Materiais inovadores e materiais sustentáveis

Influência Dos Iões Coreto Sobre O Desenvolvimento Da Frente De Carbonatação Em Argamassas Com Cinzas Volante

Raphaele MALHEIRO (1); Aires CAMÕES (2);Gibson MEIRA (3); Rui Miguel FERREIRA (4)

(1) MSc. Raphaele Malheiro, Universidade do Minho
(2) Dr. Aires Camões, Universidade do Minho
(3) Dr. Gibson Meira, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba
(4) Dr. Rui Miguel Ferreira, VTT Technical Research Centre of Finland
raphamalheiro@gmail.com - R. Luís António Correia, 59, 2º direito, Braga - Portugal, 4715-310

Resumo

Além de imprimir um carater sustentável ao betão, as cinzas volantes (CV) são frequentemente utilizadas para tornar a matriz mais resistente à ação dos cloretos. Por outro lado, o $Ca(OH)_2$ existente na matriz é parcialmente consumido pelas reações pozolânicas, facilitando o avanço da frente de carbonatação. Tendo em conta a ação conjunta entre carbonatação e cloretos, este trabalho investiga a influência da presença de cloretos sobre o desenvolvimento da frente de carbonatação. Foram moldados provetes em argamassa com: 40%CV, CEM I 42,5R e água/ligante 0,52. Após a cura, os provetes foram submetidos a ciclos de imersão/secagem por 56 e 168 dias. Metade dos provetes foi submetida ao seguinte ciclo: 2 dias em solução contendo NaCl (3,5%); 12 dias em câmara de carbonatação (4%CO_2). A outra metade: 2 dias em água destilada; 12 dias na mesma câmara. Em seguida, avaliou-se o desenvolvimento da frente de carbonatação. Os resultados indicam que a presença de cloretos exerce influência sobre a profundidade de carbonatação. Os provetes submetidos à ação do CO_2 apresentaram profundidades superiores àqueles provetes submetidos à ação combinada. Este fato pode estar relacionado com alterações em propriedades da matriz e com a presença do sal em forma cristalina após evaporação da água.

Palavras-chave: Cinzas volantes, Ação combinada carbonatação/cloretos.

1 Introdução

Além de imprimir um carater sustentável ao betão, a incorporação de 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.* [1], 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 iões cloreto. Segundo os autores, o uso desta adição aumenta a concentração superficial de cloretos e diminui a quantidade de iões que penetra para o interior do betão. Também de acordo com Dal Ri [2], 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 consequente 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 [3, 4, 5].

A ação de cada um destes mecanismos de deterioração, Cl^- e 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.* [6], em casos extremos, a taxa de corrosão em estruturas reais, devido à ação dos iões cloretos, pode chegar aos 5 mm/ano e, devido à carbonatação, pode chegar aos 0,05 mm/ano. Desta forma, devido ao carater supostamente secundário que a carbonatação assume dentro da ação combinada com os iões cloretos, são muito poucas as investigações que procuram compreender o efeito da ação dos iões 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 iões cloreto sobre a evolução da frente de carbonatação em argamassas com CV, submetidas à ação combinada destes dois agentes, através de ensaios acelerados (cíclicos).

2 Trabalho experimental

Para cada situação estudada foram moldados 3 provetes cúbicos de argamassa, com 50 mm de aresta, utilizando cimento Portland (CEM I 42,5R), CV (substituição de 40% de cimento em massa) e relação mássica água/ligante de aproximadamente 0,52, considerando as CV como ligante. A composição química do cimento e das CV são apresentadas na Tabela 1. Já a composição da argamassa e algumas características no estado fresco e no estado endurecido podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 1 - Composição química do cimento e das CV.

Composição	Cimento Portland	CV
SiO_2	19,65	40,87
Al_2O_3	4,28	22,72
FeO_3	3,35	6,81
CaO	61,35	1,97
MgO	1,7	1,18
SO_3	3,36	1,08
K_2O	0,89	2,78
Na_2O	0,19	0,82
Resíduo insolúvel	1,7	-
Perda ao fogo (%)	2,82	5,60

Tabela 2 - Mistura e propriedades da argamassa.

Material e propriedades	Argamassa padrão (0% CV)	Argamassa 40%CV
Ligante : areia - kg	1:3	1:3
Espalhamento - mm	190	190
Resistência à compressão (28 / 90 dias) - MPa	37,6 (3,9)*/ 39,1 (2,2)	23,6 (0,1)/ 44,60 (0,16)

* Desvio padrão

Depois de moldados os provetes foram cobertos com uma película plástica e estiveram 24 horas em ambiente controlado (21ºC 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, necessitando de um tempo de cura mais prolongado para, assim, poder tirar mais partido das reações pozolânicas associadas à presença das CV que, conforme sabido, se processam de forma lenta.

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 (21ºC e 60% HR).

Depois disso, 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 e secagem durante 56 e 168 dias. Metade dos provetes foi submetida ao seguinte ciclo (ciclo A): 2 dias em solução contendo NaCl (3,5%) e 12 dias em câmara de carbonatação (20ºC, 55%HR e 4%CO_2) [7]. Já a outra metade esteve (ciclo B): 2 dias em água destilada e 12 dias em câmara de carbonatação (Fig. 1).



Fig. 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 [8]. A solução de fenolftaleína com uma concentração de 1% quando dissolvida em álcool etílico é incolor 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 [9]. Para isso, os provetes foram partidos ao longo da direção da penetração do CO_2. Depois, as superfícies fraturadas foram pulverizadas com a solução de fenolftaleína (Fig. 2) e, em seguida, a profundidade de carbonatação foi medida de acordo com o método descrito no RILEM CPC-18 [10].

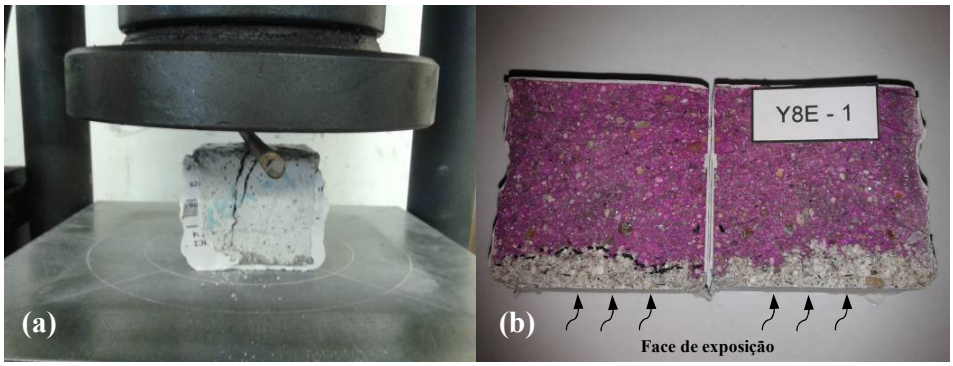


Fig. 2 - (a) Rompimento do provete; (b) Provete após aspersão de fenolftaleína

A fim de observar possíveis alterações na estrutura da matriz após a exposição aos agentes agressores, optou-se por realizar o ensaio de absorção de água por capilaridade [11] e permeabilidade ao oxigénio [12]. Análises microscópicas, utilizando microscópio ótico com um aumento de 400x, foram, também, realizadas de maneira pontual.

3 Resultados obtidos

Os resultados apresentados a seguir referem-se a média dos valores obtidos para os três provetes estudados para cada situação.

3.1 Carbonatação

A Fig. 3 apresenta a profundidade de carbonatação média obtida para os provetes que estiveram 56 e 168 dias em ensaio, bem como, o desvio padrão associado a cada profundidade.

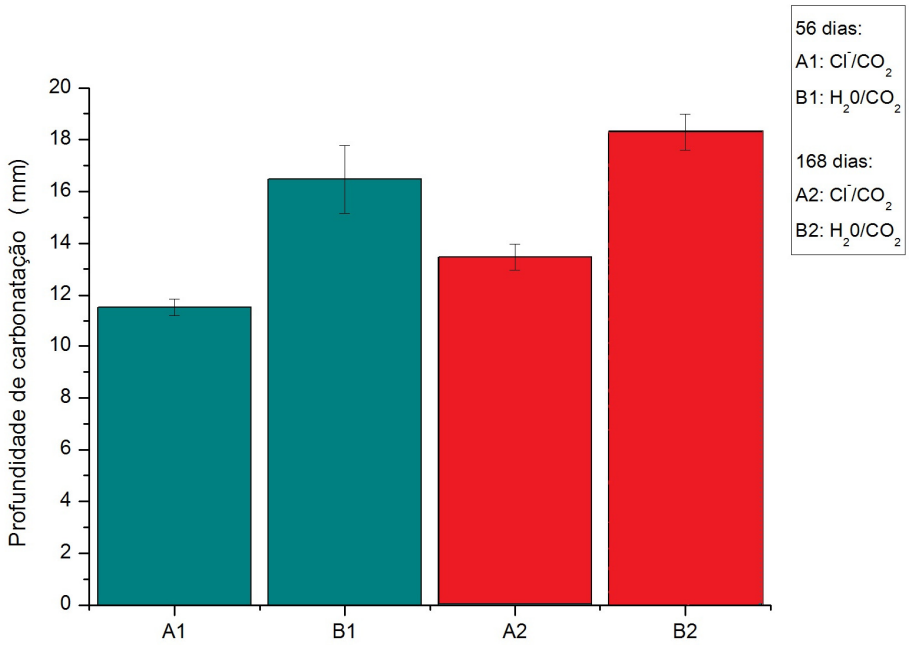


Fig. 3 - Profundidade de carbonatação média obtida para os provetes que estiveram 56 (A1,B1) e 168 (A2, B2) dias em ensaio

A Fig. 3 deixa clara a influência da presença de cloretos sobre a evolução da frente de carbonatação, independentemente do tempo de ensaio. Para os dois casos, há uma redução aproximada de 30% 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 ensaio acelerado de penetração de CO_2 (B).

Observa-se também que, apesar do período de ensaio ter triplicado, a profundidade de carbonatação sofreu apenas um pequeno acréscimo, passando de 11,5 para 13,5 mm (aumento de 17%) nos provetes submetidos à ação combinada e de 16,5 para 18,5 mm (aumento de 12%) nos

provetes expostos apenas à ação do CO_2. Estes reduzidos aumentos na profundidade de carbonatação podem estar relacionados com o elevado teor de humidade resultante da dificuldade de secagem associada às maiores profundidades.

3.2 Ensaios complementares

Os resultados obtidos com os ensaios de absorção capilar de água e permeabilidade ao oxigénio são mostrados, respetivamente, 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.

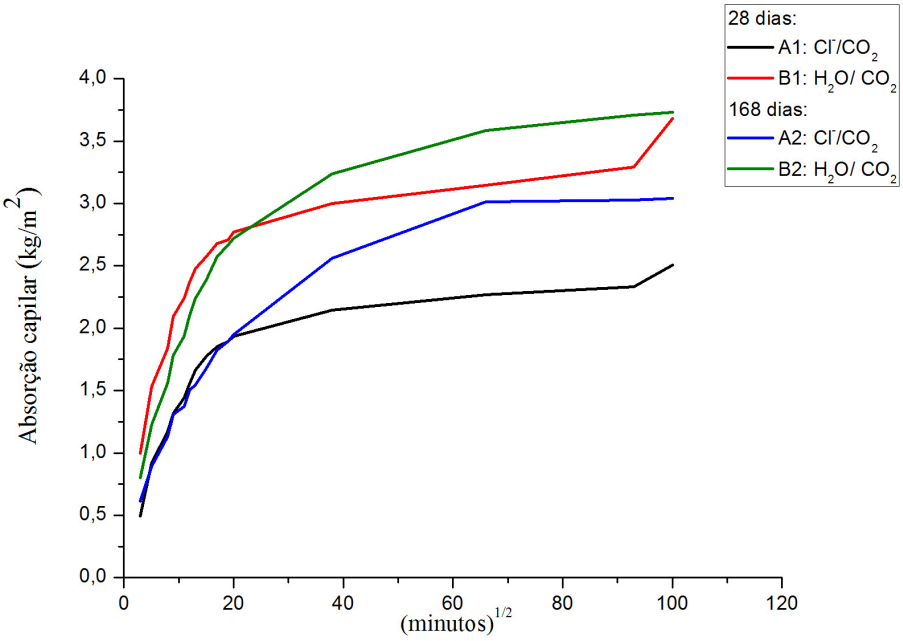


Fig. 4 – Cinética de absorção de água por capilaridade obtida após 56 e 168 dias de ensaio em provetes sujeitos à ação combinada (A1, A2) e à ação exclusiva do CO_2 (B1, B2)

Com base nas curvas apresentadas nas Fig. 4 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, bem como o respetivo coeficiente de correlação linear, R^2.

Tabela 3 - Coeficiente de absorção capilar.

Período de ensaio (dias)	**Situação**	**S ($kg/m^2/(min)^{1/2}$)**	**R^2 (%)**
56	A1	0,102	96,3
	B1	0,128	94,9
168	A2	0,087	97,4
	B2	0,131	98,1

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 submetidos à ação combinada (A) e aqueles submetidos apenas ao CO_2 (B). Os coeficientes de absorção capilar apresentados confirmam esta afirmação. Analisando os coeficientes obtidos observa-se que, independentemente do tempo de exposição, os provetes A apresentam coeficientes de absorção capilar inferiores aos apresentados para os provetes B.

No que diz respeito aos diferentes períodos de exposição, no caso dos provetes A observa-se uma redução no coeficiente de absorção com o aumento do tempo de exposição aos agentes agressores. Esta redução pode estar associada ao preenchimento dos poros, proveniente do aumento na quantidade de sal adsorvido com o passar do tempo. Já no caso dos provetes B parece haver uma tendência para a estabilização do coeficiente S com o passar do tempo. Esta tendência condiz com as profundidades de carbonatação alcançadas que, como dito anteriormente, com o aumento do período de exposição estas profundidades sofreram apenas um pequeno acréscimo e, consequentemente, uma pequena alteração na estrutura dos poros.

No caso da permeabilidade ao oxigénio, analisando a Fig. 5 é possível observar que há um acréscimo nos valores da permeabilidade ao oxigénio quando se comparam os valores obtidos para os provetes B com aqueles obtidos para os provetes A, independentemente do período de exposição.

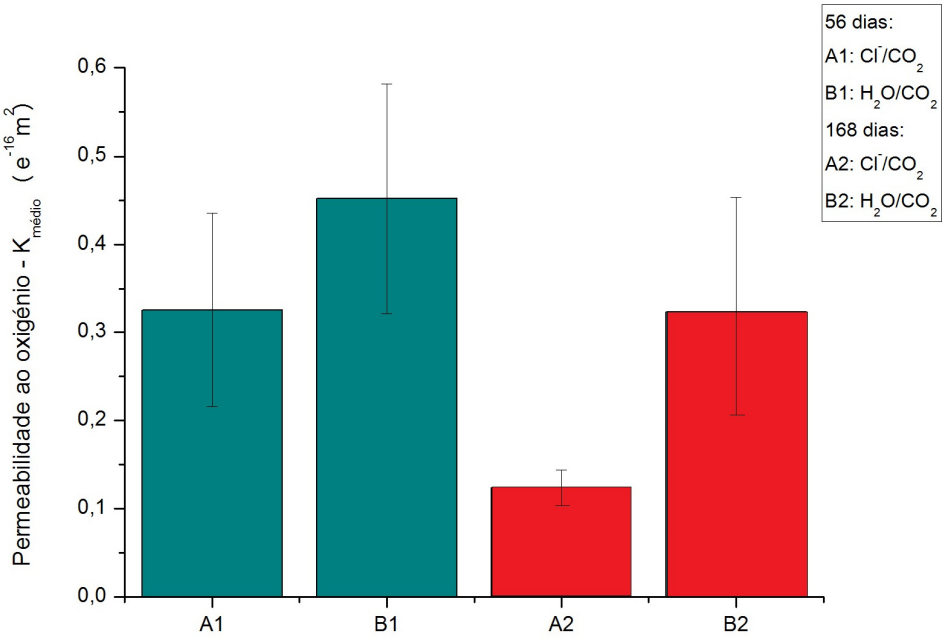


Fig. 5 - Valores médios obtidos para a permeabilidade ao oxigénio após 56 e 168 dias de ensaio em provetes sujeitos à ação combinada (A1, A2) e à ação exclusiva do CO_2 (B1, B2)

No que diz respeito aos diferentes períodos de exposição, tanto no caso dos provetes submetidos à ação combinada (A1 e A2) como no caso dos provetes submetidos à ação exclusiva do CO_2 (B1 e B2) observa-se uma redução na permeabilidade ao oxigénio com o aumento do tempo de exposição aos agentes agressores. Assim como nos resultados obtidos para a absorção capilar, esta redução é mais acentuada para os provetes A. No caso dos provetes B, a tendência para a estabilização de valores observada no ensaio de absorção capilar parece não se verificar neste ensaio. Tal fato pode estar relacionado com a diferença na sensibilidade dos ensaios.

4 Análise dos resultados

As profundidades de carbonatação apresentadas na Fig. 3 deixam claro que a evolução da frente de carbonatação em argamassas com CV é influenciada pela presença de iões cloreto. Isso acontece independentemente do período de ensaio. 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_2 e aos Cl^-.

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, tais como, a absorção capilar e a permeabilidade ao oxigénio [6]. As Fig. 4 e 5 mostram que também há uma tendência para redução destes parâmetros nas argamassas submetidas à ação combinada do CO_2 e Cl^-, independentemente do tempo de exposição, quando comparadas àquelas submetidas apenas à ação do CO_2. A redução destes parâmetros indicia uma alteração da estrutura porosa da matriz estudada, muito possivelmente devido a uma colmatação parcial dos poros, fato que dificulta a penetração do agente agressor e, consequentemente, reduz a profundidade de carbonatação.

Outra justificativa para a redução na profundidade de carbonatação pode estar relacionada com a capacidade do sal cristalizar e, assim, contribuir para bloquear fisicamente os poros da matriz criando mais uma dificuldade para 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_2 e Cl^-, optou-se por produzir imagens de microscópio ótico em alguns dos provetes estudados (Fig. 6).

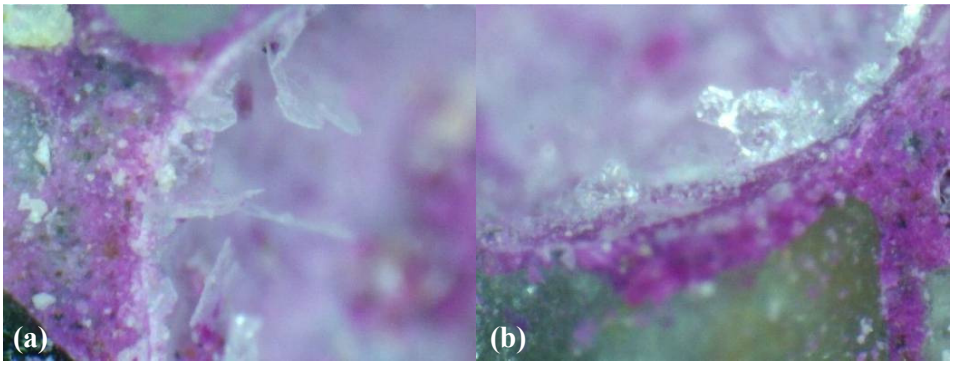


Fig. 6 - (a) (b) Imagens de microscópio ótico (400x) de provetes submetidos à ação combinada em região não carbonatada

Na Fig. 6 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 humidade no interior do provete e, eventualmente, prejudicar o desenvolvimento do processo de carbonatação uma vez que, como é sabido [6, 8], o controlo da humidade é um dos fatores que mais influencia o processo de carbonatação.

5 Conclusões

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que:
- O avanço da frente de carbonatação em argamassas com CV 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, indiciada pela redução da permeabilidade ao oxigénio e da absorção de água por capilaridade, 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 pode, também, ter contribuído para a redução verificada na profundidade de carbonatação.

6 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] Jung S., Choi Y. and Lee B.: Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete. SB07 Seoul: Proceedings of the *International Conference on Sustainable Building Asia*, Seoul, Korea (2007).

[2] Dal Ri M.: 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).

[3] Neville A. M.: Propriedades do Concreto. 2ª ed. São Paulo, Pini (1997) 828p.

[4] Vaghetti A. O.: 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).

[5] Sperb J.E.K.: Carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos. Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (2003).

[6] Basheer L., Kroppb U. and Clelandc D.: Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*, v.15, p. 93-103 (2001).

[7] 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).

[8] Pauletti C.: Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação. 2004. Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2004).

[9] Andrade C.: Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras. São Paulo, Pini (1992).

[10] RILEM CPC-18. REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D´ESSAIS ET MATERIAUX. ´Measurement of hardened concrete carbonation depth´. Materials and Structures (1988).

[11] LNEC E 393. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. Betões. Determinação da absorção de água por capilaridade. Lisboa (1993).

[12] LNEC E 392. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. Betões. Determinação da permeabilidade ao oxigénio. Lisboa (1993).

[13] Coutinho J. S.: Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade do Porto, Porto (1998).