo: 2 dias em solução contendo NaCl (3,5%); 12 dias em câmara de carbonatação (4% de CO₂). A outra metade esteve: 2 dias na mesma solução; 12 dias em ambiente de laboratório. Terminado o período de ensaio, a penetração dos agentes agressores foi avaliada através do perfil de cloretos total e da profundidade de carbonatação. Ensaio complementares também foram realizados. Os resultados obtidos mostram que a carbonatação tem uma influência direta sobre a penetração de cloretos. Amostras não carbonatadas apresentaram um perfil com teores de cloretos mais elevados do que as amostras carbonatadas. Este fato pode estar relacionado com o refinamento dos poros causado pela carbonatação e observado no ensaio de absorção capilar.

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 destas estruturas, além de prejuízos ambientais e sociais incalculáveis. Neste contexto, conhecer o modo como estas estruturas reagem à ação dos agentes agressores assume grande importância.

A corrosão do aço no betão é, sem dúvida, a principal causa deste quadro de deterioração. A ação dos iões cloreto e da carbonatação são as principais causas na origem do fenómeno da corrosão [2, 3, 4]. Os cloretos agem provocando uma destruição localizada da camada passiva que protege o aço e, a partir daí, a corrosão desenvolve-se de forma profunda e localizada. O dióxido de carbono, por

sua vez, reage com a matriz de cimento hidratada conduzindo a uma diminuição do pH e, conseqüentemente, à despassivação da armadura fazendo com que o processo de corrosão ocorra de forma generalizada e mais lenta do que quando provocado por cloretos.

A ação de cada um destes mecanismos de deterioração, de forma isolada, tem sido amplamente investigada. No entanto, observa-se que 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.

No que diz respeito ao efeito da carbonatação sobre a penetração de cloretos, sabe-se que a carbonatação modifica a microestrutura e altera o pH do betão. Desta forma, a carbonatação pode influenciar diretamente a difusão de cloretos no betão, seja pela alteração microestrutural, que provoca uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada, ou, pelo contrário, através da redução do pH que pode agir liberando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de cloretos livres penetrada para o interior do betão.

Recentemente, em sua pesquisa experimental, Chengfang *et al.* [5] concluíram que quanto maior o período de carbonatação, maior também é o coeficiente de difusão de cloretos. Na mesma linha de raciocínio, e utilizando ensaios cíclicos, Jung *et al.* [6] concluem que a penetração de cloretos é mais pronunciada quando combinada com a ação da carbonatação do que quando ocorre de maneira isolada. No sentido contrário, Ihekwaba *et al.* [7] estudaram a influência da carbonatação sobre a extração eletroquímica de cloretos e afirmam que a difusão de cloretos é retardada pela frente de carbonatação. Ainda neste sentido, e como resultado da realização de ensaios cíclicos, Backus *et al.* [4] afirmam que a combinação da carbonatação com o ingresso de cloretos pode agir reduzindo a penetração dos cloretos no betão.

No entanto, a falta de padronização sobre os diferentes parâmetros envolvidos nos ensaios utilizados nas diferentes pesquisas, tais como o tipo de ensaio, a temperatura, a humidade e a concentração de NaCl e CO₂ dificulta a comparação entre resultados.

Assim, de forma a contribuir para esta importante discussão, este trabalho experimental estuda a influência da carbonatação sobre o transporte de cloretos em argamassas, submetidas à ação combinada destes dois agentes, através de ensaios acelerados (cíclicos).

Trabalho experimental

Foram moldados provetes em argamassa, cúbicos, nas dimensões 50x50x50mm³, utilizando cimento Portland (CEM I 42,5R) e relação água/cimento igual a 0,56. A composição química do cimento é apresentada na Tabela 1. Já a composição da argamassa e algumas características podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 1: Composição química do cimento

Composição	Cimento Portland
SiO ₂	19,65
Al ₂ O ₃	4,28
FeO ₃	3,35
CaO	61,35
MgO	1,7
SO ₃	3,36
K ₂ O	0,89
Na ₂ O	0,19
Resíduo insolúvel	1,7
Perda ao fogo	2,82

Tabela 2: Composição e propriedades da argamassa

Material e propriedades	Argamassa
Cimento : areia - kg	1:3
Espalhamento - mm	190
Resistência à compressão (28 / 90 dias) - MPa	21,72 / 37,76

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.

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).

Depois de concluída a preparação dos provetes, a fim de simular a ação combinada dos iões cloreto e da carbonatação, os provetes foram submetidos a ciclos de imersão/secagem durante 56 e 168 dias. Metade dos provetes moldados foi submetida ao ciclo A: 2 dias em solução contendo NaCl (concentração igual a 3,5%) e 12 dias em câmara de carbonatação (20°C, 55%HR e 4% de CO₂) [8]. Já a outra metade foi submetida ao ciclo B: 2 dias na mesma solução e 12 dias em ambiente de laboratório (Fig. 1).



Figura 1: (a) Imersão em solução contendo cloretos; (b) Secagem em câmara de carbonatação; (c) Secagem em ambiente de laboratório

Após o período de exposição, a penetração de cloretos e de CO₂ foram avaliadas. No caso dos cloretos, foram avaliados os 30 primeiros milímetros do provete, através de um perfil de cloretos, que foi traçado com amostras de espessuras de 5 mm. O perfil foi traçado utilizando o teor total de cloretos em função da massa da amostra. A sua determinação foi realizada com base no

procedimento RILEM TC 178-TMC [9]. Este procedimento descreve o chamado Método de Volhard que, em suma, consiste na precipitação do cloreto pela adição de nitrato de prata (AgNO_3) e posterior titulação do excesso deste reagente com tiocianato de amônio (NH_4SCN), utilizando sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) como indicador.

No caso do CO_2 , determinou-se a profundidade da frente de carbonatação. Esta profundidade foi determinada com o auxílio de um indicador químico colorimétrico, a solução de fenolftaleína. A solução de fenolftaleína, com uma concentração de 1%, dissolvida em álcool etílico é incolor em 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_2 . Depois, as superfícies fraturadas foram pulverizadas com fenolftaleína e, em seguida, a profundidade de carbonatação foi determinada de acordo com o método descrito no RILEM CPC-18 [11].

Ensaio complementares como absorção capilar de água [12] e permeabilidade à água também foram realizados.

Resultados obtidos

Perfis de cloretos e profundidade de carbonatação. As Fig. 2 e 3 apresentam, respectivamente, o perfil de cloretos obtido para as amostras que estiveram 56 e 168 dias em ensaio. Cada ponto do perfil equivale a um valor médio das amostras analisadas. A profundidade de carbonatação apresentada nos perfis também equivale à média do resultado de 3 provetes. Conforme indicado nas Fig. 2 e 3, a profundidade de carbonatação atingida foi de 3,6 mm, para 56 dias de ensaio, e 4,8 mm, para 168 dias de ensaio.

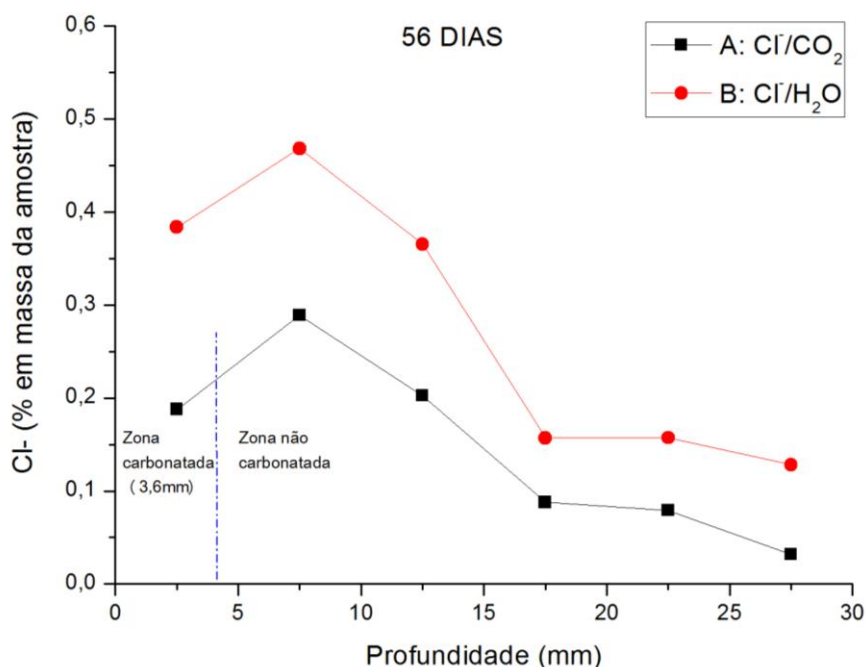


Figura 2: Perfis de cloretos obtidos após 56 dias de ensaio

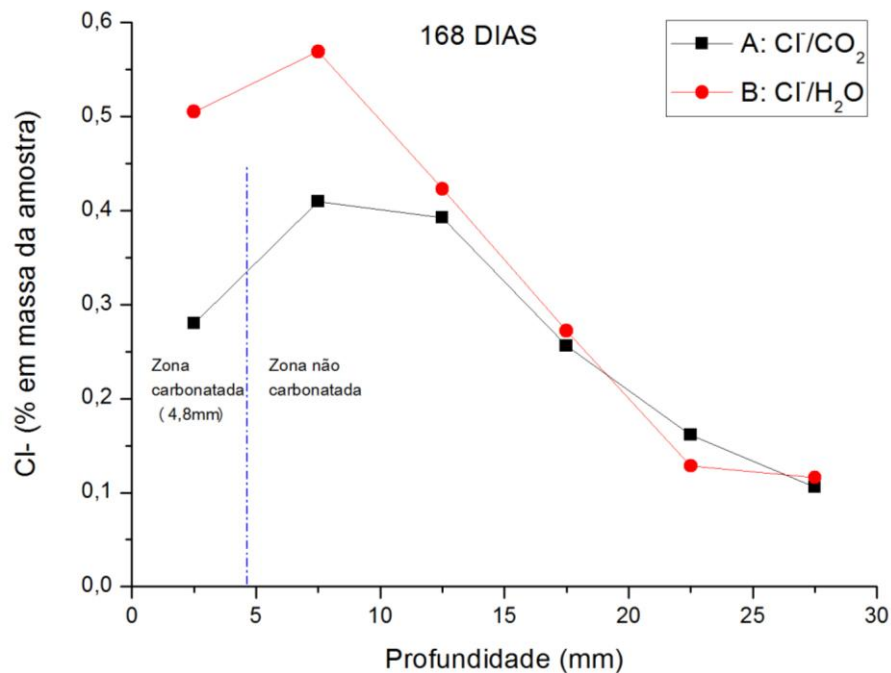


Figura 3: Perfis de cloretos obtidos após 168 dias de ensaio

O comportamento dos perfis de cloretos para os dois períodos de ensaios estudados são muito semelhantes. A grande diferença está nos teores de cloretos alcançados ao longo dos perfis. Como esperado, os provetes que estiveram mais tempo em ensaio apresentam perfis de cloretos com teores mais elevados.

A análise das figuras acima deixa claro que a carbonatação exerce alguma influência sobre a penetração de cloretos. Tanto para o período de ensaio mais curto quanto para o mais prolongado, a penetração de cloretos alcançada para a situação combinada (A) foi menor que a penetração alcançada para a situação onde há apenas penetração de cloretos (B). A diferença entre os valores obtidos para a concentração superficial em A e B também estão evidentes nos perfis. Além disso, é possível observar a existência de um "pico de cloretos" logo após o término da zona carbonatada.

Ensaio complementares. Os resultados obtidos com os ensaios de absorção capilar de água e permeabilidade à água são mostrados a seguir (Fig. 4 e 5). Os valores apresentados para os dois ensaios são valores médios obtidos através do estudo de 3 provetes para cada situação. Além disso, estes ensaios contam ainda com provetes de referência que são provetes que, possuindo as mesmas características dos demais, estiveram em ambiente de laboratório durante todo o período de ensaio, 56 ou 168 dias.

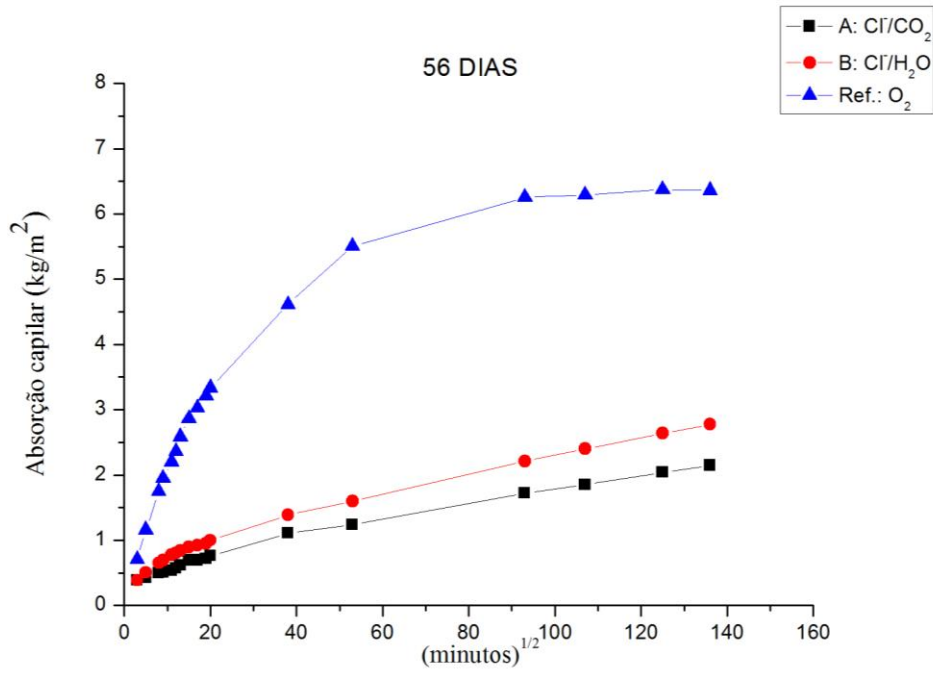


Figura 4: Absorção de água por capilaridade obtida após 56 dias de ensaio

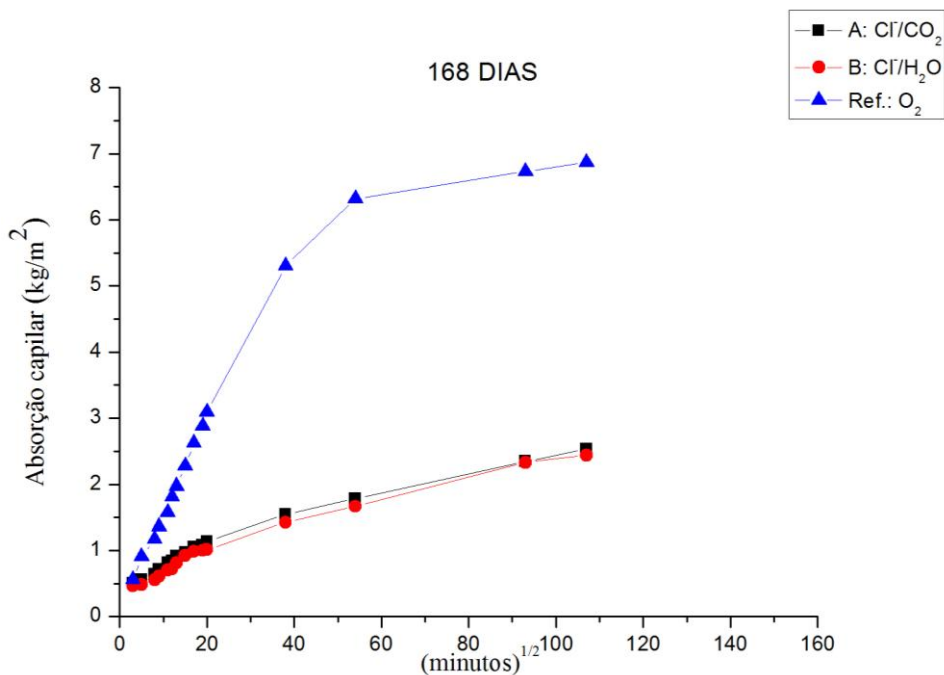


Figura 5: Absorção de água por capilaridade obtida após 56 dias de ensaio

Com base nas curvas apresentadas nas Fig. 4 e 5 recorreu-se ao método dos mínimos quadráticos para calcular o coeficiente de absorção capilar (S) no tempo tendo em conta os resultados obtidos durante as primeiras 4 horas de ensaio, período este considerado de absorção capilar dos poros de maior diâmetro [13] que funcionam como caminho privilegiado para a penetração de líquidos. Estes valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Coeficiente de absorção capilar

Período de ensaio (dias)	Situação	S (kg/m ² /(min) ^{1/2})	R ² (%)
56	A	0,0238	96,5
	B	0,0421	98,1
	Ref.	0,1639	99,2
168	A	0,0410	97,8
	B	0,0381	93,3
	Ref.	0,1394	98,7

As curvas apresentadas acima mostram um desenvolvimento esperado, com inclinação decrescente ao longo do tempo. De maneira geral, estas curvas encontram-se bem distintas umas das outras, evidenciando uma grande diferença de absorção entre os provetes de referência e aqueles submetidos aos agentes agressores (A e B). No caso específico destes provetes, nos ensaios com duração de 56 semanas, há uma tendência para uma maior absorção capilar para os provetes submetidos ao ciclo A. Já nos ensaios com duração de 168 dias, os valores obtidos para A e para B estão bastante aproximados sendo que os valores de B são um pouco mais elevados do que os de A. Os coeficientes de absorção calculados confirmam as afirmações acima.

No caso da permeabilidade à água, apenas foi possível a realização do ensaio para os provetes com tempo de ensaio igual a 56 dias. Os resultados, apresentados na Tabela 4, assim como para absorção capilar, mostram uma grande diferença entre a permeabilidade dos provetes de referência e aqueles submetidos à ação dos agentes agressores. Em relação aos agentes agressores, a ação combinada conduz a um menor coeficiente de permeabilidade à água do que a ação única dos cloretos.

Tabela 4: Coeficiente de permeabilidade à água

Período de ensaio (dias)	Situação	K _w (m ²)
56	A	4,84
	B	7,26
	Ref.	24,82

Análise dos resultados

Os perfis de cloretos apresentados nas Fig. 2 e 3 deixam claro a influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos para as argamassas estudadas. Neste caso, a carbonatação age reduzindo a concentração superficial de cloretos e a quantidade de cloretos totais presente ao longo da profundidade dos provetes. Este comportamento se repete para os dois períodos de ensaios analisados.

Além disso, de uma maneira geral, os coeficientes de permeabilidade à água e de absorção capilar obtidos apresentam valores mais baixos para as amostras carbonatadas do que para aquelas não carbonatadas.

Estas afirmações, em conjunto, levam a crer que há uma dificuldade para passagem dos íons cloreto através da zona carbonatada das argamassas. Uma vez que a zona carbonatada encontra-se na superfície dos provetes, esta dificuldade conduz à diminuição da quantidade inicial de cloretos que consegue penetrar na amostra e, conseqüentemente, no seu interior.

Carbonatação e permeabilidade da argamassa. A alteração na permeabilidade da argamassa, causada pela carbonatação, pode ser o principal motivo para a diminuição da quantidade de cloretos presente nos provetes submetidos à ação combinada.

Sabe-se que a carbonatação promove mudanças microestruturais que culminam na densificação dos poros. A reação de carbonatação dá origem ao carbonato de cálcio (CaCO_3), cuja solubilidade é limitada e, por conseguinte, tende a precipitar durante o processo de carbonatação [7]. Esta precipitação, numa fase inicial, resulta na densificação dos poros acima mencionada e consequente redução da permeabilidade.

A redução na permeabilidade da argamassa carbonatada pode ser confirmada através dos resultados obtidos com os ensaios complementares realizados uma vez que, de um modo geral, os provetes que foram submetidos à carbonatação são aqueles que apresentam um menor coeficiente de permeabilidade à água e um menor coeficiente de absorção capilar de água.

Carbonatação e a formação de picos de cloreto. A diferença de porosidade existente entre a zona carbonatada e a não carbonatada pode ser responsável pela presença de um pico de cloreto formado logo após a frente de carbonatação. A formação deste tipo de pico já havia sido verificada num estudo sobre a deterioração do betão tendo em conta a ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto [14]. No entanto, é importante destacar o papel desempenhado pela absorção capilar durante os ciclos de imersão/secagem.

A absorção capilar, numa primeira fase, é o mecanismo de transporte de cloretos predominante nos ensaios de imersão/secagem. Nestes ensaios, o perfil de cloretos é geralmente diferente daquele em que a humidade relativa é aproximadamente constante (Fig. 6). Para os ciclos de imersão/secagem, há uma tendência para a formação de picos de cloreto na região próxima da superfície. Estes picos são formações típicas dos ciclos de ganho e perda de humidade na superfície do material [13].

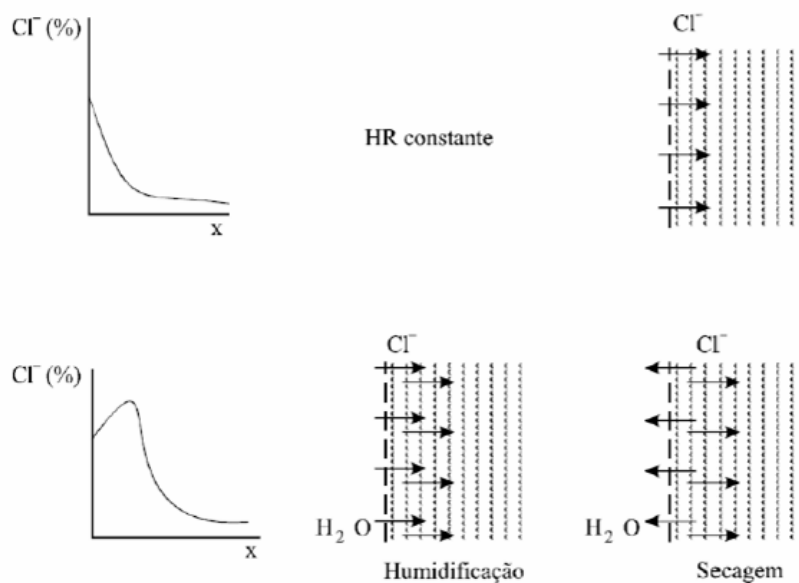


Figura 6: Simulação da penetração de cloretos em ambiente com HR constante e ambiente sujeito a molhagem e secagem [13]

Os perfis de cloretos resultantes dos ciclos A e B apresentam a configuração esperada para um ensaio de imersão/secagem. Entretanto, para saber a origem real deste pico, ou seja, se ocorre devido à carbonatação ou ao ganho e perda de humidade na superfície do material, seria necessário o prolongamento da frente de carbonatação.

Carbonatação e cloretos livres. Se, por um lado, a carbonatação promove uma alteração microestrutural que torna os poros mais densos [7], por outro libera os cloretos anteriormente

combinados aumentando, conseqüentemente, a quantidade de cloretos livres que são os que realmente contribuem para a deterioração das estruturas de betão armado[15].

Uma das maneiras possíveis de encontrar íões cloretos no interior do betão é em forma de sal de Friedel, resultado da combinação entre cloretos e aluminato tricálcio. O sal de Friedel, neste contexto, tem um papel significativo devido à sua capacidade de se combinar com os cloretos. Entretanto, pesquisas apontam para o aumento da solubilidade do sal de Friedel com o aumento do grau de carbonatação [7] uma vez que a sua estabilidade está relacionada ao pH da solução [16].

Por este motivo, alguns autores defendem que a penetração de cloretos é mais pronunciada quando combinada com a carbonatação do que quando acontece de maneira individual. Porém, os perfis de cloretos obtidos neste trabalho mostram um comportamento oposto, resultado que também já foi relatado por alguns autores [4,7]. Este fato evidencia a existência de uma "disputa" entre o aumento da quantidade de cloretos livres e a densificação dos poros. Se por um lado há um aumento da quantidade de cloretos livres provocada pela carbonatação, por outro há uma densificação dos poros e conseqüente redução da permeabilidade causada pela mesma carbonatação.

Para o caso estudado, o fator "redução da permeabilidade" parece ter tido um papel preponderante no que toca à penetração de cloretos. Entretanto, dada a importância do assunto, este é um tema que merece mais pesquisas e mais discussão.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, é possível apontar as seguintes conclusões:

- O transporte de cloretos é afetado pela ação da carbonatação;
- Para as condições estudadas, a carbonatação reduz a concentração superficial de cloretos e o teor de cloretos totais ao longo da profundidade da amostra;
- A redução no teor de cloretos nas amostras carbonatadas é verificada tanto para o período de ensaio mais curto, 56 dias, quanto para o mais prolongado, 168 dias;
- A alteração na permeabilidade da argamassa, causada pela carbonatação, pode ser o principal motivo para a diminuição da quantidade de cloretos presente nos provetes submetidos à ação combinada;
- Os agentes agressores em estudo, combinados ou não, alteram a permeabilidade à água e a absorção capilar dos provetes.

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 Iberamericano de Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo, 208.pp
- [2] O. Cascudo: Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas. 1ª ed São Paulo, Pini – UFG, (1997).
- [3] P. Chindaprasirt, S. Rukzon and V. Sirivivatnanon: Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended Portland cement mortar. Construction and Building Materials, v.22, p.1701–1707 (2008).

- [4] J. Backus, D. McPolin and N. Holmes: 'Monitoring the interaction of combined mechanisms in the deterioration of concrete'. 32 Cement and Concrete Science Conference Paper Number PRE38 (17-18 September 2012), Queen's University Belfast.
- [5] Y. Chengfang, N. Ditao and L. Daming: 'Effect of carbonation on chloride diffusion in fly ash concrete'. Disaster Advances 5 (4) (2012).
- [6] 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).
- [7] N. M. Ihekwha, B.B. Hope and C.M. Hansson: Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete. Cement and Concrete Research, v.26, n.7, p. 1095-1107 (1996).
- [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] RILEM CPC-18. REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D'ESSAIS ET MATERIAUX. 'Measurement of hardened concrete carbonation depth'. Materials and Structures (1988).
- [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 393. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. Betões. Determinação da absorção de água por capilaridade. Lisboa (1993).
- [13] J. S. Coutinho: Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade do Porto, Porto (1998).
- [14] C. S. Lee and I. S. Yoon: 'Prediction of deterioration process for concrete considering combined deterioration of carbonation and chlorides ions'. Journal of the Korea concrete Institute 15 (6) (2003) 902-912.
- [15] T. U. Mohammed and H. Hamada: Relationship Between Free Chloride and Total Chloride Contents in Concrete. Cement and Concrete Research, v. 33, p. 1487-1490 (2003).
- [16] A. K. Sryavanshi and R. N. Swamy: Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. Cement and Concrete Research, v.26, n.5, p.729-741 (1996).