



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Raphaele de Lira Meireles de Castro Malheiro

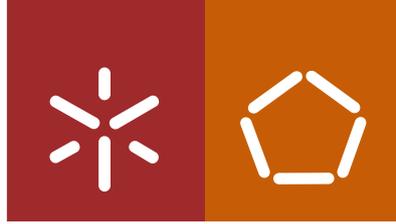
**Durabilidade do betão à ação combinada
da carbonatação e dos iões cloreto
considerando a presença de cinzas volantes**

Durabilidade do betão à ação combinada
da carbonatação e dos iões cloreto
considerando a presença de cinzas volantes

Raphaele de Lira Meireles de Castro Malheiro

UMinho | 2018

fevereiro de 2018



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Raphaele de Lira Meireles de Castro Malheiro

**Durabilidade do betão à ação combinada
da carbonatação e dos iões cloreto
considerando a presença de cinzas volantes**

Tese de Doutoramento em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação do
**Professor Doutor Aires Fernando Fernandes
Leite Camões de Azevedo**
e do
Professor Doutor Gibson Rocha Meira

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 22 de FEVEREIRO de 2018

Nome completo: Raphaele de Lira Meireles de Castro Malheiro

Assinatura: Raphaele de Lira Meireles de Castro Malheiro

AGRADECIMENTOS

A satisfação de poder me dedicar à aquisição e partilha de conhecimento, durante quase cinco anos, foi enorme. Fazer ciência é um trabalho para poucos e, também por isso, sinto-me privilegiada. Por outro lado, como em tudo na vida, há sempre um lado difícil no desenvolvimento do trabalho diário e, neste sentido, só os que pegaram na minha mão nos momentos difíceis conhecem, verdadeiramente, a satisfação que sinto ao concluir este percurso. O meu muito obrigada a estas pessoas, as que posso chamar de amigos, e às pessoas e instituições que, de uma maneira ou de outra, me deram suporte para conclusão desta importante etapa da vida. De maneira mais individual, agradeço:

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, FCT, por suportar o trabalho desenvolvido no Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, através da concessão da bolsa de doutoramento com a referência SFRH/BD/90134/2012.

Ao Professor Aires Camões, o meu profundo e sincero agradecimento. Obrigada, em especial, por ter aceitado este desafio ao meu lado e, também, por partilhar comigo o seu conhecimento tendo sido um orientador presente, exigente, comprometido e compreensivo, o que possibilitou o desenvolvimento de um trabalho do qual me orgulho, sem comprometer o exercício do meu papel de mãe.

Ao Professor Gibson Meira, tenho que expressar a minha enorme satisfação por poder contar, mais uma vez, com a sua orientação num trabalho académico desta importância. A sua orientação, ao lado do Professor Aires Camões, foi essencial para o desenvolvimento de um trabalho de qualidade. Aos amigos Gibson Meira e Nelma Araújo, obrigada pela partilha de experiências e pela calorosa acolhida sempre que estou com a minha família no Brasil.

Ao Rui Miguel Ferreira que, mesmo à distância, colaborou de maneira decisiva para a escolha do tema e para o desenvolvimento inicial do trabalho.

A todos os técnicos do Laboratório Professor Júlio Barreiros Martins, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, por dar suporte a grande parte do trabalho realizado durante o desenvolvimento desta tese.

O meu sincero agradecimento ao Laboratório de Polímeros e Ambiente, pertencente ao Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, na pessoa da Professora Maria Teresa Amorim, que se interessou completamente por este trabalho, dando o suporte científico e laboratorial necessário para a realização de todas as análises químicas realizadas neste trabalho.

À Universidade da Beira Interior, na pessoa do Professor João Paulo Castro-Gomes, pela importante colaboração na realização e na análise dos resultados obtidos para o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Ao Rui e à Elisabete por partilharem comigo da orientação do Professor Aires Camões e do ambiente de laboratório, neste caso, tornando-o mais leve e enriquecedor.

Aos "meus alunos", Gustavo, André e João, que contribuíram ativamente na elaboração desta tese e que ajudaram a despertar em mim o "bichinho" do ensino. Obrigada, meninos!

À Ana e à Sandra, amigas que a vida me deu durante o doutoramento e que terão sempre um lugar especial no meu coração. Obrigada pela partilha dos melhores e, também, dos momentos mais difíceis desta nossa jornada em busca do conhecimento. Sucesso sempre!

Aos amigos de uma vida, que estão sempre presentes e que fazem parte, no Brasil ou em Portugal, do meu porto seguro e da minha "vontade de voltar" quando estou lá ou quando estou cá. Obrigada Siomara, Lila, Anna Aline, Magda, Miguel, Carina, Marta, Tércio, Marco e Sandra. Um agradecimento especial aos tios Carinos pelas vezes que olharam pelos meus pequenos enquanto eu trabalhava na escrita da tese.

Aos meus pais, Bernadete e Osias, e aos meus irmãos, Ingrid e Ygo, por serem parte do que eu sou hoje e por se orgulharem do meu sucesso, esteja onde eu estiver. Sem vocês, esta vitória não teria o mesmo sabor.

Por último, mas, claramente, não menos importante, ao meu amado marido, José Miguel Malheiro, que esteve comigo em todos os momentos, no laboratório, onde me ajudou sempre que necessário, afinal, trabalhar em laboratório com barriga de grávida (por duas vezes), não é tarefa fácil, ou em casa, onde nunca me deixou faltar uma palavra de conforto nem de incentivo. E, como não poderia deixar de ser, aos nossos amados filhos, Maria Luísa e Gabriel, que vieram tornar a nossa vida incomparavelmente mais feliz e

dar um novo significado a palavras, tão diferentes mas tão importantes nesta etapa da nossa vida, como "prioridade" e "amor".

A todos o meu muito obrigada!

ABSTRACT

To ensure the durability of concrete structures it is necessary to understand its behaviour in the presence of aggressive agents. Carbonation and chloride ingress are the two main causes of degradation in reinforced concrete. Despite the combined action of these two mechanisms being a reality, the few research endeavours on the area have not yet reached a consensus on the effect of the combined action of chlorides and carbonation on the durability of concrete. The fly ash content of the concrete is another important point in the studied, since the concrete with fly ash presents different behaviour in relation to the penetration of chlorides and the action of carbonation.

To contribute to this ongoing and important discussion, laboratory tests were carried out to evaluate the influence of carbonation on the penetration of chlorides, the influence of the presence of chlorides on the carbonation front, the influence of the fly ash in this context and the influence of the type of test in the results. Moreover, this work also contributes to the discussion on the use of the immersion and drying cycles.

Concrete specimens were cast with different water cement ratios: 0,40, 0,50, 0,55 and 0,60. Mortar and cement past were cast too. Specimens with 40% replacement of cement for fly ash (by mass) were molded. For mortar, specimens with 20 and 60% replacement of cement for fly ash were also molded. In addition, the following accelerated tests were used: carbonation chamber ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 60\%$, $\text{CO}_2 = 4\%$), chloride migration test, chloride diffusion by immersion (3,50% NaCl) and immersion and drying test. The time of exposure to the aggressive agents, combined or not, was also evaluated.

According the results, the presence of chloride ions leads to a reduction in the carbonation depth. However, the chloride penetration into the cementitious matrix seems to be related to the carbonation depth. Regardless of the accelerated test used, from a certain carbonation depth, in this case identified as 8,00 mm, the carbonation increases the chloride penetration. On the other hand, for very low carbonation depths, below 8,00 mm, the carbonation decreases the chloride penetration. Regarding the use of fly ash in the cementitious matrix studied, it is possible to verify a significant increase in the chloride penetration in these matrices. As a consequence, there is a significant reduction in the chloride penetration resistance in concrete with fly ash. Regarding the type of test used to combine the chloride penetration and carbonation, it is possible to say that the

combination of the carbonation chamber with the chloride diffusion by immersion seems to be the most appropriate choice for this study.

RESUMO

Uma das formas de garantir a durabilidade das estruturas de betão é entender o seu comportamento na presença de agentes agressivos. O dióxido de carbono e os iões cloreto são os dois principais agentes causadores de degradação em estruturas de betão armado. Apesar da ação combinada destes dois agentes ser uma realidade, as investigações desenvolvidas na área ainda não reúnem um consenso sobre a forma como esta combinação afeta a durabilidade do betão. A dição de cinzas volantes ao betão, é mais um ponto importante no contexto estudado, uma vez que o betão com cinzas volantes apresenta comportamentos distintos face à penetração de cloretos e face à ação da carbonatação.

No sentido de contribuir para esta atual e importante discussão, foi realizada uma campanha experimental que permitiu avaliar a influência da carbonatação na penetração de cloretos, a influência da presença de cloretos sobre o desenvolvimento da carbonatação, o efeito da presença das cinzas volantes neste contexto, e a influência do tipo de ensaio utilizado nos resultados obtidos, além de contribuir para a discussão sobre a utilização do ensaio cíclico de imersão e secagem.

Para tal, foram utilizados betões com diferentes qualidades (razão água/ligante igual a 0,40, 0,50, 0,55 e 0,60), além de argamassas e pastas de cimento. As cinzas volantes foram utilizadas, em substituição ao cimento das matrizes cimentícias estudadas, na proporção de 40% de cinzas e 60% de cimento (em massa). No caso das argamassas, também foram estudadas as substituições de cimento por 20 e 60% de cinzas volantes. Além disso, foram utilizados os seguintes ensaios acelerados: câmara de carbonatação ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 60\%$, $\text{CO}_2 = 4\%$), migração de cloretos, difusão de cloretos por imersão (3,50% de NaCl) e ensaio cíclico de imersão e secagem. O tempo de exposição aos agentes agressores estudados, combinados ou não, também foi avaliado.

Os resultados indicam que a presença de iões cloreto conduz a uma importante redução na profundidade de carbonatação. Já a penetração de iões cloreto nas matrizes cimentícias estudadas, parece estar relacionada com a profundidade de carbonatação atingida. Independentemente do ensaio acelerado utilizado, a partir de uma certa profundidade, aqui identificada como 8,00 mm, a carbonatação age de maneira a aumentar a penetração de cloretos na matriz. Para valores de carbonatação muito

reduzidos, neste caso, abaixo dos 8,00 mm, a carbonatação age de maneira a reduzir a penetração de cloretos. Sobre a utilização de cinzas volantes nas matrizes cimentícias estudadas, é possível verificar um aumento significativo na penetração de cloretos. Como consequência, há uma redução importante na resistência a penetração de cloretos nos betões com cinzas volantes. Sobre o tipo de ensaio utilizado para combinar a ação dos cloretos e da carbonatação, é possível afirmar que, a combinação da câmara de carbonatação com a difusão de cloretos por imersão parece ser a escolha mais acertada para o estudo da ação combinada.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	v
ABSTRACT	ix
RESUMO	xi
ÍNDICE.....	xiii
LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xli
Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Importância e justificativa do tema	3
1.2. Originalidade do tema	5
1.3. Objetivos do trabalho	6
1.4. Definição dos limites da pesquisa	7
1.5. Metodologia de investigação.....	7
1.6. Organização e descrição dos conteúdos dos capítulos	9
Capítulo 2	11
ESTADO DO CONHECIMENTO.....	11
2.1. Penetração de cloretos em matrizes cimentícias	13
2.1.1. Principais mecanismos de transporte	16
Difusão	16

Absorção capilar.....	19
2.1.2. Combinação dos íões cloreto na matriz de cimento	24
Formação do sal de Friedel	25
Estabilidade do sal de Friedel.....	26
Efeito da pozolana na formação do Sal de Friedel.....	27
2.2. Carbonatação.....	28
2.3. Matrizes cimentícias contendo cinzas volantes.....	33
2.3.1. Efeitos físicos e químicos inerentes à adição de cinzas volantes em matrizes cimentícias.....	35
2.3.2. Carbonatação.....	37
2.3.3. Penetração de cloretos.....	40
2.4. Ação combinada dos íões cloreto e da carbonatação	43
2.4.1. Influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos.....	45
Matrizes de cimento sem adições.....	45
Matrizes de cimento contendo cinzas volantes	55
2.4.2. Influência da presença de cloretos sobre o desenvolvimento da carbonatação.....	59
Capítulo 3	63
MATERIAIS UTILIZADOS: DESCRIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	63
3.1. Caracterização dos insumos	65
3.1.1. Ligantes	65
3.1.2. Agregados.....	69
3.1.3. Superplastificante	71
3.1.4. Água	72
3.2. Moldagem e preparação dos provetes	72
3.2.1. Argamassa	72
3.2.2. Pasta de cimento.....	77
3.2.3. Betão	78

3.2.4.	Síntese dos provetes utilizados.....	82
3.3.	Caracterização das argamassas e betões estudados.....	85
3.3.1.	Argamassa.....	85
3.3.2.	Betão.....	87
Capítulo 4	91
PROGRAMA EXPERIMENTAL	91
4.1.	Combinação de mecanismos de deterioração do betão através da utilização do ensaio cíclico de imersão e secagem.....	93
4.1.1.	Definição dos ciclos de imersão e secagem.....	93
4.1.2.	Estudo dos parâmetros de durabilidade.....	96
4.2.	Combinação de mecanismos de deterioração do betão através da combinação de ensaios acelerados.....	97
4.2.1.	Ensaio acelerados utilizados.....	98
	Migração de cloretos.....	98
	Difusão de cloretos por imersão.....	102
	Carbonatação acelerada.....	104
4.2.2.	Influência da ação combinada sobre a penetração de cloretos em betões com e sem cinzas volantes.....	107
	Carbonatação seguida de migração de cloretos - Frente combinada 1.....	108
	Carbonatação seguida de difusão de Cl ⁻ por imersão - Frente combinada 2.....	110
	Ensaio de referência.....	111
4.2.3.	Influência da penetração de cloretos na evolução da frente de carbonatação em betões com e sem cinzas volantes.....	112
	Migração de cloretos seguida de carbonatação - Frente combinada 3.....	113
	Difusão de cloretos por imersão seguida de carbonatação - Frente combinada 4.....	113
	Ensaio de referência.....	114
4.2.4.	Síntese temporal da realização dos ensaios relativos ao estudo da ação combinada em betões.....	115

4.3. Estabilidade do Sal de Friedel face à ação da carbonatação em pastas de cimento	117
4.4. Investigação complementar.....	117
4.4.1. Ensaios cíclicos de imersão e secagem	118
Variação dos parâmetros estudados	119
Combinação de parâmetros	121
Metodologia de ensaio	123
4.4.2. Avaliação do efeito da carbonatação na penetração de cloretos em argamassas contendo diferentes teores de cinzas volantes.....	123
Material utilizado e características dos provetes.....	124
Metodologia de ensaio	124
4.5. Identificação dos agentes agressores.....	126
4.5.1. Íões cloreto.....	126
Método colorimétrico - Determinação da profundidade de penetração de cloretos livres através da aspersão de nitrato de prata.....	126
Método químico - Determinação do teor de cloretos livres e totais.....	128
4.5.2. Carbonatação.....	135
Método colorimétrico - Determinação da profundidade de carbonatação através da aspersão de fenolftaleína	135
Método químico - Determinação da profundidade de carbonatação através da determinação da potência de hidrogénio (pH)	136
4.6. Ensaios complementares	138
4.6.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio	138
4.6.2. Análise termogravimétrica	139
4.6.3. Difração de raios-X	140
Capítulo 5	143
RESULTADOS ALCANÇADOS.....	143
5.1. Combinação de mecanismos de deterioração do betão através de ensaios cíclicos de imersão e secagem.....	145

5.1.1.	Carbonatação.....	145
5.1.2.	Penetração de cloretos.....	146
5.1.3.	Estudo dos parâmetros de durabilidade.....	150
	Absorção de água por capilaridade	150
	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	158
	Permeabilidade ao oxigênio	164
	Permeabilidade aos líquidos.....	165
	Migração de cloretos	166
5.2.	Combinação de mecanismos de deterioração do betão através da combinação de ensaios acelerados.....	167
5.2.1.	Influência da ação combinada sobre a penetração de cloretos em betões com e sem cinzas volantes	167
	Ensaio de referência - Frente de Referência 1	167
	Ensaio de referência - Frente de Referência 2	169
	Carbonatação seguida de migração de Cl ⁻ - Frente Combinada 1.....	178
	Carbonatação seguida de difusão de Cl ⁻ por imersão - Frente Combinada 2.....	183
	Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	195
5.2.1.	Influência da ação combinada sobre o desenvolvimento da frente de carbonatação em betões com e sem cinzas volantes	200
	Frentes de referência	200
	Migração de cloretos seguida de carbonatação - Frente Combinada 3	202
	Difusão de Cl ⁻ por imersão seguida de carbonatação - Frente Combinada 4.....	202
	Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	203
5.3.	Estabilidade do sal de Friedel face à ação da carbonatação em pastas de cimento	205
5.3.1.	Resultados de DTA obtidos para diferentes profundidades	206
	Referência: provetes após 90 dias de cura, sem contaminação	206
	Contaminação com cloretos (formação do sal de Friedel)	207
	Trinta dias de carbonatação.....	209
	Sessenta dias de carbonatação.....	211
5.3.2.	Resultados de DRX obtidos para diferentes profundidades	213
	Referência: provetes após 90 dias de cura, sem contaminação	214

Contaminação com cloretos (formação do sal de Friedel)	215
Trinta dias de carbonatação.....	217
5.4. Investigação Complementar	219
5.4.1. Comparação entre procedimentos utilizados para realização de ensaios cíclicos de imersão e secagem em materiais cimentícios	219
Ciclo I.....	219
Ciclo II	223
Ciclo III	225
5.4.2. Avaliação do efeito da carbonatação na penetração de cloretos em argamassas contendo diferentes teores de cinzas volantes	227
Carbonatação.....	227
Coeficiente de difusão de cloretos.....	228
Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	231
Capítulo 6	235
ANÁLISE DOS RESULTADOS	235
6.1. Influência da ação combinada na penetração de cloretos em matrizes cimentícias sem cinzas volantes	237
6.1.1. Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando ciclos de imersão e secagem	237
Perfis de cloretos	237
Ensaio complementares	240
6.1.2. Estudos desenvolvidos em betões através da combinação de ensaios.....	243
Carbonatação seguida de migração de cloretos: FC1 e FR1	243
Influência da posição das fatias utilizadas para determinação do coeficiente de difusão de cloretos através do ensaio de migração: FC1 e FR1	247
Carbonatação seguida por difusão de cloretos por imersão: FC2 e FR2.....	248
6.1.3. Análise geral.....	257
6.2. Influência da ação combinada na penetração de cloretos em matrizes cimentícias com cinzas volantes.....	260

6.2.1.	Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando ciclos de imersão e secagem	260
	Perfis de cloretos	260
	Ensaio de absorção de água por capilaridade	264
6.2.2.	Estudos desenvolvidos em betões utilizando combinação de ensaios.....	265
	Carbonatação seguida por migração de cloretos: FC1 e FR1.....	265
	FC1 - Comparação entre os resultados obtidos para os provetes B-CV40-0,50 e os provetes equivalentes sem CV	269
	Carbonatação seguida por difusão de cloretos por imersão: FC2 e FR2.....	271
	FC2 - Comparação entre os resultados obtidos para os provetes B-CV40-0,50 e os provetes equivalentes sem CV	273
6.2.3.	Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando combinação de ensaios...	274
	Coefficientes de difusão de iões cloreto em regime não estacionário	274
	Relações entre os parâmetros estudados	277
6.2.4.	Análise geral.....	279
6.3.	Influência da ação combinada no desenvolvimento da frente de carbonatação em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes	280
6.3.1.	Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando ciclos de imersão e secagem	280
6.3.2.	Estudos desenvolvidos em betões utilizando combinação de ensaios.....	283
	Difusão de cloretos por migração seguida de carbonatação: FC3 e FR3	283
6.3.3.	Análise geral.....	288
6.4.	Contribuição ao estudo dos ciclos de imersão e secagem.....	289
Capítulo 7	295
CONSIDERAÇÕES FINAIS	295
7.1.	Aspetos gerais	297
7.2.	Pontos específicos	297
7.2.1.	Influência da carbonatação na penetração de cloretos em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes	297
7.2.2.	Influência do tipo de ensaio na resposta ao efeito combinado	298

7.2.3.	Influência da penetração de cloretos na evolução da frente de carbonatação em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes.....	299
7.2.4.	O papel das cinzas volantes na ação combinada	300
7.2.5.	Contribuição ao estudo dos ciclos de imersão e secagem	300
7.3.	Sugestões para desenvolvimentos futuros.....	301
	Bibliografia.....	303

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma geral da pesquisa	8
Figura 2.1 - Zonas de agressividade marinha e principais mecanismos de transportes associados (adaptada de (Coutinho, 1988) e (Mehta & Monteiro, 1994)).	13
Figura 2.2 - Possíveis formas de ocorrência de íões cloreto nas estruturas de betão (Cascudo, 1997).	14
Figura 2.3 - Variação do teor crítico de cloretos de acordo com a qualidade do betão o ambiente onde a estrutura está inserida (adaptada de (CEB, 1992)).	15
Figura 2.4 - Perfil de cloretos genérico.	18
Figura 2.5 - Distribuição do tamanho dos poros na pasta de cimento endurecida (adaptada de (CEB, 1992)).	19
Figura 2.6 - Pressão capilar dentro de um poro capilar, sendo que: P_c - pressão entre a fase líquida e gasosa, H_c - altura de ascensão capilar, r - raio do poro, σ - tensão superficial entre a água e o ar e θ - ângulo de contato entre a água e o material (Páscoa 2012 adaptado de (Dullien, et al., 1977)).	20
Figura 2.7 - Ascensão capilar de água em poros de diferentes diâmetros (Rato, 2006). 21	
Figura 2.8 - Cinética de absorção capilar.	23
Figura 2.9 - Morfologia do Sal de Friedel, origem C_3A , identificada a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (Talero, 2012).	25
Figura 2.10 - a - vista esquemática da camada principal AFm e b - absorção de um íão Cl^- sobre Al^{3+} em espaço existente entre os íões OH^- ; sendo que A - íões OH^- na camada superior, B - íões OH^- na capa inferior, C - íão Ca^{2+} , D - íão Al^{3+} e E - íão Cl^- (Lannegrand, et al., 2001).	26

Figura 2.11 - Morfologia do Sal de Friedel, origem $Al_2O_3^F$, identificada a partir do MEV (Talero, 2012).	28
Figura 2.12 - Representação esquemática do processo de carbonatação (adaptada de (Bakker, 1988)).....	30
Figura 2.13 - Representação esquemática da difusão do CO_2 (adaptada de (Bakker, 1988)): a - poros totalmente secos, b - poros totalmente saturados de água e c - poros parcialmente saturados de água.	31
Figura 2.14 - Influência da humidade sobre o grau de saturação (adaptada de (Parrott, 1987)).	32
Figura 2.15 - Efeito fíler nas CV (Camões, 2002).....	35
Figura 2.16 - Mudanças no conteúdo de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland pozolânico (Mehta & Monteiro, 1994).	36
Figura 2.17 - Massa de $Ca(OH)_2$ consumido por unidade de massa de CV em função do tempo e das várias relações CH/CV, para temperatura de cura igual 25°C ((Biernacki et al. (2001) citado por (Hoppe Filho, 2008)).	37
Figura 2.18 - Profundidade de carbonatação versus tempo: a - cura ao ar e b - cura em água; sendo que Ref I, FA, BFS: CEM I 52.5 N, Ref II: CEM II/B-V 32.5 R e Ref III: CEM III-C 32.5 N (Younsi, et al., 2003).....	38
Figura 2.19 - Relação entre profundidade de carbonatação natural (rural) e ambiente acelerado, para diferentes períodos de exposição (adaptada de (Khunthongkeaw, et al., 2006)).	39
Figura 2.20 - Amostras de betão em uma zona de maré, no Golfo da Tailândia, Chonburi Província (Chalee, et al., 2010).	41
Figura 2.21 - Perfis de penetração de cloretos totais em betões com CV, $a/l = 0,45$, 7 anos de exposição em ambiente marinho (adaptada de (Chalee, et al., 2010)).	41

Figura 2.22 - Penetração unitária de cloretos para nível de resistência de 60MPa (Cervo, 2001).....	43
Figura 2.23 - Ambientes reais sujeitos à ação combinada dos cloretos e da carbonatação: a - estrutura rodoviária sujeita a saís de degelo e b - estrutura inserida em ambiente marinho (adaptada de (Backus, et al., 2014)).....	43
Figura 2.24 - Coeficiente de difusão de cloretos em função do período de carbonatação: 0, 14 e 28 dias (Chengfang, et al., 2012).....	47
Figura 2.25 - a - resultados após 30 dias de imersão em 3% de NaCl e b - coeficiente de difusão de cloretos (adaptada de (Chindaprasirt, et al., 2008)).	49
Figura 2.26 - Comparação entre o perfil de cloretos resultante da exposição única aos Cl ⁻ e combinada entre Cl ⁻ e CO ₂ (adaptada de (Backus, et al., 2012)).....	50
Figura 2.27 - Coeficientes de difusão de cloretos para argamassas obtidos através do ensaio de migração; sendo que Grupo A - apenas penetração de cloretos, Grupo B - carbonatação seguida de penetração de cloretos, BPV - CP+CV e BAV - CA+CV (adaptada de (Chindaprasirt, et al., 2008)).	55
Figura 2.28 - Perfis de cloretos para provetes submetidos a três diferentes períodos de exposição aos cloretos (1, 2 e 3 meses): a- sem carbonatação prévia (referência) e b - após três meses de carbonatação (adaptada de (Wang, et al., 2017)).....	56
Figura 2.29 - Perfis de cloretos totais obtidos para argamassas com diferentes percentagens de adição de CV (0, 15 e 30%) durante 4 meses de ensaio: a - 5% CO ₂ , b - carbonatação natural (adaptada de (Montemor, et al., 2002)).....	57
Figura 2.30 - Procedimento de ensaio (adaptada de (Leivo, et al., 2011)).....	60
Figura 2.31 - Procedimento de ensaio; sendo que CP - cimento Portland, CV - cinza volante e MS - microssílica (adaptada de (Wang, et al., 2017)).....	60
Figura 2.32 - Consumo de OH ⁻ para provetes submetidos a três diferentes períodos de carbonatação acelerada (1, 2 e 3 meses): a - provetes previamente atacados por cloretos	

durante três meses e b - provetes não submetidos ao ataque por cloretos, referência (adaptada de (Wang, et al., 2017)).....	61
Figura 3.1 - Curva granulométrica das cinzas volantes e do cimento Portland (CEM I 42,5R) utilizados.....	67
Figura 3.2 - imagem MEV da cinza volante utilizada: a - 100µm (x300) e b - região 1 aumentada - 30µm (x1500) (Reis, et al., 2015).....	68
Figura 3.3 - Aspeto geral dos agregados utilizados: a - areia 0/4, b - brita 4/8 e c - brita 6/12.	69
Figura 3.4 - Curva granulométrica dos agregados utilizados.	71
Figura 3.5 - Processo de pintura dos provetes: a - proteção de uma das faces do provete, b - camada fina de epóxi, c - identificação dos poros não cobertos após segunda camada de epóxi e d - terceira camada de epóxi.....	75
Figura 3.6 - Processo de pintura dos provetes: a - provetes com apenas uma camada de parafina aplicada e b - provete pronto para ensaio.	76
Figura 3.7 - Preparação do provete: a - moldes preenchidos e preparados para repousar durante 24 horas em câmara húmida e b - provetes em cura húmida.....	80
Figura 3.8 - Proвете cilíndrico Ø100x200 mm cortado resultando em três provetes cilíndricos Ø 100x50 mm.	81
Figura 3.9 - Permeabilidade ao oxigénio e à água: a - células e manómetros do permeâmetro utilizado, b - provetes apertados na borracha dentro das células, c - percurso da bolha de sabão na pipeta e d - medição da profundidade de penetração da água.	86
Figura 3.10 - Curvas de absorção capilar de água dos betões estudados.	89
Figura 4.1 - Ciclos IS: a - imersão (H ₂ O ou Cl ⁻), b - secagem em ambiente de laboratório (O ₂) e c - secagem em câmara de carbonatação (CO ₂).	94
Figura 4.2 - Esquema para realização dos ensaios com provetes em betão.	97

-
- Figura 4.3 - Pré-condicionamento relativo ao ensaio de difusão de cloretos por migração: a - provetes em vácuo e mergulhados numa solução saturada de Ca(OH)_2 e b - provetes já sem vácuo, submersos na mesma solução durante, aproximadamente, 18 horas..... 98
- Figura 4.4 - Configuração do ensaio de migração de acordo com a especificação LNEC (E463, 2004): a - solução anódica, b - manga de borracha, c - ânodo, d - solução catódica, e - reservatório catódico, f - cátodo e g - fonte de alimentação..... 99
- Figura 4.5 - Ensaio de difusão de cloretos por imersão desenvolvido com base na especificação LNEC (E390, 1993): a - imersão em solução saturada de Ca(OH)_2 durante fase de pré-condicionamento e b - provetes imersos em solução de NaCl 103
- Figura 4.6 - Carbonatação acelerada, fase de pré-condicionamento: a - provetes em câmara com humidade e temperatura controladas ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 60\%$), até atingirem massa constante, b - provetes revestidos com parafina, c - provetes embrulhados com película plástica e fita cola e d - provetes em estufa com temperatura controlada, 50°C .
..... 106
- Figura 4.7 - Frente combinada 1 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento e m = migração..... 108
- Figura 4.8 - Preparação do provete para o ensaio de migração de cloretos, após finalizado o ensaio de carbonatação. 109
- Figura 4.9 - Retificação dos provetes de betão: a - pormenor de encaixe do provete e b - processo de retificação..... 109
- Figura 4.10 - Determinação da profundidade de carbonatação (esquerda) e da profundidade de penetração de cloretos (direita), após a conclusão do ensaio combinado.
..... 110
- Figura 4.11 - Frente combinada 2 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento..... 111
- Figura 4.12 - Provelte rompido por compressão diametral após término do ensaio de difusão de cloretos por imersão e retirada de amostras em pó. 111

Figura 4.13 - Frente de referência 1 (FR1) - Desenvolvimento do ensaio de difusão de cloretos por migração no tempo, sendo m = migração.....	112
Figura 4.14 - Frente de referência 2 (FR2) - Desenvolvimento do ensaio de difusão de cloretos por imersão no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.	112
Figura 4.15 - Frente combinada 3 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento e m = migração.....	113
Figura 4.16 - Frente combinada 4 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.....	113
Figura 4.17 - Frente de referência 3 - Desenvolvimento do ensaio de carbonatação no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.....	114
Figura 4.18 - Frente de referência 4 - Desenvolvimento do ensaio de carbonatação no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.....	115
Figura 4.19 - Síntese temporal dos ensaios realizados no âmbito do estudo da ação combinada dos cloretos e da carbonatação através da combinação de ensaios acelerados.	116
Figura 4.20 - Combinação dos parâmetros envolvidos no estudo dos ciclos IS, sendo Im = imersão e Sc = secagem.	122
Figura 4.21 - Desenvolvimento no tempo dos ensaios combinados em provetes de argamassa, sendo pc = pré-condicionamento e m = migração.	125
Figura 4.22 - Desenvolvimento no tempo do ensaio de difusão de cloretos por migração em provetes de argamassa, sendo m = migração.....	125
Figura 4.23 - Identificação da profundidade de penetração de cloretos através da aspersão de solução de AgNO ₃ : zona inferior do provete (esbranquiçada) - presença de cloretos livres e zona superior do provete (castanha clara) - ausência de cloretos livres.	127
Figura 4.24 - Etapas do processo de retirada de amostra dos provetes: a - marcação dos pontos para abertura dos buracos na superfície dos provetes, b - execução de buraco no	

provete, c - recolha da amostra em pó em sacos plásticos individuais e d - limpeza do buraco para execução do próximo furo.	130
Figura 4.25 - Etapas do processo de determinação do teor de cloretos totais: a - pesagem da amostra, b - fervura após ataque ácido, c - filtragem e d - titulação volumétrica....	131
Figura 4.26 - Principais etapas do processo de determinação do teor de cloretos livres: a - extração de cloretos em água destilada, b - adição de ácido nítrico, c - titulador automático preparado para a titulação e d - titulação potenciométrica	133
Figura 4.27 - Identificação da profundidade de carbonatação do provete através da aspersão de solução de fenolftaleína: zona inferior do provete (incolor) - carbonatada e zona superior do provete (avermelhada) - não carbonatada.	135
Figura 4.28 - Preparação da amostra e determinação do pH: a - recipiente selado contendo amostra do provete em pó e água destilada numa proporção 1:20 e b - medição do pH.	137
Figura 4.29 - Porosímetro de mercúrio AUTO PORE IV utilizado durante a pesquisa.	138
Figura 4.30 - Preparação do pó e o seu acondicionamento antes do início da análise termogravimétrica: a - moinho de disco utilizado, b - amostra transformada em pó, c - identificação e acondicionamento das amostras em sacos e d - amostras guardadas em um exsiccador para evitar o contacto com a humidade.	140
Figura 4.31 - Almofariz em ágata utilizado na preparação de amostras para o ensaio de DRX.	141
Figura 5.1 - A-CV0-0,52 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos ao ciclo C (Cl/O ₂): a - 28 dias de cura e b - 90 dias de cura.....	147
Figura 5.2 - A-CV0-0,52 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos ao ciclo A (Cl/CO ₂): a - 28 dias de cura e b - 90 dias de cura.....	148

Figura 5.3 - A-CV40-0,56 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos ao ensaio IS, após diferentes períodos: a - ciclo C (Cl ⁻ /O ₂) e b - ciclo A (Cl ⁻ /CO ₂).	149
Figura 5.4 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas A-CV0-0,52 (28 dias de cura) após submetidas aos ciclos A, C, E e F, durante dois meses.	151
Figura 5.5 - Provetes de referência - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56, após diferentes períodos de permanência em laboratório.	152
Figura 5.6 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas, 90 dias de cura, após serem submetidas ao ciclo C (Cl ⁻ /O ₂).....	153
Figura 5.7 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas, 90 dias de cura, após serem submetidas ao ciclo E (H ₂ O/CO ₂).....	154
Figura 5.8 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas, 90 dias de cura, após serem submetidas ao ciclo A (Cl ⁻ /CO ₂).....	156
Figura 5.9 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para provetes submetidos ao ciclo C (Cl ⁻ /O ₂), após dois e seis meses de ensaio: a - A-CV0-0,52 e b - A-CV40-0,56.	159
Figura 5.10 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para provetes submetidos ao ciclo A (Cl ⁻ /CO ₂), após dois e seis meses de ensaio: a - A-CV0-0,52 e b - A-CV40-0,56.	161
Figura 5.11 - Ensaio de permeabilidade aos líquidos finalizado: a - células de ensaio abertas após finalização do ensaio e b - pormenor da borracha rasgada e do provete deslocado da posição inicial.	165
Figura 5.12 - Profundidade de carbonatação (esquerda) e profundidade de penetração de cloretos (direita), ciclo B, após o ensaio de migração.	167
Figura 5.13 - FR1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de ensaio: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.....	168

Figura 5.14 - FR1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de ensaio para os provetes B-CV40-0,50.	169
Figura 5.15 - FR2 - Perfis de cloretos totais obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.	170
Figura 5.16 - FR2 - Perfis de cloretos totais obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes B-CV40-0,50.	171
Figura 5.17 - FR2 - Perfis de cloretos livres obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.	172
Figura 5.18 - FR2 - Perfis de cloretos livres obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes B-CV40-0,50.	173
Figura 5.19 - FR2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.....	174
Figura 5.20 - FR2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes B-CV40-0,50.....	175
Figura 5.21 - FR2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes: a- B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60, após sete meses de permanência em laboratório. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).	176
Figura 5.22 - FR2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes B-CV40-0,50, após sete meses de permanência em laboratório. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).	177
Figura 5.23 - FC1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de carbonatação: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.	178

Figura 5.24 - FC1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de carbonatação para os provetes B-CV40-0,50.	179
Figura 5.25 - FC1 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e relação a/l obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.....	179
Figura 5.26 - FC1 - Relação entre profundidade e tempo de carbonatação obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.....	180
Figura 5.27 - FC1 - Profundidade de carbonatação obtidas após diferentes períodos de ensaio: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.....	181
Figura 5.28 - FC1 - Profundidade de carbonatação obtidas após diferentes períodos de ensaio para os provetes B-CV40-0,50.	182
Figura 5.29 - FC1 - Relação entre profundidade de carbonatação e relação a/l obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.....	182
Figura 5.30 - FC1 - Relação entre profundidade e tempo de carbonatação obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.....	182
Figura 5.31 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60..	183
Figura 5.32 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes B-CV40-0,50 após diferentes períodos de carbonatação.....	184
Figura 5.33 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos para provetes com diferentes relações a/l ensaiados durante um mês.	185
Figura 5.34 - FC2 - Perfis de cloretos livres obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60..	186

Figura 5.35 - FC2 - Perfis de cloretos livres obtidos para os provetes B-CV40-0,50, após diferentes períodos de carbonatação.....	187
Figura 5.36 - FC2 - Perfis de cloretos livres obtidos para provetes com diferentes relações a/l ensaiados durante um mês.	188
Figura 5.37 - FC2 - Profundidades de carbonatação obtidas após diferentes períodos de ensaio, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.....	189
Figura 5.38 - FC2 - Profundidades de carbonatação obtidas para os provetes B-CV40-0,50, após diferentes períodos de ensaio.	190
Figura 5.39 - FC2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.....	190
Figura 5.40 - FC2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: B-CV40-0,50.	191
Figura 5.41 - FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes: a- B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60, após sete meses de carbonatação. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).	192
Figura 5.42 - FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes B-CV40-0,50, após sete meses de carbonatação. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).....	194
Figura 5.43 - FR1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões submetidos à ação dos Cl ⁻ após sete meses de condicionamento em ambiente de laboratório.....	196
Figura 5.44 - FR2 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões submetidos à ação dos Cl ⁻ após sete meses de condicionamento em ambiente de laboratório.	197
Figura 5.45 - FC1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após sete meses de carbonatação e submissão ao ensaio de migração.	197

Figura 5.46 - FC2 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após sete meses de carbonatação e três meses de difusão por imersão.....	199
Figura 5.47 - FR3 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes com diferentes relações a/l, após sete meses de carbonatação.....	200
Figura 5.48 - FR4 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes com diferentes relações a/l, após três meses em ambiente de laboratório seguidos por sete meses de carbonatação.	201
Figura 5.49 - FC3 - Profundidades de carbonatação obtidas, após o ensaio de migração de cloretos seguido de sete meses de carbonatação, para provetes com diferentes relações a/l.	202
Figura 5.50 - FC4 - Profundidades de carbonatação obtidas, após o ensaio de difusão por imersão seguido de sete meses de carbonatação, para provetes com diferentes relações a/l.	203
Figura 5.51 - FR3 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após 7 meses de carbonatação.....	204
Figura 5.52 - FC4 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após três meses de imersão em cloretos e sete meses de carbonatação.....	204
Figura 5.53 - DTA relativo às amostras de referência (sem contaminação): a - P-CV0-0,50 e b - P-CV40-0,50.....	206
Figura 5.54- DTA relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com Cl ⁻ , para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.	207
Figura 5.55 - DTA relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com Cl ⁻ , para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.	208
Figura 5.56 - DTA relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com Cl ⁻ e carbonatados durante 30 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.	210

Figura 5.57 - DTA relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com Cl ⁻ e carbonatados durante 30 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.	211
Figura 5.58 - DTA relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com Cl ⁻ e carbonatados durante 60 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.	212
Figura 5.59 - DTA relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com Cl ⁻ e carbonatados durante 60 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.	213
Figura 5.60 - DRX relativo à amostra de referência (sem contaminação), provete sem CV, P-CV0-0,50.....	214
Figura 5.61 - DRX relativo à amostra de referência (sem contaminação), provete com CV, P-CV40-0,50.	215
Figura 5.62 - DRX relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com cloretos, para diferentes intervalos de profundidade: 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm.	216
Figura 5.63 - DRX relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com cloretos, para diferentes intervalos de profundidade: 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm.	217
Figura 5.64 - DRX relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com cloretos e submetido a 30 dias de carbonatação, para diferentes intervalos de profundidade: 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm.	218
Figura 5.65 - DRX relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com cloretos e submetido a 30 dias de carbonatação, para o intervalo de profundidade compreendido entre 0-1 cm.	219
Figura 5.66 - Ciclo I - Profundidade de penetração de cloretos alcançada pelos provetes submetidos aos ciclos de sete dias, para diferentes situações: a - situação A, b - situação B, c - situação C, d - situação D e e - situação E.	220

Figura 5.67 - Ciclo II - Profundidade de penetração de cloretos alcançada pelos provetes submetidos aos ciclos de catorze dias, para diferentes situações: a - situação A, b - situação B, c - situação C, d - situação D e e - situação E.....	223
Figura 5.68 - Ciclo III - Profundidade de penetração de cloretos alcançada pelos provetes submetidos à imersão total durante 60 dias.	225
Figura 5.69 - Relação entre profundidade de carbonatação e quantidade de CV incorporada (por substituição) alcançada para argamassas após 90 dias de ensaio.	227
Figura 5.70 - Migração - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para os provetes com diferentes percentagens de CV, após diferentes períodos de permanência em laboratório: a - A-CV0-0,54, b - A-CV20-0,51, c - A-CV40-0,50 e d - A-CV60-0,69.	228
Figura 5.71 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e quantidade de CV incorporada (por substituição) alcançada para argamassas submetidas ao ensaio de migração após diferentes períodos de permanência em laboratório.....	229
Figura 5.72 - Ação combinada - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para os provetes com diferentes percentagens de CV, após diferentes períodos de carbonatação: a - A-CV0-0,54, b - A-CV20-0,51, c - A-CV40-0,50 e d - A-CV60-0,69.	230
Figura 5.73 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e quantidade de CV incorporada (por substituição) alcançada para argamassas submetidas à ação combinada após diferentes períodos de carbonatação.	231
Figura 5.74 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas CM após três meses acondicionados em ambiente de laboratório seguido do ensaio de difusão de cloretos por migração.	232
Figura 5.75 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas CM após três meses de carbonatação.....	233
Figura 6.1 - A-CV0-0,52 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes submetidos aos ciclos A ($\text{Cl}^- / \text{CO}_2$) e C ($\text{Cl}^- / \text{CO}_2$): a - 90 dias de cura e dois meses de ensaio, b - 90 dias de cura e seis meses de ensaio e c - 28 dias de cura e dois meses de ensaio.	238

Figura 6.2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro para os provetes A-CV0-0,52, após submetidos aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio: a - dois meses e b - seis meses.....	240
Figura 6.3 - Diferença no incremento de volume de intrusão obtida para os provetes A-CV0-0,52, após submetidas aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio.....	241
Figura 6.4 - IS0-1 e 2 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas após submetidas aos ciclos A e C.....	242
Figura 6.5 - Representação esquemática da penetração de cloretos em matrizes de cimento utilizando o ensaio de imersão e secagem (Coutinho, 1998).	242
Figura 6.6 - FC1 e FR1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para os provetes submetidos à ação combinada e à situação de referência, após um, dois e sete meses de ensaio: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.....	244
Figura 6.7 - FC1 - Relação entre coeficientes de difusão de cloretos e profundidades de carbonatação, obtidas após zero, um, dois e sete meses de carbonatação, para as diferentes composições de betão sem CV estudadas.	245
Figura 6.8 - FC1 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário e a relação a/l , para os diferentes períodos de ensaio.....	245
Figura 6.9 - FC1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as diferentes composições de betão sem CV, após sete meses de ensaio, e seus respectivos coeficientes de absorção capilar.	246
Figura 6.10 - FC1 - Relação entre coeficiente de absorção capilar e relação a/l , para as diferentes composições de betão sem CV.	246
Figura 6.11 - Coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, B-CV0-0,55: a - FR1 e b - FC1.	247
Figura 6.12 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,40 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	249

Figura 6.13 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,40 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	250
Figura 6.14 - FR2 e FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para a zona interior, não carbonatada (e equivalente) dos provetes B-CV0-0,40, após sete meses de ensaio.....	252
Figura 6.15 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,50 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	252
Figura 6.16 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,50 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	253
Figura 6.17 - FR2 e FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para a zona carbonatada (e equivalente) dos provetes B-CV0-0,50, após sete meses de ensaio.	254
Figura 6.18 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,60 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	255
Figura 6.19 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,60 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	256
Figura 6.20 - B-CV0-0,60 - Perfil de aumento de cloretos livres resultante da subtração dos seguintes perfis: FC2 - FR2.	256
Figura 6.21 - FR2 e FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para a zona carbonatada (e equivalente) dos provetes B-CV0-0,60, após sete meses de ensaio.	257
Figura 6.22 - A-CV40-0,56 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos aos ciclos A (Cl- /CO ₂) e C (Cl- /CO ₂): a - dois meses de ensaio e b - seis meses de ensaio.	261
Figura 6.23 - Perfis de cloretos totais para as argamassas submetidas à ação combinada, Ciclo A, após dois e seis de ensaio.....	263

Figura 6.24 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro para os provetes A-CV40-0,56, após submetidos aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio: a - dois meses e b - seis meses.....	264
Figura 6.25 - Diferença no incremento de volume de intrusão obtida para os provetes A-CV40-0,56, após submetidas aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio.....	265
Figura 6.26 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para provetes B-CV40-0,50, submetidos à ação combinada e à situação de referência, após diferentes períodos de ensaio.....	266
Figura 6.27 - FC1 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e profundidade de carbonatação para betões B-CV40-0,50.....	266
Figura 6.28 - FC1 e FR1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os provetes B-CV40-0,50 após sete meses de ensaio.....	267
Figura 6.29 - Provetes B-CV40-0,50 durante o ensaio de absorção capilar: A - FC1 (direita) e G - FR1 (esquerda).....	268
Figura 6.30 - Provete B-CV40-0,50 após a combinação de ensaios FC1: X_{M1} - profundidade de carbonatação e X_{M2} : profundidade de penetração de cloretos.....	268
Figura 6.31 - FC1 - Coeficientes de difusão de cloretos e profundidades de carbonatação alcançados para os betões B-CV40-0,50 e B-CV0-0,50 nos diferentes períodos de ensaio.....	270
Figura 6.32 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV40-0,50 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	271
Figura 6.33 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV40-0,50 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.....	272
Figura 6.34 - B-CV40-0,50 - Perfil de aumento de cloretos livres resultante da subtração dos seguintes perfis: FC2 - FR2.....	273

Figura 6.35 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes B-CV40-0,50 e B-CV0-0,50 para os diferentes períodos estudados: a - um mês e b - sete meses.....	274
Figura 6.36 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de ensaio para as argamassas estudadas: a- A-CV0-0,54, b - A-CV20-0,51, c - A-CV40-0,50 e d - A-CV60-0,69.	275
Figura 6.37 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas com CV após sete meses de ensaio.	276
Figura 6.38 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e quantidade de CV contida nas argamassas, tendo em conta os diferentes períodos de ensaio.	278
Figura 6.39 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e profundidade de carbonatação para as argamassas A-CV20-0,51, A-CV40-0,50 e A-CV60-0,69.....	279
Figura 6.40 - Profundidades de carbonatação obtidas para as argamassas curadas por 28 e 90 dias e, em seguida, submetidas aos ciclos A e E durante dois e seis meses de ensaio.	280
Figura 6.41 - Imagens de lupa binocular (400x) de provetes submetidos à ação combinada em região não carbonatada.	282
Figura 6.42 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes em betão após submetidos à ação combinada, FC3, e à situação de referência, FR3.	284
Figura 6.43 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes em betão após submetidos à ação combinada, FC4, e à situação de referência, FR4.	284
Figura 6.44 - Porosidade obtida para provetes em betão após submetidos à ação combinada, FC4, e à situação de referência, FR4.	285
Figura 6.45 - Localização das amostras retiradas para realização do DTA: a - FC4 (amostras A1 e A2) e b - FR4 (amostra B1).....	286
Figura 6.46 - DTA obtido para a amostra A1: zona carbonatada, sujeita ao contato com NaCl.....	287

Figura 6.47 - DTA obtido para a amostra A2: zona não carbonatada, sujeita ao contacto com NaCl.....	288
Figura 6.48 - DTA obtido para a amostra B1: zona carbonatada não sujeita ao contato com NaCl.....	288
Figura 6.49 - Profundidades de penetração de cloretos obtidas para os provetes A-CV0-0,54 para diferentes percentagens de NaCl utilizadas em diferentes ciclos IS: a - Ciclo I e b - Ciclo II.	290
Figura 6.50 - Influência da percentagem de sal utilizada na solução de imersão na profundidade de penetração de cloretos (adaptada de (Bioubakhsh, 2011))......	290
Figura 6.51 - Profundidades de penetração de cloretos obtidas para diferentes percentagens de NaCl utilizadas no Ciclo I (situação mais favorável) e no Ciclo III (imersão) para as argamassas A-CV0-0,54.	292

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classes de qualidade do betão em função do seu coeficiente de absorção capilar (Browne, 1991).	24
Tabela 2.2 - Cloreto dissolvido na solução do poro (adaptada de (Wan, et al., 2013))..	48
Tabela 2.3 - Compilação de estudos sobre a ação combinada dos cloretos e da carbonatação (resultados para provetes sem adições).	52
Tabela 3.1 - Características físicas do cimento Portland, CP, (CEM I 42,5R) e da cinza volante, CV, utilizadas.	65
Tabela 3.2 - Composição química do cimento Portland, CP, (CEM I 42,5R) e das cinzas volantes, CV, utilizadas.	66
Tabela 3.3 - Características mecânicas do cimento Portland utilizado, CEM I 42,5R....	66
Tabela 3.4 -Análise granulométrica por laser do cimento Portland utilizado, CEM I 42,5R.	67
Tabela 3.5 - Análise granulométrica por laser das cinzas volantes utilizadas.....	68
Tabela 3.6 - Características gerais dos agregados utilizados.....	70
Tabela 3.7 - Análise granulométrica da areia (0/4) utilizada.	70
Tabela 3.8 - Análise granulométrica da brita 4/8.	70
Tabela 3.9 - Análise granulométrica da brita 6/12.	71
Tabela 3.10 - Principais características do superplastificante Glenium SKY 617®.	72
Tabela 3.11 - Nomenclatura das argamassas estudadas.	73

Tabela 3.12 - Composição das argamassas estudadas.....	73
Tabela 3.13 - Composição das pastas estudadas.	77
Tabela 3.14 - Nomenclatura dos betões estudados.....	78
Tabela 3.15 - Composição das misturas de betão por m ³	78
Tabela 3.16 - Trabalhabilidade da amassadura com base no ensaio de abaixamento e classificação de acordo com a NP EN 206-1.....	80
Tabela 3.17 - Síntese dos provetes utilizados durante a pesquisa.	82
Tabela 3.18 - Características das argamassas estudadas.	85
Tabela 3.19 - Resistência à compressão dos betões estudados.....	88
Tabela 3.20 - Absorção de água por imersão dos betões estudados.....	88
Tabela 3.21 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade dos betões estudados e sua classificação no que diz respeito à qualidade.....	89
Tabela 4.1- Principais características dos provetes utilizados.....	95
Tabela 4.2 - Parâmetros de durabilidade e resistência à compressão estudados após ação combinada.....	96
Tabela 4.3 - Diferença de potencial e duração do ensaio de migração de um provete de betão com uma dosagem normal de ligante (E463, 2004)	100
Tabela 4.4 - Combinação de parâmetros para as situações estudadas.....	121
Tabela 4.5 - Resumo das concentrações de AgNO ₃ e % limite de cloretos para viragem de coloração (Real, et al., 2015).	127
Tabela 5.1- Profundidades de carbonatação obtidas para provetes em argamassa após submetidos ao ensaio IS.	145

Tabela 5.2 - Aumento da profundidade de carbonatação das argamassas com CV quando comparadas com as argamassas sem CV no contexto dos ensaios IS.	146
Tabela 5.3 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido para as argamassas após submissão aos ciclos indicados.	157
Tabela 5.4 - Incremento de volume de mercúrio intrudido nas argamassas, após os ciclos indicados, de acordo com o diâmetro dos poros.	162
Tabela 5.5 - Dados relativos à intrusão de mercúrio nas argamassas.	163
Tabela 5.6 - Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, K, para as argamassas estudadas, obtido após a submissão aos ciclos indicados.	164
Tabela 5.7 - Coeficiente de permeabilidade aos líquidos, Kw, para as argamassas estudadas, obtido após submissão aos ciclos indicados.	166
Tabela 5.8 - FR2 - Incremento de volume de mercúrio intrudido, de acordo com o diâmetro dos poros, para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.	177
Tabela 5.9 - FR2 - Dados relativos à intrusão de mercúrio para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.	178
Tabela 5.10 - FR2 - Incremento de volume de mercúrio intrudido, de acordo com o diâmetro dos poros, para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.	194
Tabela 5.11 - FR2 - Dados relativos à intrusão de mercúrio para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.	195
Tabela 5.12 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido após 7 meses de ensaio para os provetes FC1, FC2, FR1 e FR2.	199
Tabela 5.13 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido após sete meses de ensaio para os provetes FR3 e FC4.	205

Tabela 5.14 - Perda de massa para os provetes de referência (sem contaminação).	207
Tabela 5.15 - Perda de massa para os provetes contaminados com cloretos durante 50 dias, para diferentes profundidades.	209
Tabela 5.16 - Perda de massa para os provetes contaminados com cloretos durante 50 dias e carbonatados durante 30 dias, para diferentes profundidades.	209
Tabela 5.17 - Perda de massa para os provetes contaminados com cloretos durante 50 dias e carbonatados durante 60 dias, para diferentes profundidades.	212
Tabela 5.18 - Identificação das fases do DRX.	214
Tabela 5.19 - ANOVA para ciclo I.	221
Tabela 5.20 - Teste de Tukey para as situações significativas do ciclo I.	222
Tabela 5.21 - ANOVA para ciclo II.	224
Tabela 5.22 - Teste de Tukey para as situações significativas do ciclo II.	225
Tabela 5.23 - ANOVA para ciclo III.	226
Tabela 5.24 - Teste de Tukey para o ciclo III.	226
Tabela 5.25 - Profundidade de carbonatação obtida para provetes em argamassa com incorporação de CV (por substituição) após 90 dias de ensaio.	227
Tabela 5.26 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido para provetes em argamassa com diferentes percentagens de CV.	233
Tabela 6.1 - Concentração superficial de cloretos e coeficiente de difusão aparente para as argamassas estudadas.	239
Tabela 6.2 - Efeito da carbonatação na penetração de Cl ⁻ em provetes de betão estudados através da combinação de ensaios: carbonatação acelerada e difusão de Cl ⁻ por imersão.	258

Tabela 6.3 - Concentração superficial de cloretos e coeficiente de difusão aparente para as argamassas com CV estudadas..... 262

Tabela 6.4 - Características semelhantes entre os betões B-CV40-0,50 e B-CV0-0,50.
..... 269

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TEMA

As estruturas em betão armado devem ser projetadas para serem duráveis. De acordo com as normas portuguesas, por exemplo, o tempo de vida útil das estruturas em betão armado varia entre 10 e 100 anos tendo em conta o grau de importância das mesmas (E465, 2007). Apesar disso, o que se tem constatado nos últimos anos em todo mundo é uma degradação precoce destas estruturas (Liu, 2014). Nos Estados Unidos da América, por exemplo, cerca de 9,10% das pontes do país foram classificadas, em 2016, como estruturalmente deficientes. A estimativa mais recente aponta para gastos em torno de US \$ 123 bilhões para reabilitação de pontes no país (INFRASTRUCTURE, s.d.).

De maneira geral, a corrosão das armaduras é a principal causa da redução da vida útil das estruturas de betão em todo o mundo. Na maioria dos casos, esta corrosão é uma consequência direta da ação de cloretos e carbonatação (Chindaprasirt, et al., 2008). 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 estudada. Entretanto, 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 (Saeki, 2002; Jung, et al., 2007; Malheiro, et al., 2014; Holthuizen, 2016; Honglei, et al., 2018).

A combinação da ação dos cloretos e da carbonatação é uma realidade e pode ocorrer em vários cenários como, por exemplo, em estruturas expostas ao ambiente marinho, aos saís de degelo (Backus, et al., 2014) ou a determinados ambientes industriais. Apesar disso, as normas e especificações atuais, de maneira geral, apresentam diretrizes no sentido de projetar estruturas de betão armado que tenham um desempenho adequado contra os mecanismos de deterioração ocorridos de forma isolada (Bulletin34, 2006; E465, 2007).

Ainda não há consenso sobre o efeito da ação combinada dos cloretos e da carbonatação na durabilidade do betão. De acordo com (Chindaprasirt, et al., 2008), por exemplo, a exposição ao CO₂ não aumenta o transporte de cloretos em argamassas de cimento comum. No sentido contrário, (Chengfang, et al., 2012) afirmam que nos betões de cimento comum, a carbonatação conduz a um aumento no coeficiente de difusão de cloretos.

Atualmente a procura por uma construção com maior valor de sustentabilidade tem sido uma das premissas da comunidade científica e da indústria da construção. O estudo da durabilidade das estruturas de betão relaciona-se diretamente com o conceito de sustentabilidade a medida que construções mais duráveis retardam a necessidade de construção de novas estruturas betão. Além disso, sendo este o material de construção mais utilizado no mundo e que a produção de cada tonelada de cimento Portland acarreta a libertação de cerca de uma tonelada de CO₂ (Malhotra, 1999), a busca de formas de produção deste material que sejam menos agressivas ao ambiente também relaciona-se de forma muito estreita com o conceito de sustentabilidade.

Neste contexto, a utilização de adições minerais para a produção do betão, tem sido cada vez mais comum. As cinzas volantes (CV), por exemplo, além de imprimirem um carácter sustentável ao betão, trazem benefícios ao nível da penetração de cloretos. De acordo com a European Ready Mixed Concrete Organization (ERMCO), desde 2007, pelo menos, que as CV são as adições mais utilizadas nos betões produzidos em território Português. Em 2008 e 2009, por exemplo, Portugal consumiu 1 milhão de toneladas de CV por ano, sendo mesmo o segundo maior consumidor de CV dentre os países europeus estudados pela ERMCO. Evidentemente que a crise económica e financeira pela qual o país atravessou, fez diminuir este consumo de maneira proporcional a diminuição da produção de betão. Mesmo assim, em 2012 o país ainda consumiu 0,3 milhões de toneladas destas cinzas.

Sabe-se que as partículas de CV reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), proveniente da hidratação do cimento, de maneira a diminuir a porosidade do betão. Este efeito conduz a um aumento na resistividade e, conseqüentemente, a uma diminuição do coeficiente de difusão de cloretos. A inclusão de CV também traz consigo um aumento na quantidade de aluminatos, que reagem quimicamente com os cloretos, e provocam a diminuição da quantidade de cloretos livres na fase aquosa (Alonso, et al., 1994). Por

outro lado, no que diz respeito à carbonatação, a presença de CV parece provocar um efeito oposto. Durante a carbonatação, o dióxido de carbono (CO_2) reage com o Ca(OH)_2 , principal produto de hidratação do cimento, conduzindo à produção de carbonato de cálcio (CaCO_3). Este carbonato precipita, bloqueando os poros do betão e retardando o avanço da frente de carbonatação. Na presença de CV a quantidade de óxido de cálcio (CaO) diminui e, conseqüentemente, menos CaCO_3 é formado, resultando na diminuição do pH. Além disso, o Ca(OH)_2 existente é parcialmente consumido pelas reações pozolânicas. Diminuindo a quantidade de Ca(OH)_2 , a quantidade de CaCO_3 também diminui, facilitando o progresso da frente de carbonatação. Se ainda, com o tempo, o CaCO_3 existente for lixiviado, a porosidade do betão pode vir a aumentar e, assim, facilitar ainda mais o avanço desta frente.

Grande parte dos betões utilizados nas infraestruturas do país têm CV na sua composição. Na altura destas construções, a utilização destas cinzas foi feita tendo em conta que se estava a contribuir para uma solução mais eficaz no que diz respeito à ação dos iões cloreto. Entretanto, de acordo com a discussão acima, se estas estruturas estiverem sujeitas à ação conjunta dos cloretos e do CO_2 , o cenário pode ser, no mínimo, preocupante e deve merecer atenção por parte dos investigadores nacionais.

Assim sendo, estudar a durabilidade das estruturas de betão tendo como foco a combinação dos mecanismos de penetração de cloretos e da carbonatação, além do papel das CV neste contexto, permitirá análises cada vez mais próximas da realidade e, conseqüentemente, soluções de projeto, prevenção e manutenção cada vez mais eficazes.

Além disso, é importante destacar que o estudo proposto pretende continuar a abrir portas para novas pesquisas nesta direção, uma vez que ainda são poucos os registos de trabalhos de investigação que levam em consideração a ação conjunta dos iões cloreto e da carbonatação, além do papel das CV, no contexto da durabilidade.

1.2. ORIGINALIDADE DO TEMA

A maioria das investigações relacionadas com a durabilidade das estruturas de betão tem sido desenvolvida tendo em conta apenas um agente agressor, maioritariamente, pelos motivos já apresentados no item 1.1, o CO_2 ou os Cl^- . Contudo, em ambientes naturais

(reais), a combinação de mecanismos de degradação pode ocorrer em diversas situações. Neste sentido, o estudo da ação combinada, por si só, e, também, dado o reduzido número de investigações desenvolvidas na área, já traz consigo um ponto de originalidade.

Ao analisar os poucos estudos existentes sobre o tema, observa-se, na grande maioria, a utilização de apenas uma forma de combinação da ação dos cloretos e da carbonatação. Uma vez que ainda não existem normas e/ou especificações sobre a execução de ensaios combinados, pode-se dizer que cada pesquisa utiliza formas de combinação diferentes que, além disso, são realizadas sob condições (técnicas e ambientais) também diferentes. Esta diversidade de combinações de ensaios, normalizados ou não (como o caso dos ciclos de imersão e secagem), traz consigo uma grande dificuldade na comparação de resultados e, conseqüentemente, dificulta a evolução do conhecimento.

Neste sentido, diferentemente das demais investigações, o trabalho em causa utilizou três formas de combinar a ação dos cloretos e da carbonatação para, em seguida, sem tirar o foco dos objetivos principais, avaliar resultados e tentar definir vantagens e desvantagens na utilização de cada uma destas combinações, residindo aqui mais um ponto de originalidade do tema.

1.3. OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como principal objetivo estudar a deterioração do betão tendo como foco a ação combinada dos dois principais mecanismos de degradação, a carbonatação e a penetração de iões cloreto, e o papel das CV neste contexto.

De forma mais específica, esta pesquisa propõe-se a:

- Avaliar o modo como a penetração de cloretos e a frente de carbonatação são influenciados pela combinação destes mesmos mecanismos;
- Analisar a influência do tipo de ensaio na resposta ao efeito combinado;
- Estudar o papel das CV face à ação combinada da carbonatação e da penetração dos iões cloreto;

1.4. DEFINIÇÃO DOS LIMITES DA PESQUISA

O presente estudo está focado na sinergia existente entre a carbonatação e a penetração de cloretos no contexto combinado, mais especificamente, na ação da carbonatação sobre o transporte de cloretos e na influência da presença de cloretos no desenvolvimento da carbonatação. Tal afirmação deixa claro que não se trata de um trabalho sobre tecnologia das argamassas ou dos betões, mas sobre fenómenos, relacionados com a durabilidade, que ocorrem em materiais cimentícios em determinados contextos ambientais.

Desta forma, o trabalho descreve apenas algumas características básicas relacionadas aos materiais utilizados, argamassa e betão, e discutir apenas aquelas que tenham relação mais importante com os fenómenos estudados.

Além disso, é importante lembrar que as condições aceleradas assumidas nos ensaios, apesar de buscarem semelhança à realidade, criam um ambiente próprio, onde a dinâmica dos fenómenos envolvidos pode ser bastante diferente. Dessa forma, comparações entre os resultados aqui apresentados e aqueles obtidos em exposições reais devem ser feitas com cautela.

1.5. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

A metodologia de investigação adotada neste trabalho teve como base o trabalho experimental. Sendo que, sempre que possível, foram utilizadas normas portuguesas e europeias para desenvolvimento dos ensaios laboratoriais e, quando não foi possível, como no caso dos ensaios de imersão e secagem, utilizou-se procedimentos baseados em referências bibliográficas consistentes.

A visão geral sobre os principais ensaios realizados para a execução deste doutoramento pode ser vista na Figura 1.1.

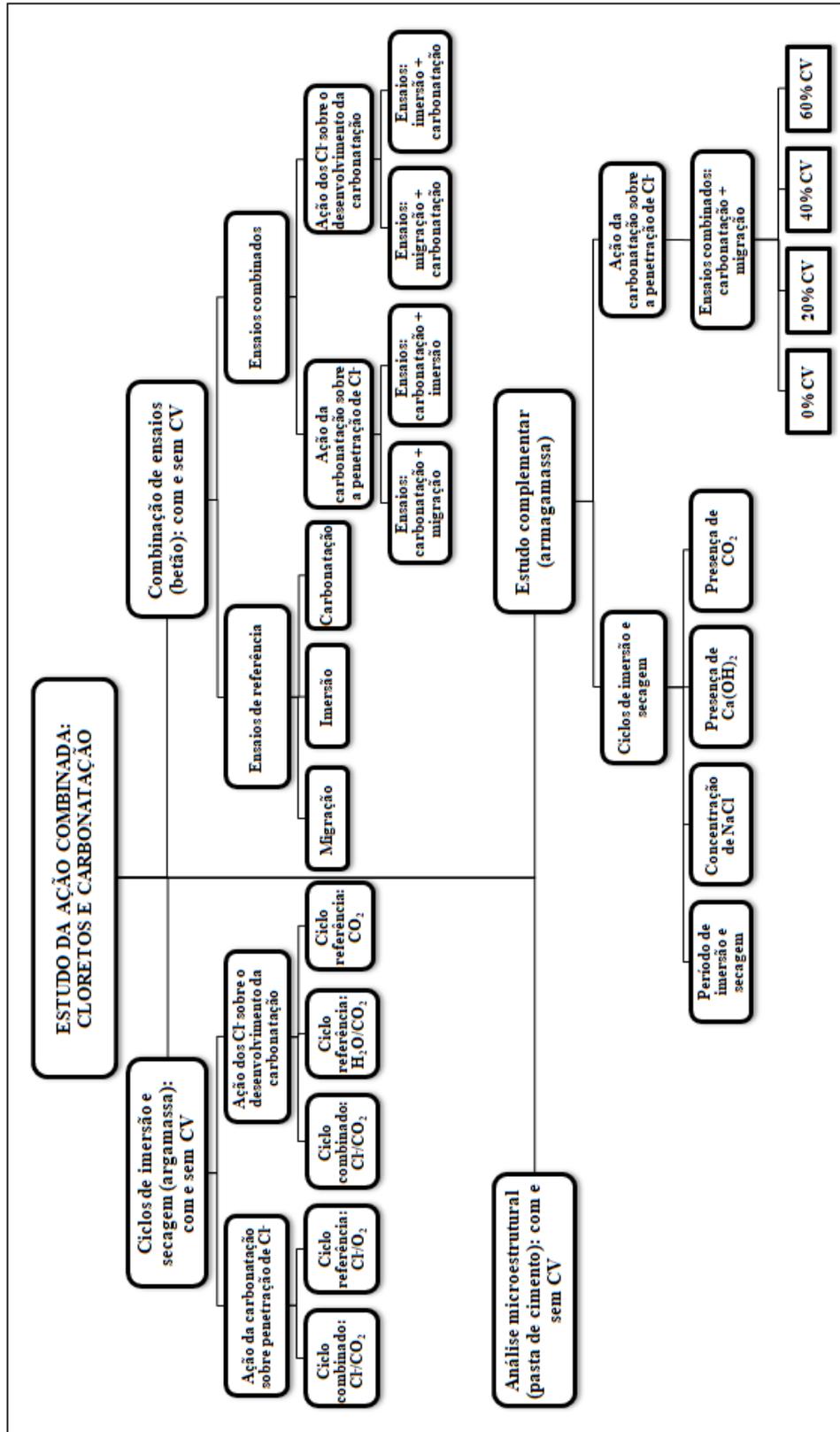


Figura 1.1 - Fluxograma geral da pesquisa

1.6. ORGANIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS CONTEÚDOS DOS CAPÍTULOS

Esta tese de doutoramento é composta por sete capítulos, cuja divisão e conteúdo principal são relatados nos parágrafos seguintes.

No capítulo 1, justifica-se a importância e apresenta-se a motivação para investigação do tema em pauta, fazendo uma breve contextualização do panorama técnico-científico atual. Os objetivos propostos e a metodologia de investigação também são claramente apresentados neste capítulo.

No capítulo 2, delimita-se a revisão bibliográfica, que é apresentada dividida em quatro partes principais: penetração de cloretos, processo de carbonatação, matrizes de cimento com cinzas volantes e ação combinada entre cloretos e carbonatação.

No Capítulo 3, apresenta-se os materiais utilizados no desenvolvimento laboratorial da investigação e os procedimentos utilizados para caracterizá-los. Além disso, por se considerar proveitoso conhecer os materiais antes de conhecer a metodologia de trabalho propriamente dita, o Capítulo 3 apresenta, também, os resultados obtidos para a caracterização dos materiais utilizados.

No capítulo 4, apresenta-se a forma como o programa experimental foi planejado e executado a fim de atingir os objetivos propostos para o trabalho em causa. O capítulo inicia com a apresentação dos mecanismos utilizados para estudar a ação combinada. Em seguida, são apresentadas as investigações complementares desenvolvidas paralelamente ao estudo principal. E, por fim, apresenta-se também a forma como os agentes agressores foram identificados para a conclusão de alguns ensaios realizados.

No capítulo 5, são apresentados os resultados alcançados para os ensaios desenvolvidos durante a investigação. Este capítulo está dividido em três grandes partes: estudo da ação combinada dos cloretos e da carbonatação em argamassas, estudo da ação combinada em betões e investigação complementar.

No capítulo 6, discute-se a ação combinada entre a carbonatação e os iões cloreto de maneira a clarificar o efeito que esta sinergia exerce sobre, primeiro, a penetração de cloretos e, segundo, sobre o desenvolvimento da frente de carbonatação. A apresenta de

CV neste contexto também é analisada. O capítulo está dividido em quatro partes principais: influência da ação combinada na penetração de cloretos em matrizes cimentícias sem cinzas volantes; influência da ação combinada na penetração de cloretos em matrizes cimentícias com cinzas volantes; influência da ação combinada na evolução da frente de carbonatação em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes; contribuição ao estudo dos ciclos de imersão e secagem.

Por fim, no Capítulo 7, que se refere às considerações finais, apresentam-se as principais conclusões e contribuições do trabalho realizado, bem como algumas sugestões tendo em vista futuros desenvolvimentos no domínio da temática abordada.

Capítulo 2

ESTADO DO CONHECIMENTO

Apesar do pouco conhecimento existente sobre o tema da ação combinada envolvendo cloretos e carbonatação, este capítulo tenta expô-lo de forma sistêmica para que seja possível conhecer os principais conhecimentos já alcançados, o avanço ocorrido em pouco tempo, além das dificuldades encontradas para se estabelecer algum consenso.

Antes disso, optou-se por dividir o capítulo em quatro temas principais: penetração de cloretos, processo de carbonatação, matrizes de cimento com cinzas volantes e ação combinada entre cloretos e carbonatação.

Cada tema foi abordado de maneira a servir de base para as discussões que serão feitas ao longo do trabalho, mais especificamente, nos capítulos referentes aos resultados e sua posterior análise. No que diz respeito à penetração de cloretos, a difusão e a capilaridade foram apresentados como principais mecanismos de transporte, considerando a ação combinada. Além disso, a combinação de cloretos através do sal de Friedel, mais especificamente, sua formação, estabilidade e a interação com as cinzas volantes, também estão presentes nesta parte do trabalho. O processo de carbonatação, suas principais consequências para a matriz de cimento e, de maneira muito sucinta, a previsão da profundidade de carbonatação, são aspectos abordados no segundo tema. O terceiro tema, matrizes contendo cinzas volantes, fala sobre a penetração de cloretos e o processo de carbonatação neste tipo de matriz.

Os três primeiros temas foram trabalhados de maneira a auxiliarem a compreensão do tema principal, ação combinada da carbonatação e dos cloretos em matrizes cimentícias contendo cinzas volantes, que requer conectividade entre conceitos envolvidos na penetração de cloretos, na carbonatação e no uso das cinzas volantes. Deste modo, o quarto tema apresenta os principais trabalhos existentes na área dividindo-os da seguinte forma: influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos (em matrizes com e sem cinzas volantes) e, em seguida, influência da presença de cloretos sobre a carbonatação.

2.1. PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

O processo de penetração de cloretos nos poros do betão é bastante complexo e ainda não está completamente compreendido (Wan, et al., 2013). É um processo de extrema importância por estar estreitamente relacionado com a durabilidade das estruturas de betão armado. De maneira geral, a durabilidade do betão depende da facilidade com que os fluidos e os iões penetram no betão e deslocam-se no seu interior através da rede de poros da sua microestrutura. As forças que impulsionam o transporte dessas substâncias no betão podem ser a diferença de concentração, de pressão, de temperatura, de potencial elétrico e a absorção capilar (Nepomuceno, 2005). No entanto, a eficácia do transporte está diretamente relacionada ao tamanho e distribuição (intercomunicabilidade) dos poros, e a existência e proporção de fissuras e microfissuras.

Para entender melhor o processo de penetração dos cloretos em betões expostos ao ambiente marinho, fonte mais comum de cloretos, é importante conhecer a segmentação desse ambiente em zonas de agressividade. A Figura 2.1 apresenta as zonas de agressividade do ambiente marinho, de acordo com (Mehta & Monteiro, 1994), e os mecanismos de transportes predominantes em cada zona (Coutinho, 1988).

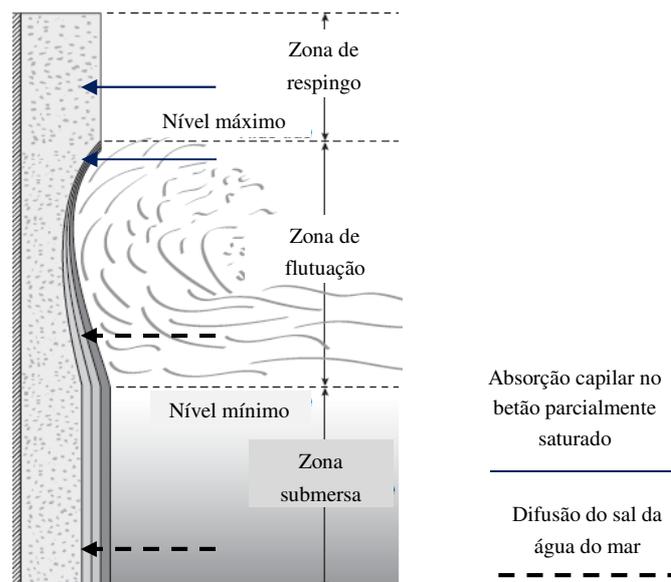


Figura 2.1 - Zonas de agressividade marinha e principais mecanismos de transportes associados (adaptada de (Coutinho, 1988) e (Mehta & Monteiro, 1994)).

Uma vez em contacto com betão comum, sem adições, durante o seu percurso para o interior do betão, parte dos íões cloreto será quimicamente combinada, outra parte será adsorvida na enorme superfície interna da pasta de cimento endurecido e outra parte, ainda, continuará o seu percurso para o interior (Wan, et al., 2013). Assim, os cloretos podem apresentar-se no interior do betão sob três formas distintas (Casado, 1997), Figura 2.2:

- Quimicamente ligado ao aluminato tricálcio (C_3A), $3CaO.Al_2O_3$, formando cloroaluminato de cálcio hidratado, também conhecido como sal de Friedel, $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$;
- Fisicamente adsorvido na superfície dos poros do betão, mais especificamente, adsorvidos ao silicato de cálcio hidratado (CSH), $3CaO.2SiO_2.3H_2O$ (Pruckner & GjØrv, 2004);
- Sob a forma de íões livres na solução dos poros.

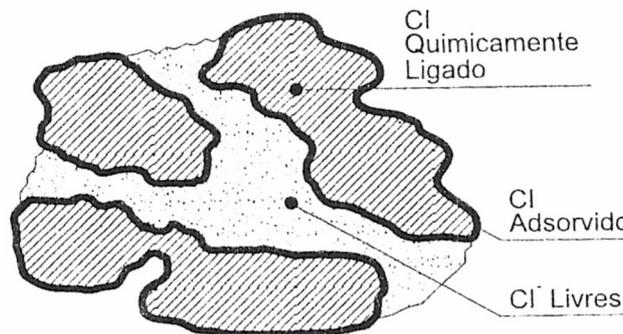


Figura 2.2 - Possíveis formas de ocorrência de íões cloreto nas estruturas de betão (Casado, 1997).

O somatório destas três formas possíveis de cloretos no betão é comumente designado por cloretos totais. Apesar de facilmente identificados nas matrizes cimentícias, não há consenso na literatura sobre as proporções de cloretos livres, quimicamente ligados e fisicamente adsorvidos existentes numa amostra cimentícia (Ferreira, 2017).

São os cloretos livres que representam perigo efetivo para as estruturas de betão de armado por desencadearem um processo de corrosão agressivo que ocorre de maneira pontual, porém profunda, dando origem aos chamados "pites de corrosão". Apesar disso, é importante determinar o teor de cloretos totais, uma vez que parte dos cloretos

combinados pode se dissociar e tornar-se livre devido a efeitos como, por exemplo, a carbonatação e a elevação da temperatura do ambiente (Mohammed & Hamada, 2003).

Para que o processo de corrosão seja desencadeado é necessário a presença do oxigênio, de um eletrólito (neste caso, a água) e de uma quantidade mínima de cloretos livres, conhecida como teor crítico de cloretos. Este é um ponto bastante estudado ao longo dos anos onde vários valores são sugeridos (Andrade, 1992; Helene, 1993; Thomas, 1996; Alonso, et al., 2000; Chewaket, et al., 2012; Meira, et al., 2014; Figueira, et al., 2017). Estes valores variam, principalmente, com a qualidade do betão e com o ambiente onde a estrutura está inserida.

O Comité Euro-Internationale du Béton (CEB) agrupa estas variáveis na Figura 2.3 onde é possível observar a importância da carbonatação para a penetração de cloretos e, conseqüentemente, para a definição de um teor crítico de cloretos e durabilidade do betão (CEB, 1992).

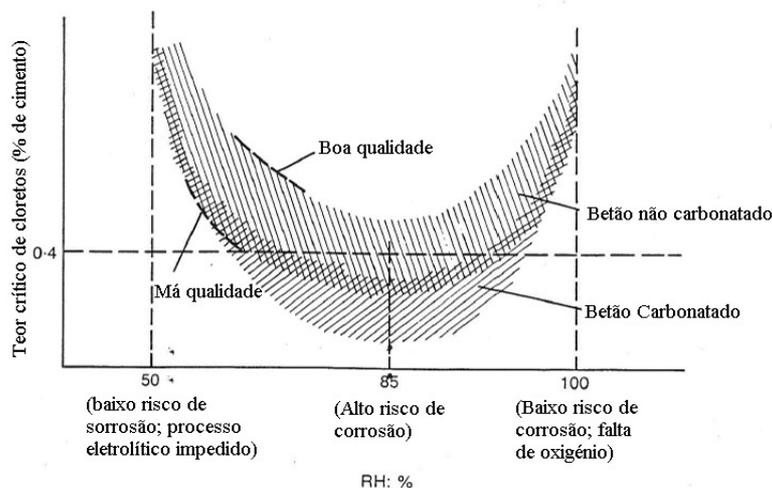


Figura 2.3 - Variação do teor crítico de cloretos de acordo com a qualidade do betão o ambiente onde a estrutura está inserida (adaptada de (CEB, 1992)).

Apesar dos valores diversos apresentados nos variados estudos sobre o teor crítico de cloretos, 0,40% em relação à massa de cimento e 0,05% em relação à massa do betão, podem ser apontados como os mais consensuais quando se fala em betão não carbonatado, sem adições e com armaduras que não foram submetidas a uma tensão prévia.

2.1.1. Principais mecanismos de transporte

A permeação, a difusão, a absorção capilar e a migração são os quatro mecanismos básicos de transporte de íons agressivos e fluidos para o interior do betão que podem atuar simultaneamente ou sucessivamente ao longo do tempo, conforme as condições de exposição a que o betão se encontra submetido (Calçada, 2004).

No caso dos cloretos, para a grande maioria dos casos estudados, os mecanismos de transporte frequentes no betão são a absorção capilar e a difusão iónica (Nielsen & Geiker, 2003). A absorção capilar acontece na camada mais superficial do betão onde, geralmente, ocorre molhagem e secagem do recobrimento pela ação do ambiente externo. Quando a absorção capilar deixa de ser significativa, os cloretos podem ser transportados para a região mais interior do betão, desde que a presença do eletrólito seja constante, através do lento processo de difusão.

Difusão

A difusão é o transporte de íons causado pela diferença de concentração. Este transporte de massa ocorre de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração (Crank, et al., 1981). As diferenças de concentrações podem ocorrer entre o ambiente externo e o betão ou, ainda, entre regiões internas do próprio betão.

O processo de difusão de cloretos no betão depende da presença de água nos seus poros. Em condições de saturação, os íons podem se difundir através dos poros cheios de água. Quando a quantidade de água nos poros diminui, o processo de difusão é dificultado pelo decréscimo da quantidade de poros que mantém uma continuidade da solução no seu interior (Saetta, et al., 1993).

A primeira Lei de Fick, também conhecida como lei da difusão no estado estacionário, relaciona o fluxo difusivo, e unidimensional, e o gradiente de concentração da espécie em estudo. A mesma pode ser representada através da Equação 2.1, onde o sinal negativo indica que o fluxo ocorre do sentido da maior para a menor concentração.

$$J = -D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (2.1)$$

onde:

J - fluxo de massa;

D - coeficiente de difusão;

$\delta c / \delta x$ - gradiente de concentração.

No caso do fluxo não estacionário, ou seja, aquele em que a concentração varia com o tempo, aplica-se a segunda Lei de Fick (Equação 2.2), também conhecida como lei da difusão em regime não estacionário.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \right) \quad (2.2)$$

onde:

$\delta c / \delta t$ - variação da concentração (c) com o tempo (t).

Quando as leis de Fick são combinadas, a solução para a equação diferencial pode ser obtida através da solução de Crank, assumindo as seguintes condições de contorno (Crank, 1975):

1. $c = c_0$, $x = 0$ e $t > 0$, sendo c_0 a concentração de cloretos em $x = 0$, $t > 0$ (mol/m³);
2. $c = 0$, quando $x > 0$ e $t = 0$, condição inicial;
3. $c = 0$, quando $x = \infty$ e $t \gg 0$, condição infinita.

Assim, a solução de Crank assume-se como a Equação 2.3 (Crank, 1975):

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.3)$$

onde:

$c(x,t)$ - concentração de cloretos na distância x e no tempo t (mol/m^3);

c_0 - concentração à superfície;

erf - função erro.

O D é normalmente calculado através do perfil de cloretos, utilizando a solução de Crank (Equação 2.3) para as leis de Fick. O perfil nada mais é do que a representação gráfica do teor de cloretos às várias profundidades do provete estudado (Figura 2.4).

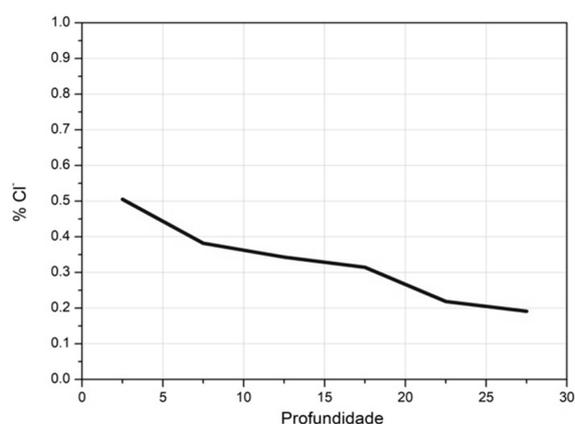


Figura 2.4 - Perfil de cloretos genérico.

Vários fatores podem afetar o coeficiente de difusão, entre eles a suposição de um estado estacionário, que, na verdade, nunca é alcançado. O betão é um material hidráulico que está em contínua hidratação, haja umidade disponível (Mehta & Monteiro, 1994). Com a hidratação contínua, a estrutura dos poros continuará a refinar-se e, conseqüentemente, diminuirá o coeficiente de difusão com o tempo.

Outro fator que pode afetar o coeficiente de difusão é a existência dos cloretos combinados. Um terceiro fator significativo que afeta o coeficiente de difusão é o facto de que a maioria das estruturas não possui uma condição de umidade continuamente saturada. Como dito anteriormente, a máxima difusão ocorre apenas em ambiente saturado. No entanto, as estruturas de betão estão submetidas a uma variedade de estados de umidade, onde a água e o vapor circulam dentro e fora do betão, por sucção capilar através de poros contínuos (Hong, 1998). Neste caso, a difusão ocorre numa menor velocidade e combina-se com a absorção capilar.

Absorção capilar

Em uma pasta de cimento endurecida, a distribuição do tamanho dos poros controla a resistência, a permeabilidade e as variações de volume (Mehta & Monteiro, 1994). Esta distribuição é afetada, de maneira mais direta, pela relação água/ligante (a/l) e pelo grau de hidratação (idade) do cimento. Os poros maiores, capilares e macroporos, exercem influência na resistência à compressão e na permeabilidade, enquanto que os poros menores, microporos, influenciam na retração por secagem e fluência (Figura 2.5).

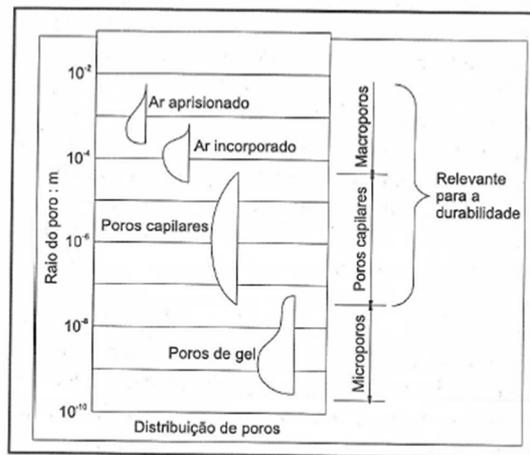


Figura 2.5 - Distribuição do tamanho dos poros na pasta de cimento endurecida (adaptada de (CEB, 1992)).

No que se refere ao transporte de cloretos em meio líquido, faz sentido estudar os poros capilares e o mecanismo de absorção capilar. De acordo com o diâmetro dos poros, os capilares são divididos em três faixas (Zhang & Islam, 2012): poros capilares grandes (10-0,05 μm), poros capilares médios (0,05-0,01 μm) e poros de gel (<0,01 μm).

Entende-se por absorção capilar o transporte de líquido nos poros sólidos devido à tensão superficial existente nos capilares. Este fenômeno ocorre imediatamente após o contato superficial do líquido com o substrato, e pode provocar a penetração de vários milímetros de líquido em poucas horas (Cascardo, 1997). Em cenários reais, este mecanismo faz-se sentir, por exemplo, caso o betão se encontre sujeito a ciclos de molhagem e secagem, o que pode ocorrer em betões expostos à zonas de atmosfera marinha ou, ainda, em betões inseridos em zona de maré. Além disso, a absorção capilar assume um papel relevante

nesta pesquisa uma vez que foram utilizados ciclos de imersão e secagem durante o estudo da ação combinada da carbonatação e dos cloretos.

A superfície da água que ascende pelo interior do capilar forma um menisco côncavo. As forças de tensão superficial exercidas no perímetro deste menisco podem ser extrapoladas para uma resultante que atua na superfície da interface no sentido ascendente. Deste modo, a interface está sujeita a uma pressão maior que a pressão do ar no interior do poro. A diferença de pressão gerada na interface entre as fases líquida e gasosa, que provoca a ascensão de líquido no tubo, é a chamada pressão capilar (Figura 2.6). Esta pressão funciona como uma força de sucção à qual se opõem o peso da coluna de água (Páscoa, 2012). O equilíbrio acontece quando as forças de ascensão e o peso da coluna de água são equilibrados (Rato, 2006).

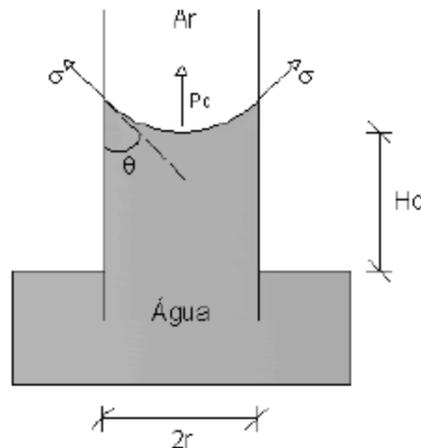


Figura 2.6 - Pressão capilar dentro de um poro capilar, sendo que: P_c - pressão entre a fase líquida e gasosa, H_c - altura de ascensão capilar, r - raio do poro, σ - tensão superficial entre a água e o ar e θ - ângulo de contato entre a água e o material (Páscoa 2012 adaptado de (Dullien, et al., 1977)).

A altura de ascensão capilar, H_c , está relacionada ao diâmetro do poro através da Lei de Jurin (Equação 2.4):

$$H_c = \frac{2\sigma \cos\theta}{r\gamma_w} \quad (2.4)$$

onde:

σ - tensão superficial do líquido (g/mm);

θ - ângulo de contato entre a água e o material (°);

r - raio do capilar (mm);
 γ_w - massa volúmica da água.

Donde se percebe que a altura de ascensão capilar é inversamente proporcional ao raio do capilar.

Comparando a ascensão de água em dois poros capilares com diferentes diâmetros, observa-se que no poro com diâmetro inferior o menisco demora mais tempo a atingir a mesma altura que um menisco de um poro com diâmetro superior. De facto, a resultante das forças relacionadas com o conceito de tensão superficial é maior em capilares de maior diâmetro, uma vez que o perímetro no qual aquelas forças são exercidas é maior (Rato, 2006). Nos poros capilares de menor diâmetro, a pressão capilar é maior e a pressão hidrostática da coluna de água é menor. Assim, nestes poros, a água chegará a uma altura superior, como pode ser visto na Figura 2.7.

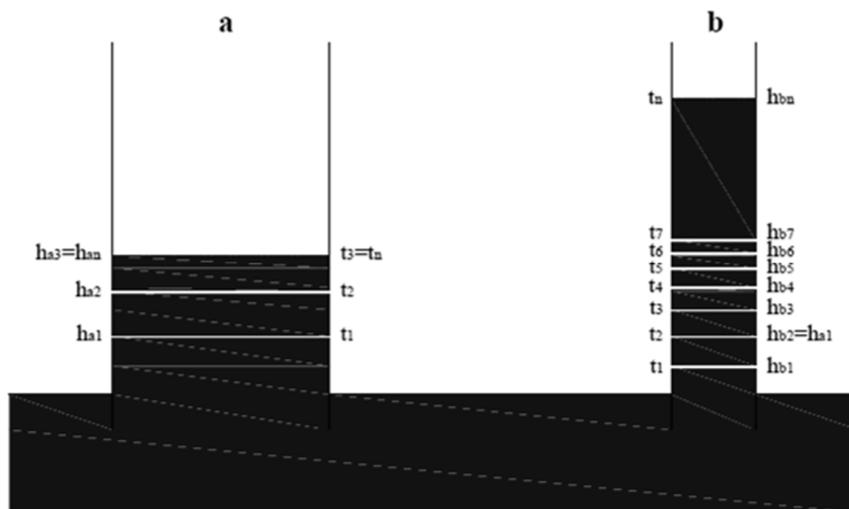


Figura 2.7 - Ascensão capilar de água em poros de diferentes diâmetros (Rato, 2006).

Ao individualizar cada poro de betão é possível aplicar as leis de Jurin (Equação 2.4), considerando que o líquido molha perfeitamente a parede do capilar (ângulo de molhagem igual a zero), e Poiseuille (Equação 2.5), considerando um estado estacionário de sucção capilar, para demonstrar que a ascensão capilar é proporcional à raiz quadrada do tempo e do raio.

$$V = \frac{r^2 P_c}{8\eta H_c} \quad (2.5)$$

onde:

V - velocidade de ascensão capilar (mm/s);

P_c - pressão de ascensão capilar (g/mm²);

η - viscosidade do líquido (g.s/mm²);

H_c - altura de ascensão capilar (mm).

Sabendo que $V = H_c/t$, sendo t o tempo de ascensão capilar em segundos, sabendo também que, para a água, $\sigma = 75 \times 10^{-4}$ g/mm e $\eta = 13 \times 10^{-8}$ g.s/mm², obtém-se (Equação 2.6):

$$H_c \approx 120\sqrt{tr} \quad (2.6)$$

Na prática, não é possível analisar os poros capilares individualmente pelo facto de estes estarem dispostos de uma forma irregular e formarem um emaranhado de pequenos canais, de secção extraordinariamente variável, extremamente complexos e numerosos (Coutinho & Gonçalves, 1994). Contudo, a capilaridade do betão deve ser considerada como um todo, recorrendo a ensaios que assim a considerem e que consistem em medir a velocidade de absorção de água pelo betão não saturado e imerso numa altura de água, em geral, de 2 mm a 5 mm (Camões, 2002).

Obedecendo este princípio, os resultados dos ensaios laboratoriais de absorção capilar frequentemente relacionam a água absorvida por unidade de área com a raiz quadrada do tempo (Figura 2.8).

Observando a Figura 2.8 é possível identificar um comportamento padrão: a absorção capilar é muito rápida inicialmente e adquire, de seguida, um ritmo consideravelmente mais lento até à fase de estabilização.

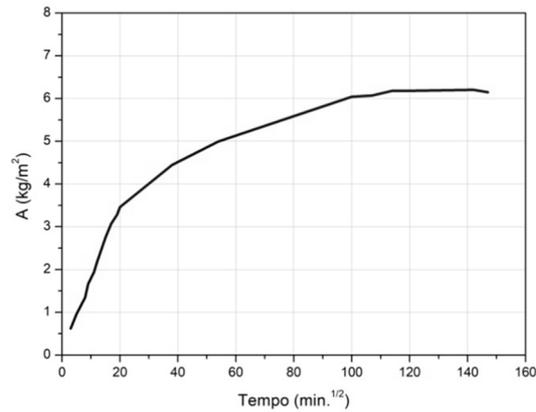


Figura 2.8 - Cinética de absorção capilar.

Na primeira fase (rápida absorção), correspondente à maior inclinação e que permite o cálculo do coeficiente de absorção capilar, S , verifica-se o preenchimento com água dos capilares de maior diâmetro. A segunda fase (absorção lenta) reflete o preenchimento dos capilares mais finos e processa-se mais lentamente. A terceira, e última, fase (estabilização) caracteriza-se por uma estabilização da quantidade de água absorvida, fator indicativo do completo preenchimento da rede capilar (Camões, 2002).

A determinação do valor de S é fundamental para o estudo da cinética da absorção capilar. Este coeficiente é determinado experimentalmente e frequentemente é reportado às primeiras quatro horas de ensaio (Coutinho, 1998) através da Equação 2.7.

$$A = a_0 + St^{0,5} \quad (2.7)$$

onde:

A - quantidade de água absorvida por unidade de área da secção em contato com a água, desde o início do ensaio (mg/mm^2);

a_0 - água absorvida inicialmente pelos poros na superfície de contato (mg/mm^2);

S - coeficiente de absorção capilar ($\text{mg}/(\text{mm}^2 \times \text{min}^{0,5})$);

t - tempo (minutos).

De acordo com (Coutinho, 1988), as primeiras quatro horas de ensaio refletem o período de absorção capilar dos poros de maior diâmetro, que funcionam como caminhos privilegiados para a penetração de fluídos gasosos e líquidos.

Com base na entidade Concrete Society, que sugere a duração total de 4 horas para o ensaio de absorção capilar, sendo a absorção de água medida aos 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 270 minutos (Concrete Society, 1987), é possível classificar qualitativamente o betão conforme o apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classes de qualidade do betão em função do seu coeficiente de absorção capilar (Browne, 1991).

Coeficiente de Absorção Capilar, S	Classe de Qualidade
$S \geq 0,2 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$	Reduzida
$0,1 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2} < S < 0,2 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$	Média
$S \leq 0,1 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$	Elevada

2.1.2. Combinação dos iões cloreto na matriz de cimento

Apesar de serem os cloretos livres os verdadeiros responsáveis pela corrosão das armaduras em estruturas de betão e, conseqüentemente, pela redução da durabilidade destas estruturas, os cloretos quimicamente combinados assumem um importante papel na matriz de cimento uma vez que, sob determinadas condições, podem tornar-se livres e contribuir, de forma ativa, no cenário da corrosão.

Os iões cloretos, Cl^- , podem combinar-se com diferentes catiões para formar sais de cloro que conduzem a diferentes efeitos na estrutura interna do betão. A capacidade de combinação dos cloretos no cimento depende, entre outras coisas, do tipo de sal e da composição do cimento, mais especificamente, da quantidade de aluminato tricálcico (C_3A). No caso do sal, diferentes catiões conduzem a diferentes capacidades de combinação, por exemplo, a combinação do $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ \sim \text{K}^+$ (Zhu, et al., 2012).

Durante a hidratação do cimento, na presença de cloreto, podem se formar sais diversos, contudo o sal de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e o sal Kuzel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{CaCl}_2 \cdot 10(11)\text{H}_2\text{O}$) são os mais estudados (Balonis, et al., 2010). Ambos são classificados como AFm, termo utilizado para definir a família do aluminato de cálcio hidratado. O aluminato de ferro-tetracálcio (C_4AF), quando em contato com iões cloreto, também é capaz de formar um sal análogo ao sal de Friedel, $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Suryavanshi, et al., 1995). Contudo, o C_3A reage mais rapidamente com cloretos do que C_4AF , conseqüentemente, a maioria dos complexos de

cloro inicialmente formados em uma matriz de cimento comum hidratada são sal de Friedel, de origem C_3A (Lannegrand, et al., 2001).

Dada a importância deste sal para o transporte de cloretos e, conseqüentemente, para o estudo da ação combinada em causa, o sal que deve o seu nome a quem, em 1897, sintetizou o mono-cloroaluminato de cálcio hidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$), Friedel (Friedel, 1897), terá, em seguida, uma abordagem mais pormenorizada.

Formação do sal de Friedel

O sal de Friedel e os vários aluminatos e ferritos hidratados relacionados a ele pertencem à família do aluminato de cálcio hidratado. Os hidratos de AFm têm uma estrutura em placas hexagonais empilhadas semelhantes à estrutura cristalina de portlandita, $Ca(OH)_2$ (Figura 2.9).

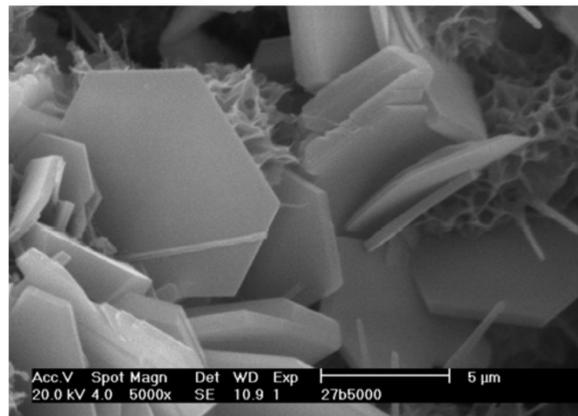


Figura 2.9 - Morfologia do Sal de Friedel, origem C_3A , identificada a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (Talero, 2012).

Segundo (Lannegrand, et al., 2001), a formação do sal de Friedel consiste numa substituição ordenada de um íon Ca^{2+} a cada três, em uma camada de $Ca(OH)_2$, por um íon Al^{3+} . O motivo dessa substituição não é claro, no entanto, os átomos de Al são menores em tamanho que os átomos de Ca e, portanto, estabilizariam a estrutura cristalina. Como resultado desta substituição ocorre um desequilíbrio de cargas na "camada principal", $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$. Para compensar a carga positiva, um íon Cl^- (no sentido figurado) colocar-se-ia acima do Al^{3+} na distância que existe entre os íons OH^- (Figura 2.10). Então, a composição da camada principal seria transformada em

[Ca₂Al(OH)₆H₂O]Cl. A célula unitária do sal de Friedel consiste, portanto, em duas camadas principais idênticas à composição anterior.

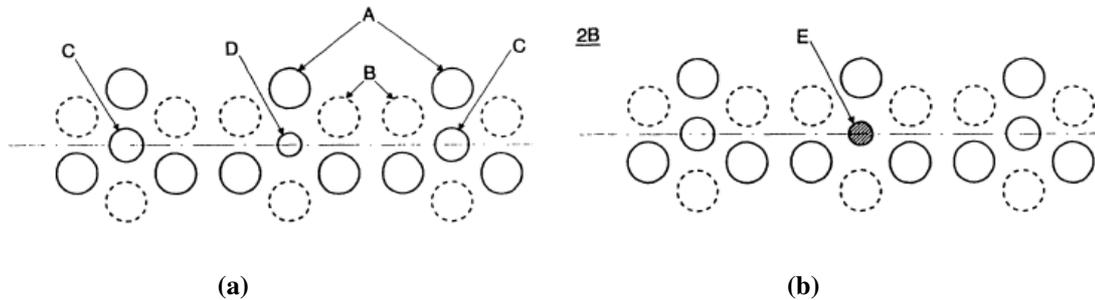


Figura 2.10 - a - vista esquemática da camada principal AFm e b - absorção de um íon Cl⁻ sobre Al³⁺ em espaço existente entre os íons OH; sendo que A - íons OH na camada superior, B - íons OH na capa inferior, C - íon Ca²⁺, D - íon Al³⁺ e E - íon Cl⁻ (Lannegrand, et al., 2001).

Estabilidade do sal de Friedel

No que se refere à durabilidade de estruturas de betão contaminadas por cloretos, é fundamental que o sal de Friedel mantenha-se estável durante a sua vida útil. Até ao momento, não há evidências científicas sobre a desestabilização do sal de Friedel em betões contaminados apenas com cloretos durante sua vida útil. A sua desestabilização pode estar relacionada a fatores como, por exemplo, a temperatura, o tipo de catião e o valor do potencial de hidrogénio (pH) da solução dos poros do betão (Lannegrand, et al., 2001).

Uma vez que a carbonatação e a alteração nos valores do pH do betão estão estreitamente relacionados, a relação entre o valor do pH e a estabilidade do sal de Friedel é um tema que, aqui, merece maior atenção devido à importância para o estudo da ação combinada da carbonatação e do transporte de cloretos. Neste ponto, é importante saber que a solução porosa do betão é composta por hidróxido de cálcio saturado, que proporciona um pH igual a 12,5, mais uma pequena quantidade de outros alcalis (Na⁺, K⁺) que faz aumentar o pH para valores de 13,5 (Sadovski, 2014).

No que diz respeito aos valores de pH para os quais o Sal de Friedel seria estável, de acordo com (Damidot, et al., 1994), este sal seria estável para valores relativamente baixos de pH. Esta afirmação colide com estudos realizados por alguns autores que afirmam que a solubilidade do sal de Friedel aumenta com o aumento do grau de

carbonatação do betão, ou seja, com a redução do pH (Kobayashi, et al., 1989; Suryavanshi & Swamy, 1996).

Neste sentido, (Suryavanshi & Swamy, 1996) estudaram a relação entre estabilidade do sal de Friedel e a carbonatação. Para tal, moldaram lajes de betão utilizando cimento Portland comum (9% C_3A e 7% C_4AF) e relações a/l iguais a 0,45 e 0,75. Estas lajes foram submetidas a ciclos de imersão (sete dias em solução contendo 4% de cloreto de sódio, NaCl) e secagem (três dias) e, ao final de 70 ciclos, permaneceram em ambiente de laboratório durante dois anos e meio com o objetivo de sofrerem carbonatação. Terminado o período de ensaio, foram traçados perfis de cloretos totais e analisadas amostras, de acordo com a profundidade, através da difração de raios-X (DRX) e da análise termogravimétrica (DTA).

Sabendo que o processo de carbonatação está fortemente relacionado com a diminuição do pH, a principal conclusão deste trabalho estabelece uma relação de dependência entre estabilidade do Sal de Friedel, em estruturas de betão contaminadas com cloretos, e o valor do pH na solução do poro, concluindo que este sal não é estável face a um pH reduzido.

Efeito da pozolana na formação do Sal de Friedel

As adições pozolânicas que contém alumina podem conduzir a formação rápida do sal de Friedel em quantidades que estão relacionadas com o teor de alumina reativa da pozolana utilizada, ($Al_2O_3^r$) (Talero, 2012). No que diz respeito à origem do Sal de Friedel, há uma preferência na ligação dos iões cloretos com alumina reativa, quando comparada a ligação que pode existir com o aluminato tricálcio (Talero, et al., 2011).

(Talero, et al., 2011) estudaram o sal de Friedel formado a partir de pozolanas e de cimento Portland comum sendo umas das principais conclusões deste estudo a definição do sal de Friedel de rápida formação (Fs-rf) e do sal de Friedel de formação lenta (Fs-lf). Consequentemente, os cristais formados em Fr-rf (Figura 2.11), são menores do que aqueles formados em Fs-lf (Figura 2.9). Observações semelhantes foram feitas para formação de etringite com as mesmas origens (Talero, 2010).

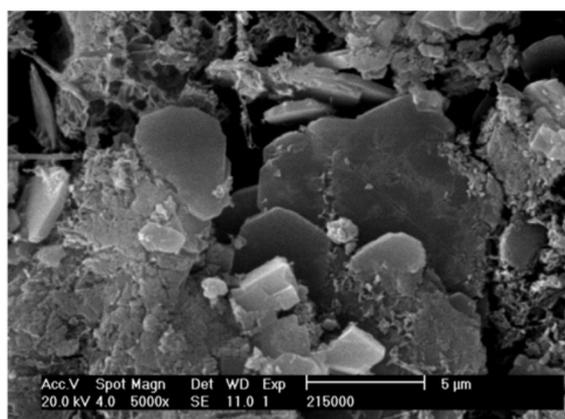
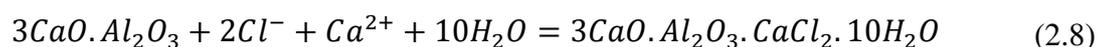


Figura 2.11 - Morfologia do Sal de Friedel, origem $Al_2O_3^-$, identificada a partir do MEV (Talero, 2012).

As equações a seguir representam as reações destes dois processos de formação do sal: a Equação 2.8 representa a formação pelo C_3A e a Equação 2.9 demonstra a formação pela $Al_2O_3^-$.



Poder-se-ia assumir que os dois processos de formação do Sal de Friedel são competitivos, uma vez que ambos envolvem reações com a portlandita, com os cloretos e com a água. Contudo, o estudo desenvolvido por (Talero, 2012), vem comprovar que, analogamente ao que acontece com a etringita ($6CaO.Al_2O_3.3SO_4.32H_2O$), esta relação entre formação do sal de Friedel proveniente da alumina reativa e o sal proveniente da ligação com o aluminato tricálcio, é consistentemente mais sinérgica do que aditiva.

2.2. CARBONATAÇÃO

A elevada alcalinidade do betão (pH~12,50) obtida durante as reações de hidratação do cimento, especialmente com o $Ca(OH)_2$, pode ser reduzida com o tempo. Esta redução ocorre devido, essencialmente, a penetração do dióxido de carbono, CO_2 , e reação com compostos alcalinos.

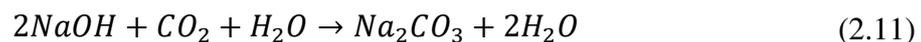
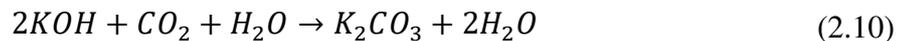
O CO_2 presente na atmosfera reage com alguns constituintes do betão provocando importantes alterações químicas e físicas nas propriedades do material. Este processo,

chamado de carbonatação, depende de vários fatores, nomeadamente: tipo de cimento, composição do betão, concentração de CO₂ no ambiente onde a estrutura está inserida, humidade relativa (HR), entre outros (Parrott, 1987; Bakker, 1988; Ceukelaire & Nieuwenburg, 1993); e, por isso, nem todos os betões carbonatam a mesma velocidade.

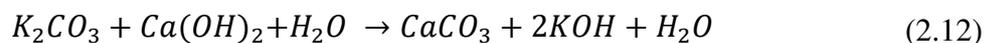
A carbonatação ocorre mesmo em ambientes rurais, com baixas concentrações de CO₂ na atmosfera, na ordem de 0,03% em volume. Em grandes cidades, esta concentração pode variar entre 0,30% e, exceccionalmente, 1% (Neville, 1997).

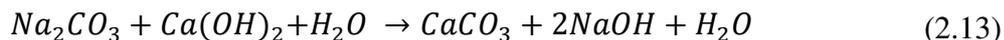
O mecanismo de carbonatação mais simplificado considera quatro etapas para o desenvolvimento do processo (Mehta & Monteiro, 1994):

1. Difusão do CO₂ para o interior do material cimentício através da sua estrutura porosa: por difusão no ar dos poros capilares que não se encontrem saturados; e uma pequena parte por dissolução na solução intersticial dos poros saturados;
2. Reação do CO₂, na presença de água, com os hidróxidos de metais alcalinos (potássio e sódio), que se encontram dissolvidos na solução dos poros logo após a hidratação do cimento, formando carbonatos (Equações 2.10 e 2.11):

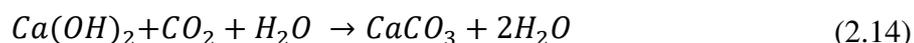


3. A formação destes carbonatos baixa a alcalinidade da solução intersticial, pelo que, para repor o equilíbrio químico, há necessidade de parte do hidróxido de cálcio cristalizado ser dissolvido na solução intersticial. Desde que haja iões de cálcio disponíveis, os carbonatos formados mantêm-se instáveis, ligando-se ao Ca(OH)₂ dissolvido, para formar carbonato de cálcio, CaCO₃, que cristaliza na forma de calcite estável e aragonite metaestável. Somente quando o Ca(OH)₂ está praticamente transformado em CaCO₃, é que os carbonatos de sódio e potássio ficam carbonatos estáveis (Equações 2.12 e 2.13).





Dado que a concentração de $Ca(OH)_2$ solúvel na pasta de cimento é muito superior à concentração de hidróxidos de potássio e sódio, a alcalinidade da solução é governada pela concentração de $Ca(OH)_2$. Assim, (Taylor, 1997) propôs a seguinte reação como principal reação do mecanismo de carbonatação (Equação 2.14):



4. De acordo com (Mehta & Monteiro, 1994), os compostos do cimento hidratados, silicatos e aluminatos de cálcio, também podem ser convertidos em carbonatos (Equação 2.15):



O processo de carbonatação é lento e acontece de fora para dentro, criando uma zona carbonatada, chamada frente de carbonatação (Figura 2.12), e trazendo duas importantes consequências para o betão: alteração na microestrutura e no valor pH.

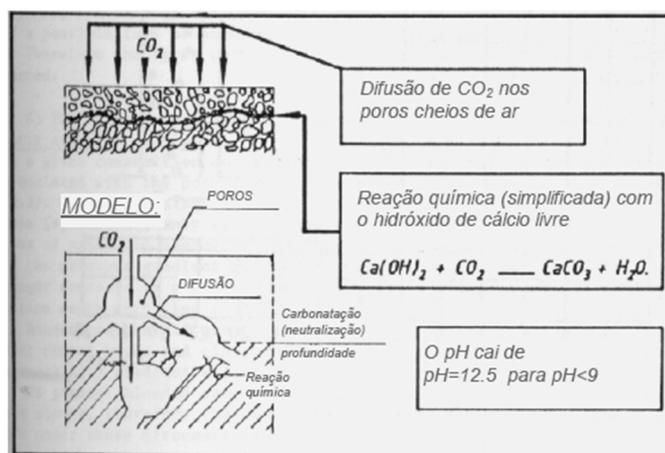


Figura 2.12 - Representação esquemática do processo de carbonatação (adaptada de (Bakker, 1988)).

A carbonatação altera a permeabilidade efetiva da matriz devido às alterações de volume e microfissuras causadas pelas reações químicas. O CaCO_3 , formado durante a reação de carbonatação, possui volume superior ao dos hidratos que se formam e, como resultado, a deposição deste composto densifica o poro reduzindo, conseqüentemente, a porosidade total da matriz de cimento, no caso dos betões sem adição mineral (Ngala & Page, 1997).

Já a alteração do pH é resultado do consumo de Ca(OH)_2 no processo de carbonatação. Sendo o Ca(OH)_2 o principal responsável pela alcalinidade do betão, ocupando, aproximadamente, 25% da massa do cimento hidratado (Mehta & Monteiro, 1994), o seu consumo pelas reações de carbonatação conduz a redução no valor do pH.

Sobre os fatores que influenciam a carbonatação, no contexto da ação combinada em estudo (penetração de cloretos mais carbonatação), vale a pena destacar o papel da humidade relativa. Partindo da condição de que o betão é um material poroso, a velocidade com que a frente de carbonatação avança depende da estrutura da rede de poros bem como da sua condição de humidade (Bakker, 1988). Assim, o processo de carbonatação pode se desenvolver sob três cenários distintos, Figura 2.13:

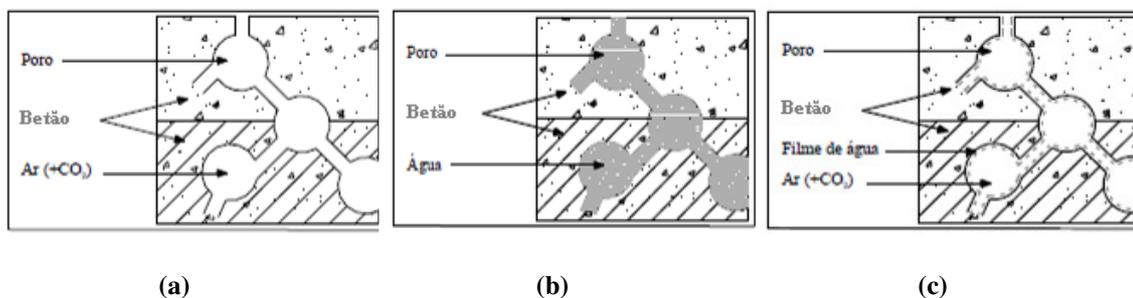


Figura 2.13 - Representação esquemática da difusão do CO_2 (adaptada de (Bakker, 1988)): a - poros totalmente secos, b - poros totalmente saturados de água e c - poros parcialmente saturados de água.

1. O primeiro caso acontece na presença de poros secos, assim existe a penetração do CO_2 , mas não existe a carbonatação por falta do elemento água;
2. O segundo caso acontece quando os poros estão saturados, desta forma há penetração do CO_2 , porém com uma baixa difusibilidade, e então a carbonatação fica comprometida. Segundo (Cascardo, 1997), a difusão do CO_2 na água é cerca de 10^4 vezes mais baixa do que no ar;

3. O terceiro caso está relacionado com os poros parcialmente preenchidos por água, situação mais habitual nos betões de cobrimento. Neste caso, a frente de carbonatação avança até onde os poros mantêm essa condição favorável.

Ao estudar os poros parcialmente preenchidos por água, (Parrott, 1987) constatou que a taxa de carbonatação máxima é verificada em humidades medianas, ou seja, em torno de 60% (Figura 2.14). Neste sentido, há várias pesquisas sobre o teor de humidade ótimo para que ocorra a carbonatação (Parrott, 1987; Bakker, 1988; Neville, 1997; Gervais, et al., 2004). Porém, o intervalo entre 50 e 80% de humidade relativa parece ser o intervalo consensual no qual as condições para a carbonatação são as mais favoráveis.

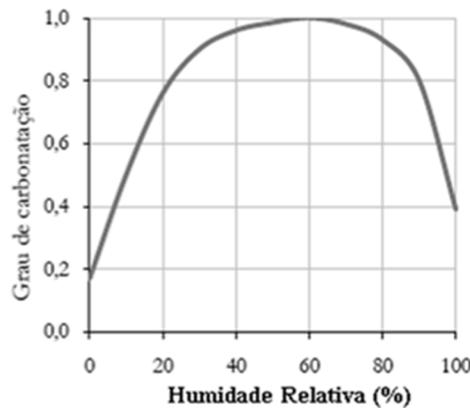


Figura 2.14 - Influência da humidade sobre o grau de saturação (adaptada de (Parrott, 1987)).

Além da condição de saturação, o teor de hidróxido de cálcio presente na água dos poros do betão tem fundamental importância na velocidade de carbonatação, visto ser a reação de carbonatação realizada entre CO_2 e os álcalis do betão. Quanto maior o teor de hidróxido, maior a reserva alcalina e mais lento será o avanço da frente carbonatada, pois haverá um maior teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a ser consumido pelas reações de carbonatação.

A vida útil das estruturas de betão armado pode ser reduzida devido, entre outros, ao efeito da carbonatação associado à corrosão das armaduras. Deste modo, a previsão da vida útil destas estruturas tem-se mostrado fundamental. Para isso, cada vez mais, são utilizados os modelos de previsão de vida útil. De acordo com (Hyvert, et al., 2010), no que toca à carbonatação, há dois tipos de modelos que caracterizam a carbonatação do betão:

1. O modelo empírico simples, que se refere apenas à fase de iniciação da corrosão (Equação 2.16):

$$X_c = X_0 + A\sqrt{t} \quad (2.16)$$

onde:

X_c - profundidade de carbonatação;

X_0 - profundidade de carbonatação inicial (carbonatação prévia);

A - constante de carbonatação que depende do material e da pressão do CO_2 ;

t - tempo de exposição.

2. E os modelos físicos aprimorados.

O modelo elementar assume que a carbonatação ocorre somente pelo ingresso de CO_2 . Ao contrário, os modelos físicos levam em conta toda a informação disponível sobre a microestrutura e a composição do betão, além de assumirem a dependência da carbonatação sobre vários parâmetros ambientais (temperatura, HR, ...).

Os modelos, apesar de suas restrições e especificidades, ajudam a compreender melhor o comportamento dos agentes agressores dentro do betão e tornam-se grandes aliados no desenvolvimento de projetos estruturais, manutenção de estruturas e, até mesmo, em sua recuperação.

2.3. MATRIZES CIMENTÍCIAS CONTENDO CINZAS VOLANTES

A incorporação em betões de cinzas volantes (CV) resultantes da queima de carvão em centrais termoelétricas iniciou-se nos anos trinta, quando as cinzas começaram a estar disponíveis em quantidades significativas. Em 1937, na Universidade da Califórnia, nos EUA surgiram os primeiros estudos acerca da inclusão de CV em betões (ACI-232.2R-96, 1996).

Inicialmente, as cinzas eram utilizadas como uma substituição parcial de cimento, um componente dispendioso do betão. À medida que a sua utilização foi se generalizando, também foram se tornando evidentes as vantagens do emprego deste componente, tendo sido verificadas alterações em algumas propriedades do betão. De acordo com (Mehta &

Monteiro, 1994), a substituição parcial do cimento Portland comum por adições minerais, como as CV, tem por objetivo melhorar a microestrutura do betão mediante os seguintes mecanismos:

- As partículas pozolânicas segmentam os canais de percolação da água na pasta de cimento, reduzindo a exsudação e segregação, causas primárias de falta de homogeneidade da microestrutura do betão;
- As pequenas partículas de pozolana, por serem menos reativas do que o cimento, ao serem dispersas na pasta, promovem inúmeros locais de nucleação para precipitação dos produtos de hidratação, tornando a pasta mais homogênea em termos de distribuição de poros finos;
- As partículas pequenas, por efeito físico, propiciam um maior empacotamento com o cimento e diminuem o efeito parede da zona de transição, permitindo aumento na resistência do betão.

Apesar das evidentes vantagens na utilização das CV em substituição ao cimento, não se pode negligenciar as desvantagens inerentes à utilização desta adição mineral. (Netto, 2006) cita algumas destas desvantagens:

- Falta de uniformidade das características das cinzas, podendo ocorrer variações significativas entre diferentes procedências e mesmo em diferentes fornecimentos originários da mesma central termoelétrica;
- Redução do calor de hidratação que, apesar de favorável em tempo quente, pode afetar adversamente a cura do betão quando exposto a baixas temperaturas;
- Redução dos níveis de hidróxido de cálcio responsável pelo ambiente alcalino protetor da corrosão das armaduras;
- Desenvolvimento de resistências iniciais mais lento, podendo provocar um aumento do tempo de desforma e um custo adicional da obra;
- Devido à redução da exsudação, pode ocorrer fissuração provocada pela evaporação de água, sendo exigida uma cura mais cuidadosa.

Apesar disso, dada a importância da utilização das adições minerais, em especial das CV, para o desenvolvimento de betões mais eficientes, tecnicamente e ambientalmente, várias investigações têm sido levada a cabo no sentido de conhecer melhor o comportamento das CV em diferentes contextos de utilização.

2.3.1. Efeitos físicos e químicos inerentes à adição de cinzas volantes em matrizes cimentícias

Para que se possa investigar o comportamento das CV em ambientes sujeitos à carbonatação e penetração de cloretos, de forma individual ou combinada, é importante perceber como se processam os efeitos físicos e as reações químicas provenientes da adição destas cinzas em materiais cimentícios.

Do ponto de vista das alterações físicas, chama-se a atenção para o "efeito fíler" proporcionado por estas adições. De maneira simplista, pode-se dizer que o efeito fíler caracteriza-se pelo preenchimento, com partículas de CV, dos vazios existentes entre as partículas de cimento que possuem dimensão superior (Figura 2.15). Assim, é garantida uma maior compacidade e densidade da pasta, mesmo antes do desenvolvimento das ligações químicas aquando da hidratação do cimento (Camões, 2002).

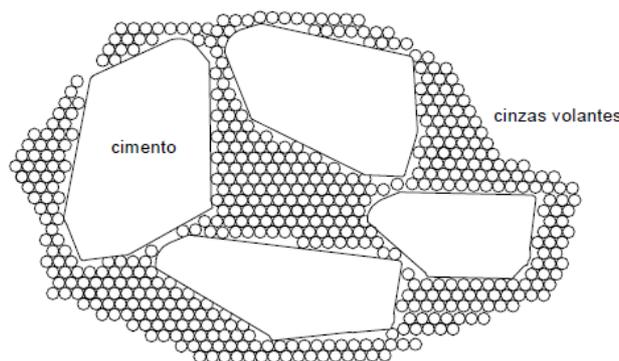
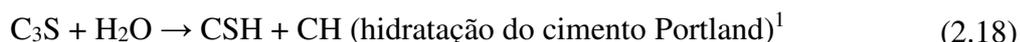


Figura 2.15 - Efeito fíler nas CV (Camões, 2002).

Do ponto de vista químico, processam-se as reações pozolânicas, ou seja, reações químicas entre um dado material, vulgarmente designado como pozolânico, e o Ca(OH)_2 , na presença da água, formando compostos hidráulicos. É esta reação que permite classificar os materiais como pozolânicos (ou não) e a sua extensão determina o grau de pozolanicidade (ou reatividade pozolânica) de um material (Velosa, 2006).

No caso das CV, estas, por si só, não apresentam propriedades aglomerantes e hidráulicas. Analogamente ao que foi dito no parágrafo anterior, as CV contêm constituintes (em geral, sílica, alumina e ferro vítreos (Hoppe Filho, 2008)) que se combinam, em presença da água, com o Ca(OH)_2 e com os diferentes componentes do cimento, originando compostos de grande estabilidade na água e com propriedades aglomerantes. São

substâncias dotadas de grande reatividade com o Ca(OH)_2 mas são insolúveis e inertes na água, ou seja, mais dificilmente são lixiviadas (Coutinho, 1988). A reação pozolânica envolve a formação de CSH, Equação 2.17, similar ao produzido pela hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland, Equação 2.18, como o silicato tricálcico (C_3S), $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, por exemplo (Mehta & Monteiro, 1994).



Importa saber que a reação pozolânica ocorre de forma lenta, enquanto que a hidratação do C_3S do cimento Portland ocorre de forma rápida e, portanto, a taxa de desenvolvimento da resistência e o calor de hidratação deste cimento também são altos. A reação de hidratação do cimento produz Ca(OH)_2 , CH, enquanto a reação pozolânica consome-o, Figura 2.16.

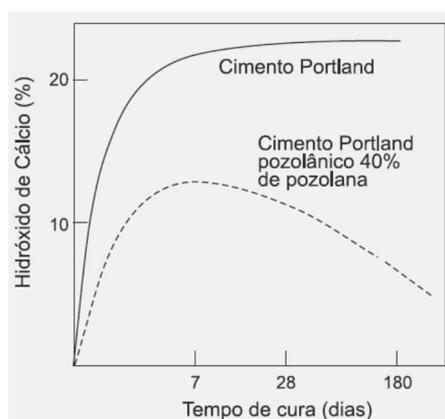


Figura 2.16 - Mudanças no conteúdo de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland pozolânico (Mehta & Monteiro, 1994).

Além disso, de acordo com Richardson (2000) citado por (Netto, 2006), o CSH resultante da hidratação do cimento alcança valores entre 1,70 e 1,80 para relação Ca/Si, variando pouco com a idade. Por outro lado, em função da adição de uma material pozolânico (por exemplo, 20% de microssílica, material empregado pelo autor), o Ca(OH)_2 resultante da hidratação é rapidamente consumido e a razão entre Ca/Si do CSH passa para valores

¹ C - CaO, S - SiO_2 e H - H_2O .

entre os 0,70 a 0,80. O autor acredita que este comportamento seja resultado da nucleação, que faz diminuir a quantidade de íons Ca^{2+} disponíveis na hidratação. Uma importante consequência do comportamento descrito acima é a diminuição na reserva alcalina do material cimentício. Sobre a reatividade pozolânica, pode-se dizer que está vinculada à taxa de consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e à taxa de formação dos hidratos, em função da relação $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CV}$ (Hoppe Filho, 2008).

De acordo com a Figura 2.17, quanto maior a quantidade $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na relação $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CV}$, maior será a reatividade pozolânica. Daí, também, a importância do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no contexto da atividade pozolânica.

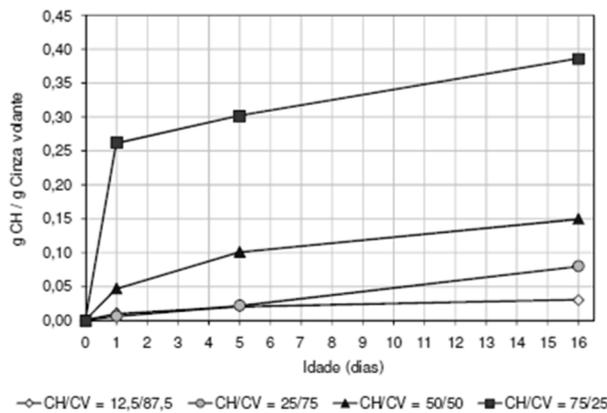


Figura 2.17 - Massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido por unidade de massa de CV em função do tempo e das várias relações CH/CV, para temperatura de cura igual 25°C ((Biernacki et al. (2001) citado por (Hoppe Filho, 2008)).

2.3.2. Carbonatação

Investigações citadas por (Pauletti, 2004) concluem que o efeito das adições minerais sobre a carbonatação depende do modo como a mistura é realizada, se por substituição ou por adição. Na adição de CV sem redução no teor de cimento, há uma diminuição da penetração de CO_2 , enquanto que, na substituição de parte do cimento por CV, situação comumente utilizada, há um acréscimo na profundidade de carbonatação.

Quando se fala em carbonatação e adições minerais, por substituição do cimento, sabe-se que 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 (Neville, 1997). Vários investigadores desenvolveram estudos no sentido de verificar qual destes efeitos é predominante quando se fala em carbonatação em estruturas de betão contendo CV (Vaghetti, 1999; Papadakis, 2000; Sperb, 2003; Younsi, et al., 2003).

(Vaghetti, 1999) investigou a influência de diferentes teores de pozolanas, incluindo as CV, sobre a carbonatação do betão. Para tal, executou misturas com substituição (em massa) do cimento por pozolana em teores entre 10% e 50%, utilizou três relações a/l, 0,35, 0,45 e 0,55, e dois períodos de cura ao ar, 28 e 91 dias. Os provetes foram submetidos à carbonatação acelerada, 10% CO₂, durante 16 semanas. Após análise dos resultados o autor observou, por exemplo, que os coeficientes de carbonatação encontrados para a idade de cura inicial de 91 dias foram em média o dobro daqueles para a cura de 28 dias, sempre em igualdade de resistência à compressão. O autor explica que o desenvolvimento das reações pozolânicas, que tiveram mais tempo para acontecer na situação de 91 dias de cura, induz a diminuição dos teores de Ca(OH)₂ na solução dos poros do betão e, conseqüentemente, aumento da velocidade de carbonatação, pois a difusão do CO₂ nos poros é mais rápida devido à menor quantidade de Ca(OH)₂ disponível para reagir.

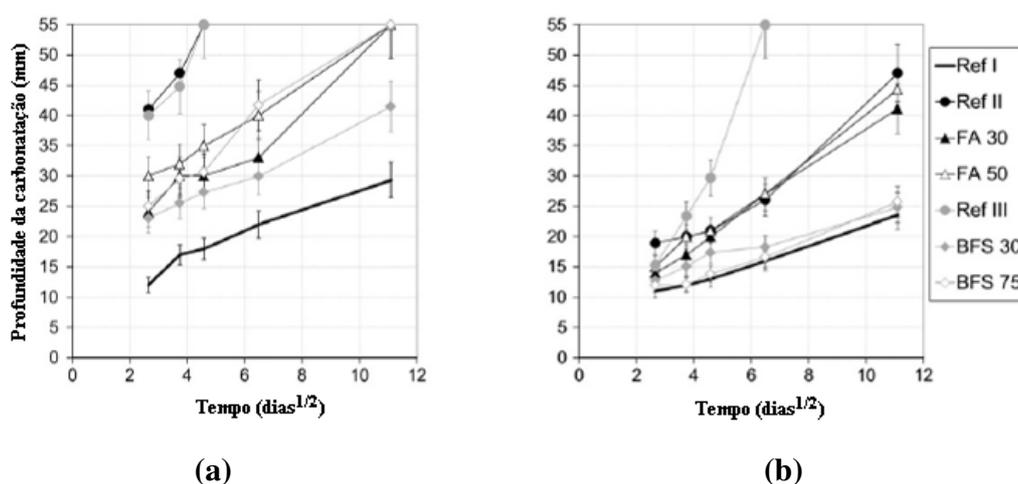


Figura 2.18 - Profundidade de carbonatação versus tempo: a - cura ao ar e b - cura em água; sendo que Ref I, FA, BFS: CEM I 52.5 N, Ref II: CEM II/B-V 32.5 R e Ref III: CEM III-C 32.5 N (Younsi, et al., 2003).

Nesta mesma direção, elevados teores de substituição, (Younsi, et al., 2003) trabalhou com betões contendo 30% e 50% de CV e 30% e 75% de escória de alto-forno em

substituição ao cimento. Foram utilizados dois tipos de cura, ao ar e em água, e em seguida, os provetes foram submetidos à carbonatação acelerada, de acordo com as normas Francesas. A profundidade de carbonatação foi avaliada em 6 diferentes idades, sendo a última aos 123 dias. Como pode ser visto na Figura 2.18, os betões sem adições possuem melhor resistência à carbonatação. Além disso, observa-se também que os betões com substituições elevadas são mais sensíveis à cura ao ar.

A influência do tipo de CV sobre a carbonatação de betões e argamassas foi estudada por (Khunthongkeaw, et al., 2006) em ambiente natural e acelerado. Foram utilizadas cinzas com baixo teor de óxido de cálcio (CaO), 8,28%, e com alto de CaO, 15,07%. A exposição natural dos provetes deu-se em três áreas distintas, diferentes níveis de CO₂, da cidade de Bangkok por até 24 meses. Já a exposição acelerada aconteceu em câmara de carbonatação, 4% CO₂, por um período máximo de 8 semanas. Todos os provetes tiveram cura húmida de 28 dias. Como principais conclusões deste estudo, pode-se dizer:

- Comparando a mesma substituição, CV, os níveis dos coeficientes de carbonatação das misturas incorporando CV com alto teor de CaO são mais baixos do que os das misturas cujas cinzas possuem baixo teor de CaO;
- Há uma forte relação entre a profundidade de carbonatação obtida em betões expostos aos ambientes naturais e aqueles testados na câmara de carbonatação acelerada (Figura 2.19).

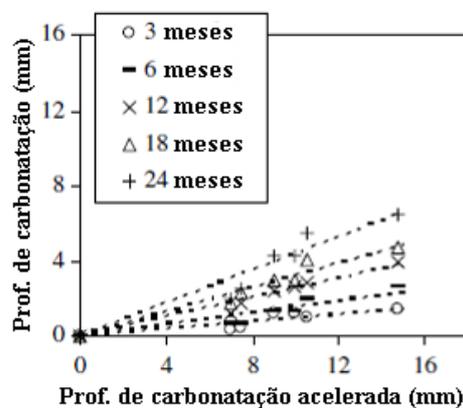


Figura 2.19 - Relação entre profundidade de carbonatação natural (rural) e ambiente acelerado, para diferentes períodos de exposição (adaptada de (Khunthongkeaw, et al., 2006)).

Tendo em vista que a queda da alcalinidade, provocada pela diminuição dos teores de Ca(OH)_2 na solução dos poros do betão contendo CV, tem sido apontada como principal causadora do aumento da profundidade de carbonatação em betões com adição de CV, alguns estudos têm tentado equilibrar esta perda através da adição à mistura de cal hidratada como fonte de reposição alcalina (Sttump, 2003; Cadore, 2008; Hoppe Filho, 2008). (Sttump, 2003) e (Cadore, 2008), por exemplo, sugerem que a adição de cal é benéfica na redução das profundidades de carbonatação das misturas com elevados teores de adições minerais. Por outro lado, (Hoppe Filho, 2008) afirma que a adição de cal hidratada não é eficiente em reduzir a suscetibilidade do betão executado com cimento pozolânico à carbonatação acelerada.

O resumo bibliográfico apresentado acima deixa claro que o avanço da frente de carbonatação dependerá da forma de adição e da quantidade de CV utilizadas. Também mostra que, no caso da adição de CV em substituição ao cimento, o efeito de redução da reserva alcalina parece prevalecer sobre o efeito de redução dos poros e, conseqüentemente, conduzir a um aumento na carbonatação. Apesar disso, a adição de CV em substituição ao cimento melhora a compacidade e diminuem a penetração de líquidos, gases e iões. Todos estes fatores devem ser tidos em conta quando da tomada de decisão sobre empregar, ou não, as CV. O uso da cal para compensar a redução dos teores de Ca(OH)_2 provocados pela adição de CV, ainda requer mais investigação.

2.3.3. Penetração de cloretos

O uso de CV no betão tem sido visto por muitos investigadores como uma forma de aumentar a resistência à penetração de cloretos no betão. Várias pesquisas chegaram a resultados que apontam para esta direção (Papadakis, 2000; Dal Ri, 2002; Jung, et al., 2007; Chalee, et al., 2010).

(Jung, et al., 2007) por exemplo, estudaram, em ambiente de laboratório, misturas de betão com substituição de cimento por 0% e 20% de CV (em massa) 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. A eficiência das CV no combate à penetração de iões cloretos também tem sido investigada em

ambiente real, como é possível observar no estudo desenvolvido por (Chalee, et al., 2010) no Golfo da Tailândia, com resultados finais obtidos após 7 anos de investigação. Os investigadores utilizaram provetes cúbicos, 200 mm, moldados com substituição de massa de cimento por CV nas seguintes percentagens: 0%, 15%, 25%, 35% e 50%. Os provetes foram expostos em zona de maré, conforme Figura 2.20.



Figura 2.20 - Amostras de betão em uma zona de maré, no Golfo da Tailândia, Chonburi Província (Chalee, et al., 2010).

Os resultados alcançados por (Chalee, et al., 2010) corroboram os resultados laboratoriais obtidos por (Jung, et al., 2007) já que concluem que o aumento da substituição de CV no betão reduz claramente a penetração de cloretos totais (Figura 2.21), o coeficiente de penetração de cloretos e a corrosão do aço no betão. Curiosamente, betões com substituição de CV de 25-50% e relação a/l 0,65, não apresentavam corrosão das barras de aço, recobrimento de 50 mm, após os 7 anos de exposição.

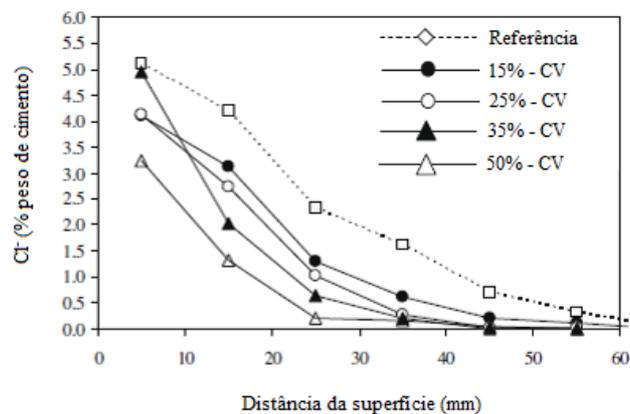


Figura 2.21 - Perfis de penetração de cloretos totais em betões com CV, a/l = 0,45, 7 anos de exposição em ambiente marinho (adaptada de (Chalee, et al., 2010)).

Apesar deste consensual efeito benéfico que as CV exercem sobre a penetração de cloretos, reduzindo-a, (Babu & Rao, 1996) chamam a atenção para pouca eficiência demonstrada pelas CV para pequenas idades pois, neste caso, as cinzas agem apenas como agregado fino (efeito filler). No entanto, em idades mais avançadas, as CV aumentam sua eficiência devido ao desenvolvimento das reações pozolânicas. Neste tipo de reação, a sílica combina-se com o hidróxido de cálcio para formar estruturas do tipo CSH, minimizando a permeabilidade e, conseqüentemente, melhorando a durabilidade (ver item 2.3.1).

A prática da adição de cal hidratada nas matrizes cimentícias com CV é outro ponto que deve ser tido em consideração. Conforme discutido no item 2.3.2, algumas investigações fazem uso da adição deste tipo de material para compensar a redução de Ca(OH)_2 provocado pela adição de CV. Apesar de alguns autores defenderem que a adição de cal alcança o objetivo pretendido (Stump, 2003; Cadore, 2008), é importante investigar o efeito desta adição em outras propriedades do betão como, por exemplo, a penetração de cloretos. Neste sentido, (Dal Ri, 2002; Moreira, 2004) afirmam que a adição de cal hidratada em misturas com elevados teores de adições minerais resulta num aumento da penetração de cloretos, se comparadas a mesma mistura sem adição.

Para a utilização adequada das CV, também deve-se levar em conta a sua finura. É sabido que fatores como a finura do material e, conseqüentemente, a sua superfície específica, influenciam na reatividade da pozolana. Atenta a este facto, (Cervo, 2001) estudou a influência da finura e do teor de substituição de pozolanas na penetração de cloretos e na composição da solução aquosa dos poros do betão. A autora estudou diferentes finuras e teores de substituição de cimento, em massa, por 25% e 50% de CV e cinzas de casca de arroz (CA), e por 8% de sílica ativa (SA). Da análise dos resultados obtidos, destacam-se os principais resultados:

- Redução na penetração total e unitária de cloretos para todas as misturas pozolânicas, comparadas àquela de referência, tanto para igualdade de relação a/l quanto para os mesmos níveis de resistência, 40 MPa e 60 MPa, Figura 2.22;
- Para uma mesma pozolana, o aumento na finura resultou em redução da penetração total de cloretos. Para as CV, com o aumento na finura de 3,50 m²/g para 4,60 m²/g, ocorreu uma redução na penetração média de cloretos de até 33,30%;

- O aumento no teor de substituição, 25% para 50%, resultou em redução penetração de cloretos.

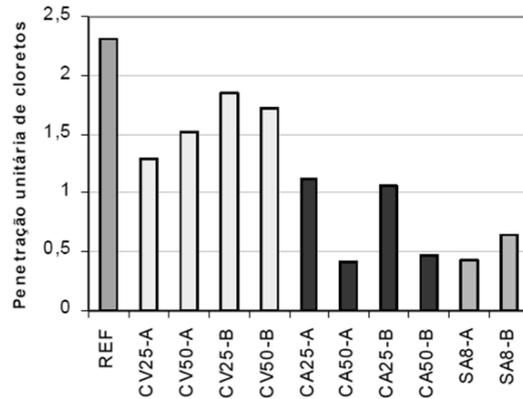


Figura 2.22 - Penetração unitária de cloretos para nível de resistência de 60MPa (Cervo, 2001).

2.4. AÇÃO COMBINADA DOS IÕES CLORETO E DA CARBONATAÇÃO

Em ambientes naturais (reais), muitas vezes as estruturas de betão estão submetidas à ação de mais do que um mecanismo de degradação. Estruturas rodoviárias sujeitas à ação dos sais de degelo (Figura 2.23 (a)) e estruturas inseridas em ambiente marinho (Figuras 2.23 (b)) são os exemplos mais óbvios de estruturas que podem estar sujeitas à ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto, combinação que é objeto deste estudo.

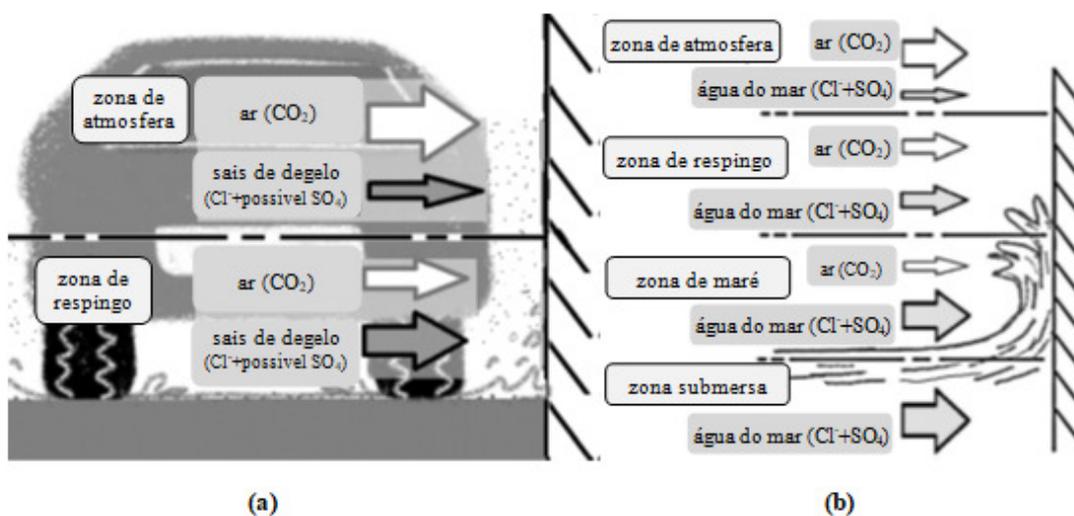


Figura 2.23 - Ambientes reais sujeitos à ação combinada dos cloretos e da carbonatação: a - estrutura rodoviária sujeita a sais de degelo e b - estrutura inserida em ambiente marinho (adaptada de (Backus, et al., 2014)).

Apesar das condições ideais para haver penetração de cloretos por difusão não coincidirem com as condições ideais para que ocorra a carbonatação (poros parcialmente saturados, ver Figura 2.13), a combinação destes mecanismos de degradação é uma realidade. Meira (2004) em seu estudo sobre o transporte de cloretos em ambiente real, por exemplo, identifica a existência conjunta da carbonatação e do transporte de cloretos, após 18 meses de exposição de diferentes tipos de betões em zona de atmosfera marinha.

Já (Costa & Appleton, 2001) relatam um exemplo real de consequências desta ação conjunta da carbonatação e dos íões cloretos, após uma inspeção a uma estrutura de betão com 25 anos de idade (na altura da inspeção), localizada na costa oeste de Portugal. A estrutura foi construída com um betão de baixa qualidade resultando, após inspeção e avaliação, em 50.000 m² de docas e 17.000 m² de cais que tiveram que ser reparados. Os autores afirmam que não só a penetração de cloretos mas também a carbonatação possuíram um papel significativo na deterioração das estruturas de betão expostas à zona de atmosfera marinha. Além disso, os autores afirmam que é na zona de atmosfera marinha, onde o teor de humidade no betão é mais baixo, que foi verificada a maior taxa de carbonatação e a menor taxa de penetração de cloretos. Neste contexto é possível inferir que existe uma sinergia entre carbonatação e penetração de cloretos e que, muito provavelmente, o teor de humidade é a principal interseção entre estes dois fenómenos. Contudo, permanece a dúvida: a presença da carbonatação reduziu a penetração de cloretos ou a presença dos cloretos acelerou o processo de carbonatação?

O ingresso de cloretos e o efeito da carbonatação, juntos, respondem por mais de 50% da deterioração de estruturas de betão (Backus, et al., 2012). Dado o impacto económico e social que está relacionado à durabilidade das estruturas de betão e a importância da ação combinada neste contexto, a combinação de mecanismos de deterioração tem tido maior atenção da comunidade científica, especialmente, a partir dos anos 2000 (Saeki, 2002; Jung, et al., 2007; Malheiro, et al., 2014; Holthuizen, 2016; Honglei, et al., 2018).

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 pode provocar uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada, seja pela redução do pH, que pode alterar o teor crítico de cloretos além de agir libertando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentar a quantidade de cloretos livres que pode penetrar para o interior do betão.

Sobre a influência da penetração de cloretos na carbonatação, acredita-se que esta penetração pode atuar diminuindo a profundidade de carbonatação no betão, devido ao preenchimento parcial dos poros, provocado pelos cloretos, e ao comportamento higroscópico deste sal que pode resultar na manutenção de um teor de humidade mais elevado do que o normal, dificultando o avanço da carbonatação.

Apesar dos estudos até agora desenvolvidos, ainda não há consenso sobre os resultados que esta sinergia, provocada pela ação simultânea de cloretos e da carbonatação, pode trazer para a durabilidade do betão.

2.4.1. Influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos

Matrizes de cimento sem adições

(Jung, et al., 2007) estudaram a influência da carbonatação na difusão de cloretos em betões através do ensaio cíclico de imersão e secagem que, neste caso, teve duração máxima de 56 semanas. Para moldagem dos provetes foram utilizados o cimento Portland comum (CPC) e o cimento Portland resistente aos sulfatos (CPRS), com relação a/l igual a 0,38 e 0,42. Cada ciclo era composto por uma semana de imersão, em solução contendo 5% de NaCl e mantida a 25°C, e mais uma semana de secagem, em ambiente controlado com 10% de CO₂. É interessante destacar que, durante o período de secagem, foi adotada uma temperatura média de 40°C e humidade relativa igual a 60%. Estes parâmetros, que diferem do usual, podem ter sido utilizados com o objetivo de garantir a secagem e proporcionar condições ideais de humidade para o desenvolvimento da frente de carbonatação. Entretanto, não é possível inferir, através dos dados facultados no artigo, se esta foi, ou não, uma boa solução, uma vez que a profundidade de carbonatação atingida não é informada. Terminado o período de ensaio, foram traçados perfis de cloretos que permitiram aos autores concluir que a penetração de Cl⁻ foi mais pronunciada quando combinada com a ação da carbonatação do que quando ocorreu de maneira isolada. De acordo com os autores, a libertação dos Cl⁻ que, antes da carbonatação, estavam quimicamente combinados, foi responsável por este fenómeno.

(Leivo, et al., 2011) dentro do projeto DURAIN, desenvolvido pelo Technical Research Centre of Finland (VTT) em parceria com a Universidade de Aalto, também estudaram a

influência da carbonatação sobre a difusão de cloretos em argamassa mas, ao contrário do exemplo anterior, utilizaram a combinação de ensaios: carbonatação seguida de difusão de cloretos por migração. Para tal, foram moldados provetes com cimento do tipo CEM II, relação a/l igual a 0,50 e teor de ar incorporado igual a 4,10%. Estes provetes foram submetidos a 90 dias de cura, 28 dias em água e 62 dias em câmara com humidade relativa igual a 65%. Em seguida, estiveram 157 dias em câmara de carbonatação ($\text{CO}_2 = 4\%$, $\text{HR} = 65\%$) e, terminado este período, foram submetidos à penetração de cloretos através do ensaio de migração.

Ensaio de referência, apenas migração, também foram realizados. Para as argamassas previamente carbonatadas foram obtidos valores de 8,10 mm de profundidade de carbonatação, 12,30 mm de penetração de cloretos e $37,60 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ de coeficiente de difusão de cloretos em estado não-estacionário. Já para as argamassas de referência os valores alcançados foram de 8,50 mm para penetração de cloretos e $24,80 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ para o coeficiente de difusão. Assim, os autores concluíram que há uma tendência clara para um aumento na profundidade de penetração de cloretos, alcançada através do ensaio de migração em argamassa, provocado pela carbonatação.

(Chengfang, et al., 2012) também utilizaram a combinação de ensaios no estudo da influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos: carbonatação seguida de ciclos de imersão e secagem. Foram moldados provetes de betão utilizando cimento do tipo CEM I e relação a/l igual 0,45. Após 90 dias de cura os provetes passaram por um processo de secagem de 48h e, em seguida, tiveram 5 das suas 6 faces seladas com parafina. Na sequência, os provetes foram submetidas à carbonatação acelerada ($\text{CO}_2 = 20\%$, $\text{HR} = 70\%$) durante períodos distintos: 0, 14 e 28 dias.

Após a carbonatação, as amostras foram submetidas a ciclos de imersão, em solução contendo 5% de NaCl, durante uma semana, e secagem, em ambiente de laboratório, por mais uma semana, perfazendo um período total de ensaio de 12 semanas (6 ciclos). Terminado o período de ensaio, os autores estudaram a microestrutura das amostras através da microscopia eletrónica de varredura (MEV), traçaram o perfil de cloretos livres e determinaram o coeficiente de difusão através da Equação 2.3, Figura 2.24.

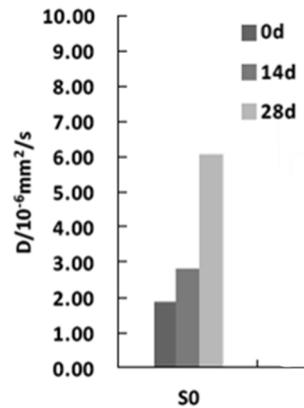


Figura 2.24 - Coeficiente de difusão de cloretos em função do período de carbonatação: 0, 14 e 28 dias (Chengfang, et al., 2012).

Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que quanto maior o período de carbonatação, maior também foi o coeficiente de difusão de cloretos. No entanto, o facto dos valores de profundidade de carbonatação atingidos não constarem no texto, provoca alguma inconsistência nos resultados. A diferença entre os períodos de carbonatação, bem como o período total, é relativamente curta, o que, provavelmente, conduziu a profundidades de carbonatação reduzidas e bastante semelhantes. Assim, considera-se importante recalcular os coeficientes de difusão apresentados.

Diferentemente das abordagens apresentadas anteriormente, (Wan, et al., 2013) optaram por estudar, através da cromatografia de iões, a ação da carbonatação sobre cloretos já existentes na matriz. Para isso moldaram cilindros com 10 e 50 mm de altura, em argamassa e pasta de cimento (CEM I), cuja solução dos poros continham 0,5 ou 1,0% de NaCl, em massa, na sua composição. Foram estudadas duas relações a/l, 0,50 e 0,70, e dois períodos de cura, 3 e 7 dias. Passado o período de cura, os provetes estiveram 2 dias em ambiente de secagem (50°C) e, e seguida, foram completamente carbonatados (CO₂ = 20%, HR = 70%). Deve-se deixar claro que, uma vez que os cloretos foram incorporados à mistura, não se estudou a interferência da carbonatação sobre a penetração de cloretos mas sim, a ação da carbonatação sobre os cloretos já existentes. Os autores afirmam que há uma influência significativa da carbonatação sobre o teor de cloretos dissolvidos na solução dos poros (Tabela 2.2). Com a carbonatação completa das amostras de argamassa e pasta de cimento, o teor de cloretos aumenta entre duas e doze vezes. Segundo os autores, o facto também é justificado pela liberação dos cloretos anteriormente combinados, provocada pela carbonatação.

Tabela 2.2 - Cloreto dissolvido na solução do poro (adaptada de (Wan, et al., 2013)).

Tipo de mistura	Cloreto dissolvido (mg/l)		
	3 dias	7 dias	7 dias (carbonatado)
M-0	130	106	1353
M-0.5	2459	1023	7332
M-1.0	6871	4262	12746
HCP1-0	485	444	1767
HCP1-0.5	4866	2294	9063
HCP1-1.0	9488	8894	24384
HCP2-0	292	233	983
HCP2-0.5	3140	1175	6436
HCP2-1.0	8372	3728	14901

*Na primeira coluna, 0, 0.5 e 1.0 representam 0, 0,5% e 1,0% de NaCl adicionados à mistura fresca.

Apesar dos resultados apresentados até agora mostrarem um consenso em torno da ideia de que a carbonatação influencia na penetração dos cloretos de modo a acelerá-la, há estudos, contemporâneos, cujas conclusões caminham no sentido oposto.

Para alguns destes estudos não há influência significativa da carbonatação sobre a penetração dos cloretos (Chindaprasirt, et al., 2008) e para outros, ainda, a carbonatação interfere de modo a diminuir a penetração destes íons nas matrizes cimentícias (Saeki, 2002; Backus, et al., 2012; Malheiro, et al., 2014).

(Chindaprasirt, et al., 2008) estudaram o efeito da carbonatação sobre a penetração de cloretos através da combinação de ensaios: carbonatação seguida de migração e carbonatação seguida de imersão. Para isso, moldaram provetes em argamassa utilizando cimento Portland comum e relação a/l igual a 0,50. Após o período de cura, 28 dias, os provetes estiveram em carbonatação acelerada durante 28 dias ($CO_2 = 5\%$, $T = 23^\circ C$, $HR = 50\%$). Terminado o período de carbonatação, os provetes foram submetidos aos ensaios de difusão de cloretos por imersão (3% NaCl) e por migração.

Analisando os resultados obtidos (Figura 2.25), os autores não verificaram influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos. Desta forma, constataram que, para a argamassa estudada, a resistência aos cloretos foi minimamente alterada quando o provete foi previamente carbonatado.

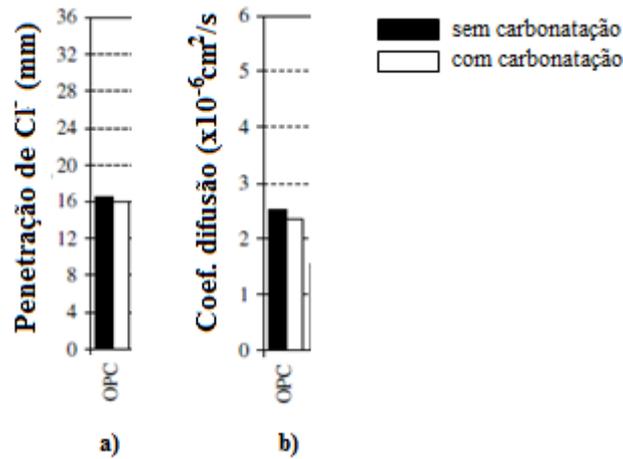


Figura 2.25 - a - resultados após 30 dias de imersão em 3% de NaCl e b - coeficiente de difusão de cloretos (adaptada de (Chindaprasirt, et al., 2008)).

Entretanto, o trabalho de (Chindaprasirt, et al., 2008) não indica a profundidade de carbonatação atingida pelas argamassas estudadas. Alguns estudos, como o de (Pauletti, 2004), apontam para profundidades de carbonatação de 0,30 mm para argamassas com relação a/l igual a 0,55, que estiveram 28 dias em câmara de carbonatação com uma concentração de CO₂ igual a 6%. Assim, pode-se levantar a questão: a resistência aos cloretos pode ter sido minimamente alterada no trabalho de (Chindaprasirt, et al., 2008) porque a profundidade de carbonatação atingida também pode ter sido mínima e, talvez, desprezível.

(Ihekwha, et al., 1996) utilizaram a combinação de ensaios, carbonatação seguida de imersão, para estudar a influência da carbonatação sobre a extração eletroquímica de cloretos (EEC). Para tal, foram moldados provetes em betão com a/l igual a 0,50 e cimento Portland comum. Estes provetes estiveram 6 meses em câmara de carbonatação e, em seguida, estiveram 18 meses imersos em solução saturada de NaCl. Passado este período, os investigadores traçaram o perfil de cloretos, fizeram a EEC e, a fim de verificar a eficiência do processo, traçaram novamente o perfil de cloretos após a EEC. Analisando os resultados chegaram a duas importantes conclusões: a migração de cloretos é retardada pela frente de carbonatação e a extração EEC em betões carbonatados não é tão eficiente quanto em betões não carbonatados por causa do aumento da resistividade e da diminuição da permeabilidade provocada pela carbonatação. Neste caso, apesar das condições de carbonatação não serem indicadas no trabalho (%CO₂, %HR e temperatura), sabe-se que a frente de carbonatação atingiu 30 mm de profundidade. Sendo também esta

a espessura de cobrimento indicada para o betão sob determinadas condições ambientais, pode-se dizer que a carbonatação no betão atingiu um valor bastante considerável dentro do estudo da ação combinada.

(Backus, et al., 2012), como outros autores já aqui mencionados, utilizaram ensaios cíclicos de imersão e secagem para avaliar o efeito conjunto do ataque de cloretos e da carbonatação em betões. Um ciclo completo abrange a imersão de provetes em solução contendo 2% de NaCl, durante um dia, seguida de secagem em câmara de carbonatação dias ($\text{CO}_2 = 5\%$, $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 20\%$) durante 13 dias, perfazendo um total de 9 meses de ensaio. Terminado o período de ensaio, foram traçados perfis de cloretos (Figura 2.26) que permitiram aos autores concluir que a combinação da carbonatação com o ingresso de cloretos pode agir reduzindo a penetração dos cloretos no betão. Os autores justificam que o bloqueio dos poros causado pela carbonatação pode estar na origem desta redução.

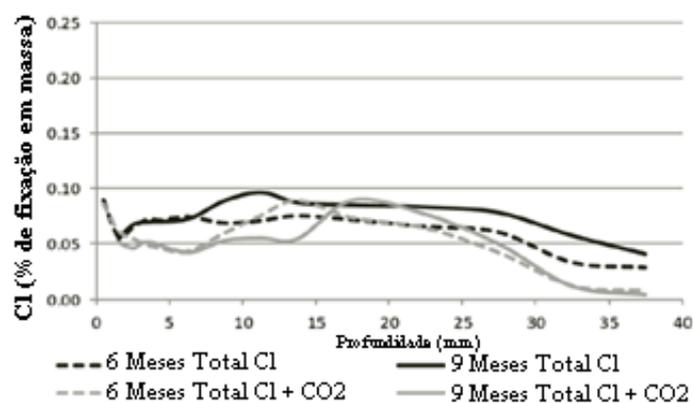


Figura 2.26 - Comparação entre o perfil de cloretos resultante da exposição única aos Cl⁻ e combinada entre Cl⁻ e CO₂ (adaptada de (Backus, et al., 2012)).

É interessante destacar que, assim como em (Jung, et al., 2007), durante o período de secagem, os autores adotaram uma temperatura média de 40°C e, no caso da humidade relativa, foram mais além, adotando o valor de 20% que é bastante inferior àquele adotado por (Jung, et al., 2007), 60%. Estes parâmetros, que diferem do usual, podem ter sido utilizados com o objetivo de garantir a secagem e proporcionar condições ideais de humidade para o desenvolvimento da frente de carbonatação. No entanto, é importante destacar que 20% HR é um valor muito abaixo do intervalo consensualmente apontado como ideal para o desenvolvimento da carbonatação. Este reduzido valor de humidade relativa no ambiente de secagem pode estar relacionado com os 5 mm, aproximadamente,

de carbonatação atingidos durante o ensaio e demonstrado através do perfil de pH traçado pelos autores.

Apesar da atenção que tem sido dada ao tema da combinação de mecanismos de degradação, mais especificamente à ação combinada da carbonatação e dos cloretos, pode-se dizer que a quantidade de pesquisas na área ainda é, relativamente, reduzida. A fim de alargar o panorama apresentado sobre o assunto, a Tabela 2.3 reúne os principais aspectos dos estudos apresentados acima e de outros estudos de interesse.

Os dados constantes nesta tabela tornam ainda mais evidente que, apesar dos estudos até agora desenvolvidos, ainda não há consenso sobre o tema. Além disso, a Tabela 2.3 mostra que a falta de normalização envolvendo os ciclos de imersão e secagem, além da própria combinação de mecanismos de degradação e os vários parâmetros envolvidos durante os ensaios como, por exemplo, temperatura, humidade relativa e concentração de NaCl na solução de imersão, contribuem para dificultar qualquer comparação coerente entre resultados.

Neste cenário, qualquer tipo de afirmação envolvendo a combinação da ação dos iões cloreto e da carbonatação deve ser tomada com bastante cautela, especificando o ambiente de ensaio e as características dos materiais utilizados, para que a idoneidade da investigação que, normalmente, é longa e morosa, possa ser salvaguardada no cenário científico.

Tabela 2.3 - Compilação de estudos sobre a ação combinada dos cloretos e da carbonatação (resultados para provetes sem adições).

Dados da publicação			Material		Ensaio				
Ano	Autores	Local*	Título	Tipo	m	Tipo	Condições	Tempo total	De que modo a carbonatação altera a penetração de Cl ⁻ ?
2017	Wang Y. et al.	CBM	Influence of combined carbonation and chloride ingress regimes on rate of ingress and redistribution of chlorides in concretes	Betão	0,55	COMBINAÇÃO: CO ₂ (1, 2, 3 meses) + Imersão em Cl ⁻ (1, 2 e 3 meses)	5%CO ₂ / 65% HR/ 20°C e 165 g/L NaCl	6 meses	AUMENTA - "... when carbonated concretes are exposed to chlorides, there is an increased penetration of chlorides much deeper into the concrete ..."
2016	Holthuisen P. F.	Dissertação mestrado	Chloride ingress of carbonated blast furnace slag cement mortars	Argamassa	0,50	COMBINAÇÃO: CO ₂ + Migração	3% CO ₂ / 70%HR /20°C	6 meses	DIMINUI - "... The chloride penetration resistance is strongly dependent on the carbonation duration and its corresponding carbonation depth ..."
2016	Jang J. G. et al.	Materials and Design	Resistance of coal bottom ash mortar against the coupled deterioration of carbonation and chloride penetration	Argamassa	0,50	CICLOS: Cl ⁻ (4 semanas)/ CO ₂ (4 semanas)	10% NaCl e 5% CO ₂ / 60%HR/ 20°C	24 semanas	AUMENTA - "... a combination of carbonation and chloride penetration accelerated the rate of chloride penetration into the mortar regardless of the mortar type ..."
2016	Zhang D. et al.	CBM	Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete	Betão	0,40	CICLOS: Cl ⁻ (3 dias)/ O ₂ (1 dia)/ CO ₂ (3 dias)	3,50% NaCl e 10% CO ₂ / 60% HR/ 25°C	50 semanas	DIMINUI "... It was found through one-year cyclic tests that total chloride content was actually reduced by more than 50% in concrete subjected to carbonation curing comparing o hydration reference."

2016	Ye H. et al.	Journal of CBM	Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation	Betão	0,45	CICLOS: Cl ⁻ (4 dias)/ O ₂ (2 dias)/ CO ₂ (2 ou 4 dias)	15% NaCl e 60C (O ₂) e 20% CO ₂ / 70%HR/ 20°C	100 dias	AUMENTA - "... Carbonation induces considerable chloride (both free and bound) redistribution in concrete, rendering chloride ions ingress from carbonated region towards un-carbonated region"
2014	Kuosa H. et al.	CCC	Effect of coupled deterioration by freeze-thaw, carbonation and chlorides on concrete service life	Argamassa	0,50	COMBINAÇÃO: CO ₂ + Migração	4% CO ₂ / 60% HR/ 20°C	157 dias	AUMENTA - "... the carbonated surface layer increases the chloride migration depth."
2013	Lee K.M. et al.	Journal of Materials	Effects of carbonation on chloride penetration in concrete	Betão	0,38/0,42	CICLOS: Cl ⁻ (1 semana)/CO ₂ (1 semana)	5% NaCl/ 25°C e 10% CO ₂ / 60% HR/ 40°C	56 semanas	AUMENTA - "... the chloride penetration is more pronounced when the carbonation process is combined with the chloride ingress."
2013	Wan X.M. et al.	Journal of Zhejiang University	Chloride content and pH value in the pore solution of concrete under carbonation	Argamassa Pasta	0,70/0,50	Moldou com Cl ⁻ e depois CO ₂ : "solução do poro"	0,5% e 1% NaCl na massa. 50°C (1 dia) e depois 20% CO ₂ / 70% HR	7 dias	AUMENTA - "... a considerable amount of bound chloride is freed into the pore solution by carbonation."
2012	Backus J. et al.	Conféncia	Chloride ingress and carbonation in Concrete exposed to cyclic wetting and drying	Argamassa	0,50	CICLOS: Cl ⁻ (1 dia)/CO ₂ (13 dias)	2% NaCl e 5% CO ₂ / 20% HR/ 40°C	36 semanas	REDUZ - "... the effect of carbonation on the PC mixes is not significant."
2012	Chengfang Y. et al.	Disaster Advances	Effect on carbonation on chloride diffusion in fly ash concrete	Betão	0,45	COMBINAÇÃO: CO ₂ (28 dias) + Ciclo Cl ⁻ (1 sem)/ O ₂ (1 sem)	20% CO ₂ / 70% HR/ 20°C e 5% NaCl/ secar ao ar	16 semanas	AUMENTA - "... After carbonation, chloride diffusivity coefficient increases in common and it will increase with the increasing of carbonation time."

2008	Chindaprasit P.	CBM	Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended Portland cement mortar	Argamassa	0,50	COMBINAÇÃO: CO ₂ (28 dias) + Imersão em Cl ⁻ (30 dias) CO ₂ (28 dias) + Migração	5% CO ₂ e 3% NaCl	60 dias	NÃO ALTERA - " ... for OPC mortar, the exposure to CO ₂ environment does not lower the chloride penetration resistance ... "
1996	Tumidajski P. J. and Chan G. W.	CCR	Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity	Betão	0,42	SIMULTÂNEO: CO ₂ + Cl ⁻ (solução)	4,95 g/L NaCl e 22,19 Na ₂ SO ₄ solução 25°C	60 meses	REDUZ - " ... sulphate and CO ₂ decrease the chloride penetration and diffusivity in the OPC. "
1996	Ihekwan M. et al.	CCR	Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete	Betão	0,60	CO ₂ seguida de Cl ⁻	solução saturada NaCl	24 meses	REDUZ - " ... chloride ion diffusion into hardened reinforced concrete is retarded by presence of a carbonation front. "
1996	Suryavanshi R.N.	CCR	Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements	Betão	0,45/ 0,75/ 0,60	CICLOS: Cl ⁻ (7 dias)/ CO ₂ (3 dias)	4% NaCl e ambiente de laboratório (considerando que carbonata)	700 dias	AUMENTA - " ... the solubility of Friedel's salt increases with the degree of carbonation of concrete. "

* CBM - Construction and Building Materials

CCR - Cement and Concrete Research

CCC - Cement and Concrete Composites

Matrizes de cimento contendo cinzas volantes

Conforme apresentado no item 2.3.3, vale lembrar que a penetração de cloretos, ao ocorrer de forma isolada, é positivamente afetada pela presença de CV. No entanto, muitas vezes a utilização de CV no betão pode desencadear mais facilmente um processo de carbonatação (ver item 2.3.2) que, como se sabe, juntamente com a penetração de cloretos, são os principais problemas de durabilidade relacionados com as estruturas de betão atuais.

Esta oposição no que diz respeito ao comportamento das CV frente a carbonatação e a penetração de cloretos, torna indispensável o estudo da ação combinada no contexto das adições pozolânicas. Assim, como no caso de matrizes sem adições pozolânicas, também aqui têm sido desenvolvidas novas investigações porém (Montemor, et al., 2002; Chindaprasirt, et al., 2008; Wang, et al., 2017), neste caso, parece haver algum consenso sobre o tema. (Chindaprasirt, et al., 2008) utilizaram cinzas de óleo de palma (CP), cinzas da casca de arroz (CA) e cinzas volantes (CV) em substituição, em massa, ao cimento, nas proporções de 20% e 40%. Após o desenvolvimento experimental os autores concluíram que a exposição ao dióxido de carbono diminui significativamente a resistência à penetração de cloretos em argamassas contendo pozolanas, ou seja, a carbonatação aumenta a penetração de cloretos. A Figura 2.27 mostra os resultados obtidos para as amostras submetidas a combinação dos ensaios de carbonatação acelerada e difusão de cloretos por migração.

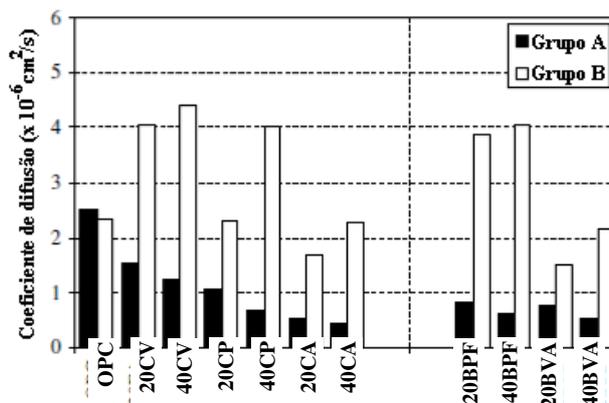


Figura 2.27 - Coeficientes de difusão de cloretos para argamassas obtidos através do ensaio de migração; sendo que Grupo A - apenas penetração de cloretos, Grupo B - carbonatação seguida de penetração de cloretos, BPV - CP+CV e BAV - CA+CV (adaptada de (Chindaprasirt, et al., 2008)).

De acordo com os autores, as argamassas sem pozolanas contêm alto teor de hidróxido de cálcio e, quando sujeitas ao dióxido de carbono, o efeito da carbonatação é reduzido. Já as argamassas com incorporação de pozolana apresentam uma redução no hidróxido de cálcio e no pH, então a exposição ao dióxido de carbono que reduz ainda mais estas variáveis e torna as argamassas mais suscetíveis ao ataque por cloretos.

(Leivo, et al., 2011), também utilizaram CV, 24%, e concluíram que, a penetração de cloretos no betão foi maior para as amostras carbonatadas antes do ensaio de migração do que para as amostras de referência (sem carbonatação prévia), ou seja, mais uma vez, a carbonatação aumentou a penetração de cloretos. Da mesma forma, (Chengfang, et al., 2012), afirmaram que o efeito adverso causado na resistência à penetração de cloretos por causa da carbonatação é mais significativa para betões com maior teor de CV. Os investigadores estudaram a substituição de cimento CV em teores de 0%, 10%, 20% e 30%. Os provetes foram submetidos à carbonatação acelerada por até 28 dias e, em seguida, submetidos aos ciclos de imersão/secagem, por 12 semanas, em solução contendo 5% de NaCl.

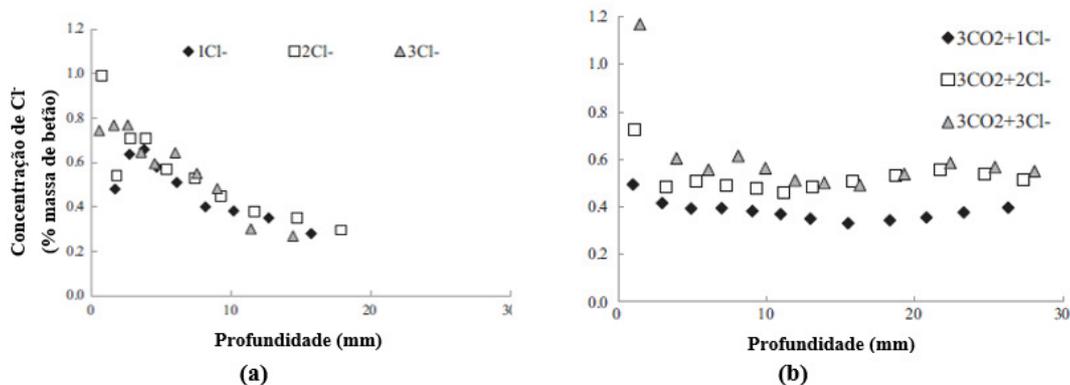


Figura 2.28 - Perfis de cloretos para provetes submetidos a três diferentes períodos de exposição aos cloretos (1, 2 e 3 meses): a- sem carbonatação prévia (referência) e b - após três meses de carbonatação (adaptada de (Wang, et al., 2017)).

Mais recentemente, (Wang, et al., 2017) estudaram a ação combinada em betões contendo CV e microsílica (MS). Para tal, utilizaram provetes com relação a/l igual a 0,55 e duas combinações de adição mineral em substituição ao cimento: 30% CV e 10% CV + 5%MS. Inicialmente, os provetes estiveram em câmara de carbonatação ($\text{CO}_2 = 5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 65\%$) durante três períodos distintos, um, dois e três meses, e, em seguida, foram submetidos à imersão em cloretos (165 g/l) pelos mesmos três períodos. Os perfis de

cloretos apresentados na Figura 2.28, mostram resultados de referência (provetes submetidos apenas à imersão em cloretos) e resultados para a combinação de ensaios, carbonatação seguida de imersão, para provetes de betão com 30% CV.

Na Figura 2.28 (a) é possível observar a ação benéfica das CV no que diz respeito à penetração de cloretos, independentemente do período de exposição, observa-se uma elevada concentração superficial que é rapidamente colmatada pela redução abrupta nos teores de cloreto ao longo da profundidade estudada. Em contrapartida, tal comportamento não é observado para a situação onde os betões são previamente carbonatados antes de serem submetidos à ação dos cloretos (Figura 2.28 (b)). Neste caso, observa-se uma elevação na concentração superficial, quando comparada à situação de referência, e valores de teor de cloretos elevados ao longo de toda a profundidade. Donde se pode concluir que, mais uma vez, a carbonatação aumenta a penetração de cloretos.

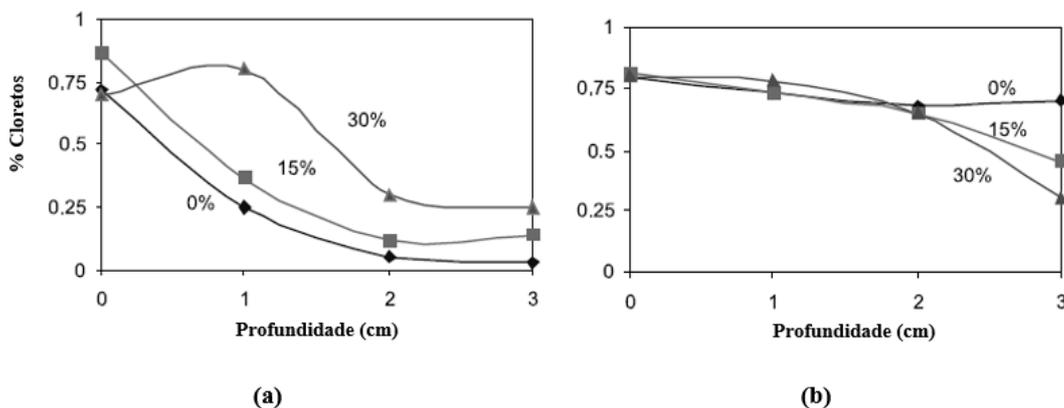


Figura 2.29 - Perfis de cloretos totais obtidos para argamassas com diferentes percentagens de adição de CV (0, 15 e 30%) durante 4 meses de ensaio: a - 5% CO₂, b - carbonatação natural (adaptada de (Montemor, et al., 2002)).

Já (Montemor, et al., 2002) estudaram o efeito da adição de CV no processo de corrosão em argamassas expostas, simultaneamente, aos cloretos e à carbonatação. Para tal, foram moldadas amostras com 0%, 15% e 30% de CV, em massa, para substituir o uso do cimento. Os autores utilizaram duas abordagens para exposição dos provetes. Na primeira, mantiveram os provetes numa câmara com parâmetros controlados ($T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 60\text{-}70\%$), onde foram expostos, simultaneamente, a 5% de CO₂ e 15% de NaCl em forma de spray. Na segunda, os provetes eram mantidos em ambiente de laboratório (carbonatação natural) e, semanalmente, expostos a 15% de NaCl em forma de spray. Os ensaios ocorreram durante 4 meses e foram monitorados através de medidas

eletroquímicas. Ao final do período de ensaios, perfis de cloretos também foram traçados, Figura 2.29.

Após análise dos resultados, os autores afirmam que o teor de cloretos, para diferentes profundidades, aumenta com o aumento da quantidade de CV quando as amostras foram expostas à carbonatação acelerada. Por outro lado, quando os provetes foram expostos a carbonatação natural, o teor de cloretos diminuiu na presença de CV.

É importante referir que as profundidades de carbonatação obtidas no cenário de "carbonatação natural", para o período de ensaio em causa (quatro meses), não são informadas pelos autores. No entanto, para o período de 10 meses, as profundidades foram as seguintes: 0% CV - 3 mm, 15% CV - 4 mm e 30% CV - 6 mm. Considerando que o período em causa é bastante inferior aos referidos 10 meses, é possível questionar se houve carbonatação significativa no cenário de "carbonatação natural".

Se, na Figura 2.29, considerássemos que a figura (b) representa o cenário de referência, sem carbonatação, seria possível concluir que, afinal, apesar de haver um teor de cloretos elevado na região superficial (região que varia com a quantidade de CV incorporadas), a carbonatação de provetes contendo CV diminuiu a penetração de cloretos no interior do betão. Apesar disso, neste caso, é preciso estar atento à quantidade de CV incorporadas uma vez que, o comportamento do perfil de cloretos obtido para provetes com 30% CV é bastante diferente dos demais, o que mostra a necessidade de estudar situações com incorporações de CV mais elevadas.

Nesta direção, porém ainda com baixas incorporações de CV (20%), (Jung, et al., 2007), ver 0, parecem estar isolados quando afirmam que, no contexto da ação combinada estudada, embora a utilização de CV pronuncie a concentração dos iões cloreto na superfície do betão, a quantidade de penetração de iões cloreto na região interior diminui com a utilização destas cinzas. Os autores não apontam justificativas para este comportamento e, além disso, como em outras investigações, não apresentam as profundidades de carbonatação alcançadas, o que dificulta uma revisão crítica sobre os resultados apresentados.

Do exposto acima observa-se uma ausência de resultados, no estudo da ação combinada da carbonatação e da penetração de cloretos, envolvendo quantidades de CV incorporadas

ao betão, por meio de substituição, acima de 30%. Esta lacuna deve ser preenchida uma vez que, em estruturas reais, este grau de substituição pode ser utilizado e, no caso da ação exclusiva dos cloretos sobre o betão, já há literatura consistente (ver item 2.3.3).

2.4.2. Influência da presença de cloretos sobre o desenvolvimento da carbonatação

Sobre a influência da penetração de cloretos no desenvolvimento da carbonatação, as pesquisas existentes são ainda escassas. De acordo com (Basheer, et al., 2001), 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. Sendo o ataque por cloretos mais rápido do que a carbonatação, além de se processar de maneira mais profunda, o pouco conhecimento sobre a ação combinada em causa foca-se no sentido contrário, ou seja, na interferência da carbonatação sobre a penetração de cloretos.

As pesquisas que abordam o assunto, mesmo que de forma secundária, defendem que a ação combinada entre a carbonatação e os iões cloretos provoca uma redução na profundidade de carbonatação (Leivo, et al., 2011; Malheiro, et al., 2014; Wang, et al., 2017). O enchimento parcial dos poros com cloretos e o comportamento higroscópico do sal no betão, que resulta em um teor de humidade mais elevado que o normal, são apontados como causas para a redução da profundidade de carbonatação.

A fim de investigar a ação dos cloretos sobre a carbonatação, (Leivo, et al., 2011) utilizaram amostras de betão moldados com cimentos do tipo I e II, relação a/1 igual a 0,50 e 2% de ar incorporado. Também estudaram amostras com substituição do cimento por 24% de CV ou 50% de escória de alto-forno. Para tal, combinaram os seguintes ensaios: difusão por migração seguida de carbonatação ($CO_2 = 4\%$, $HR = 60\%$), de acordo com a Figura 2.30.

Segundo os autores, o efeito dos cloretos resultou em uma carbonatação genericamente mais baixa do que aquela obtida em amostras sem cloretos. A carbonatação em ambiente com cloretos representou entre 3% e 80% da carbonatação sem cloretos, sendo as amostras sem adição mineral e com cimento do tipo I as mais afetadas.

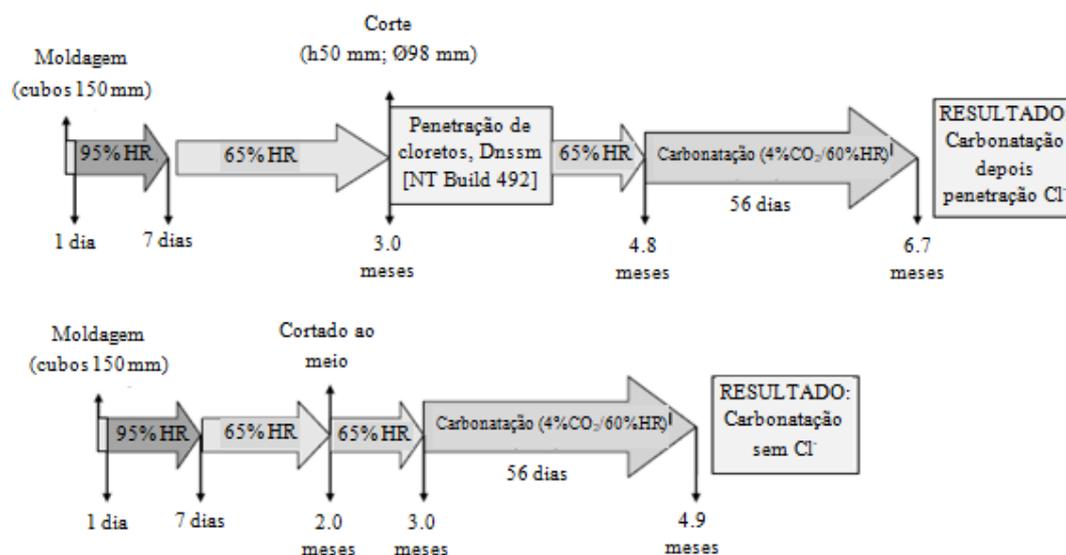


Figura 2.30 - Procedimento de ensaio (adaptada de (Leivo, et al., 2011)).

Apesar dos resultados expressivos obtidos por (Leivo, et al., 2011), observa-se, de acordo com a Figura 2.30, que as leituras de profundidade de carbonatação foram feitas em idades diferentes quando se compara a situação combinada, 6,70 meses, com a situação de referência, 4,90 meses. Esta diferença de 1,80 meses pode influenciar, mesmo que de maneira secundária, na avaliação do resultado final.

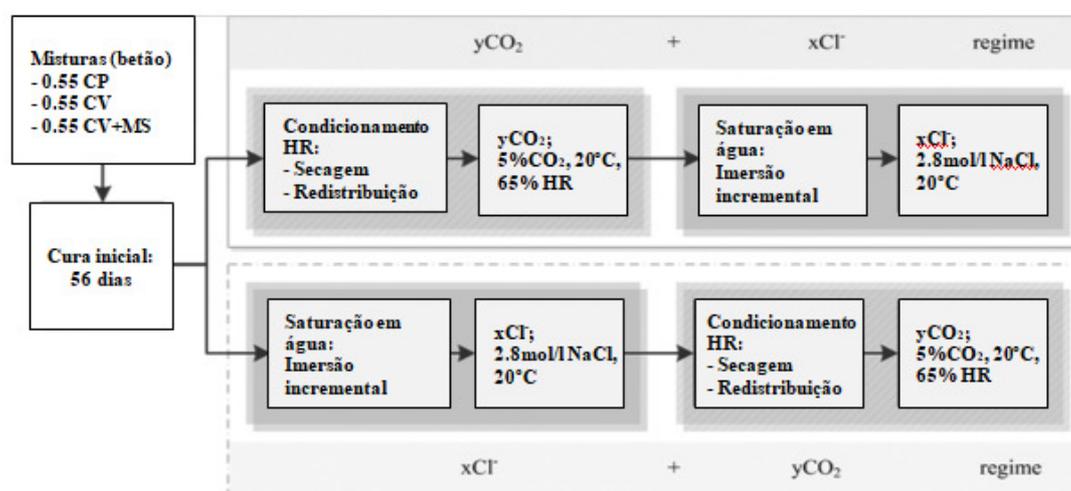


Figura 2.31 - Procedimento de ensaio; sendo que CP - cimento Portland, CV - cinza volante e MS - microssilica (adaptada de (Wang, et al., 2017)).

Mais recentemente, (Wang, et al., 2017) estudaram o efeito combinado dos cloretos e da carbonatação nas duas direções, ou seja, o efeito da carbonatação sobre a penetração de cloretos e o efeito dos cloretos sobre a carbonatação, de acordo com a Figura 2.31.

Os resultados obtidos por (Wang, et al., 2017) apontam para uma redução na profundidade de carbonatação que pode ser verificada na Figura 2.32 através da redução do consumo de hidróxido (OH^-) no interior da amostra estudada, após três meses de exposição aos cloretos, independentemente do período de exposição ao CO_2 . Os resultados para as misturas com CV também apontam nesta direção.

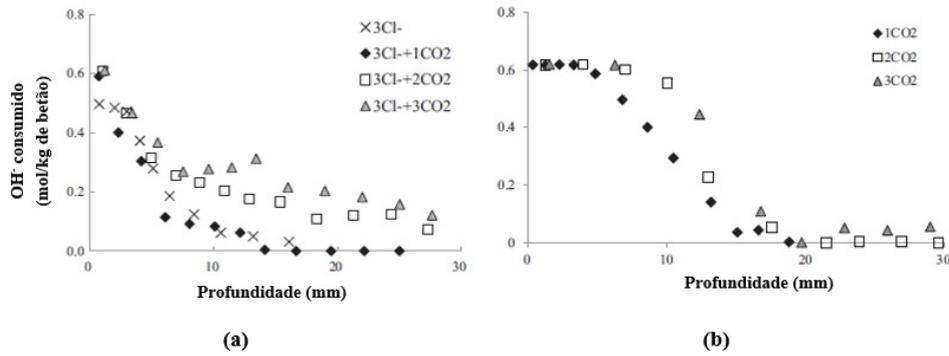


Figura 2.32 - Consumo de OH^- para provetes submetidos a três diferentes períodos de carbonatação acelerada (1, 2 e 3 meses): a - provetes previamente atacados por cloretos durante três meses e b - provetes não submetidos ao ataque por cloretos, referência (adaptada de (Wang, et al., 2017)).

Capítulo 3

MATERIAIS UTILIZADOS: DESCRIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo apresenta os materiais utilizados no desenvolvimento laboratorial da investigação e os procedimentos utilizados para caracterizá-los. A grande maioria dos ensaios foi realizada no Laboratório Professor Júlio Barreiros Martins do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, situado no Campus de Azurém, em Guimarães. A caracterização dos materiais foi realizada através de ensaios normalizados, que serão simplesmente referenciados no decorrer do capítulo, e através de procedimentos não normalizados que serão comentados sempre que mencionados pela primeira vez.

Por se considerar proveitoso conhecer os materiais como um todo antes de conhecer a metodologia de trabalho propriamente dita, o Capítulo 3 também apresenta os resultados obtidos para a caracterização dos materiais utilizados. Assim, na sequência, são apresentadas a caracterização dos insumos utilizados para a moldagem dos provetes: ligantes, agregados, superplastificante e água; em seguida disserta-se sobre a moldagem e a preparação dos provetes de argamassa, pasta de cimento e betão; por fim, apresenta-se a caracterização das argamassas e betões estudados

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS INSUMOS

3.1.1. Ligantes

Foram utilizados dois tipos de ligante, o cimento Portland tipo I classe 42,5R e as cinzas volantes (CV), classificadas como adições minerais do tipo II classe F, de acordo com (NP-EN206-1, 2007; ASTM-C618, 2015). O cimento utilizado é de uso corrente em Portugal e trata-se de um cimento sem adições, facto que auxiliará na fase de análise dos resultados. Este cimento foi gentilmente cedido pela SECIL, Companhia Geral de Cal e Cimento S.A., em sacos de 40 kg, proveniente da sua fábrica Maceira-Liz, em Leiria.

Já as CV foram escolhidas por haver atualmente, no país, um considerável número de estruturas de betão armado que possuem CV em sua composição. Este facto está relacionado com a grande utilização de CV no país que ocorreu, principalmente, a partir dos anos 1990, passando uma grande parte dos betões estruturais a ser produzidos com incorporação de CV. As CV utilizadas foram gentilmente cedidas pelo Departamento de Carvão e Cinzas da PEGOP Energia Eléctrica, S.A. e foram fornecidas em uma única remessa.

As características gerais destes ligantes podem ser vistas nas Tabelas 3.1 - 3.3.

Tabela 3.1 - Características físicas do cimento Portland, CP, (CEM I 42,5R) e da cinza volante, CV, utilizadas.

Ensaio	Norma/ Especificação	Valores	
		CP	CV
Peso específico (g/cm³)	LNEC E-64 (1979)	3,14	2,40
Resíduo de peneiração (%)	45µm	3,81	-
	32µm	8,33	-
Superfície específica de Blaine (cm²/g)	NP EN 196-4 (2011)	4165	3848
Água da pasta normal (%)	NP EN 196-3 (2017)	28,30	-
Tempo de presa (min)	Início	180	-
	Fim	249	-
Expansibilidade (mm)		1,06	-

A Tabela 3.1 apresenta as características físicas do cimento e das CV. As características químicas destes materiais são apresentadas na Tabela 3.2 e foram determinadas com base

na (NP-EN196-2, 2006). Já as características mecânicas do cimento Portland são apresentadas na Tabela 3.3

Tabela 3.2 - Composição química do cimento Portland, CP, (CEM I 42,5R) e das cinzas volantes, CV, utilizadas.

Descrição	Fórmula	Quantidade (%)	
		CP	CV
Óxido de silício	SiO ₂	20,33	55,10
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,59	26,60
Óxido de ferro	FeO ₃	3,06	5,70
Óxido de cálcio	CaO	62,30	2,58
Óxido de magnésio	MgO	2,12	1,30
Sulfatos	SO ₃	3,10	-
Óxido de potássio	K ₂ O	0,76	1,41
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,19	0,26
Óxido de titânio	TiO ₂	-	1,33
Óxido de fósforo	P ₂ O ₅	-	0,73
Cloretos	Cl ⁻	0,07	-
Resíduo insolúvel	-	1,21	-
Perda ao fogo	-	1,78	3,00

Tabela 3.3 - Características mecânicas do cimento Portland utilizado, CEM I 42,5R.

Ensaio	Norma/ Especificação	2	7	28
		dias	dias	dias
Resistência à flexão (MPa)	NP EN 12390-3 (2011)	5,90	7,90	9,20
Resistência à compressão (MPa)	NP EN 12390-5 (2009)	31,70	47,30	57,60

Além das características apresentadas acima para o cimento Portland e para as CV, a análise granulométrica por difração de raios laser também foi realizada. Este ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção da Universidade do Porto com recurso ao equipamento de laser CILAS 920, por meio líquido.

As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam os resultados desta análise para o cimento Portland e para as CV, respetivamente, e a Figura 3.1 apresenta as curvas granulométricas de ambas.

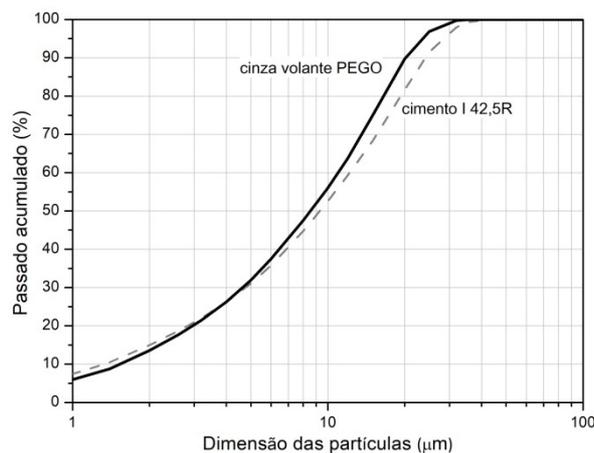


Figura 3.1 - Curva granulométrica das cinzas volantes e do cimento Portland (CEM I 42,5R) utilizados.

Tabela 3.4 - Análise granulométrica por laser do cimento Portland utilizado, CEM I 42,5R.

Diâmetro (µm)	Valor cumulativo (%)	Concentração	Diâmetro (µm)	Valor cumulativo (%)	Concentração
0,30	1,40	0,84	20,00	81,63	11,22
0,50	3,51	1,00	25,00	91,52	10,76
0,70	5,14	1,18	32,00	97,99	6,36
1,00	7,44	1,56	36,00	99,37	2,84
1,40	10,49	2,20	45,00	100,00	0,69
2,00	14,94	3,03	56,00	100,00	0,00
2,60	18,69	3,47	63,00	100,00	0,00
3,20	22,04	3,92	90,00	100,00	0,00
4,00	26,18	4,49	112,00	100,00	0,00
5,00	31,06	5,31	140,00	100,00	0,00
6,00	35,77	6,28	180,00	100,00	0,00
8,00	44,70	7,53	224,00	100,00	0,00
10,00	52,56	8,54	280,00	100,00	0,00
12,00	59,36	9,06	315,00	100,00	0,00
15,00	68,32	9,74	400,00	100,00	0,00
Diâmetro para 10% de acumulados (µm)					1,33
Diâmetro para 50% de acumulados (µm)					9,30
Diâmetro para 90% de acumulados (µm)					24,16

Tabela 3.5 - Análise granulométrica por laser das cinzas volantes utilizadas.

Diâmetro (µm)	Valor cumulativo (%)	Concentração	Diâmetro (µm)	Valor cumulativo (%)	Concentração
0,30	0,95	0,57	20,00	89,69	12,46
0,50	2,57	0,77	25,00	96,84	7,79
0,70	3,91	0,97	32,00	99,76	2,87
1,00	5,94	1,38	36,00	100,00	0,50
1,40	8,77	2,04	45,00	100,00	0,00
2,00	13,57	3,27	56,00	100,00	0,00
2,60	17,69	3,82	63,00	100,00	0,00
3,20	21,45	4,41	90,00	100,00	0,00
4,00	26,22	5,19	112,00	100,00	0,00
5,00	31,98	6,28	140,00	100,00	0,00
6,00	37,49	7,35	180,00	100,00	0,00
8,00	47,47	8,44	224,00	100,00	0,00
10,00	55,99	9,29	280,00	100,00	0,00
12,00	63,84	10,47	315,00	100,00	0,00
15,00	74,96	12,12	400,00	100,00	0,00
Diâmetro para 10% de acumulados (µm)					1,53
Diâmetro para 50% de acumulados (µm)					8,55
Diâmetro para 90% de acumulados (µm)					20,19

No caso das CV, com objetivo de avaliar a qualidade das mesmas dada a sua variabilidade, optou-se por realizar também uma MEV para observar a sua morfologia (Figura 3.2). Este ensaio foi realizado no Instituto Politécnico de Viana do Castelo, com um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU1510.

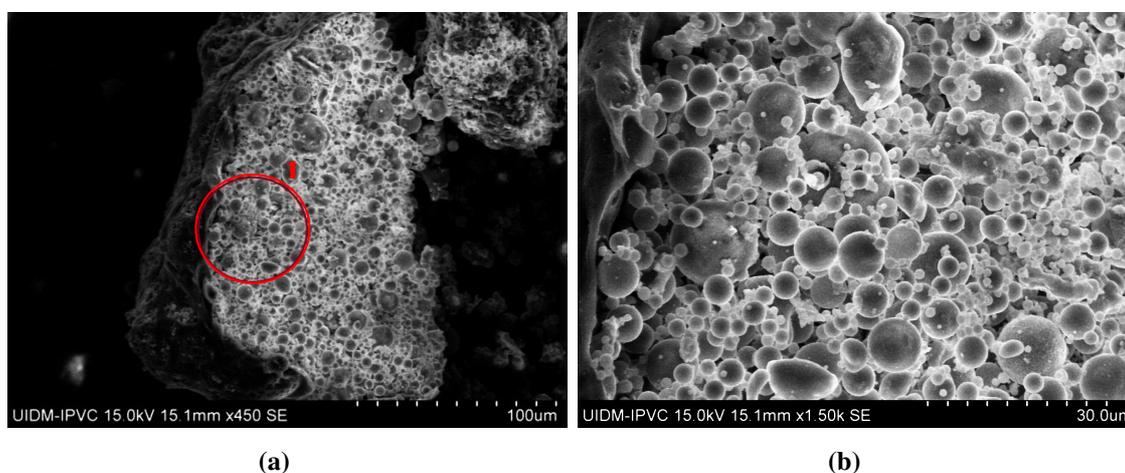


Figura 3.2 - imagem MEV da cinza volante utilizada: a - 100µm (x300) e b - região 1 aumentada - 30µm (x1500) (Reis, et al., 2015).

A Figura 3.2 mostra que estas CV são compostas principalmente por cenosferas, encontrando-se uma pequena percentagem aprisionada em aglomerados de carbono, como verificado por (Reis, et al., 2015) através da Espectrometria de raios-X por Dispersão de Energia ou EDS (Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy - conforme a sigla em inglês). A análise por EDS permite a identificação da composição da amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (Cruz, et al., 2006).

3.1.2. Agregados

Areia britada proveniente das Minas de Barqueiros, situada 35 km a norte da cidade do Porto, e dois tipos de brita granítica provenientes de pedreiras do Distrito de Braga constituem os agregados utilizados durante a pesquisa para a produção de pastas, argamassas e betões. O aspeto geral destes agregados pode ser visto na Figura 3.3.

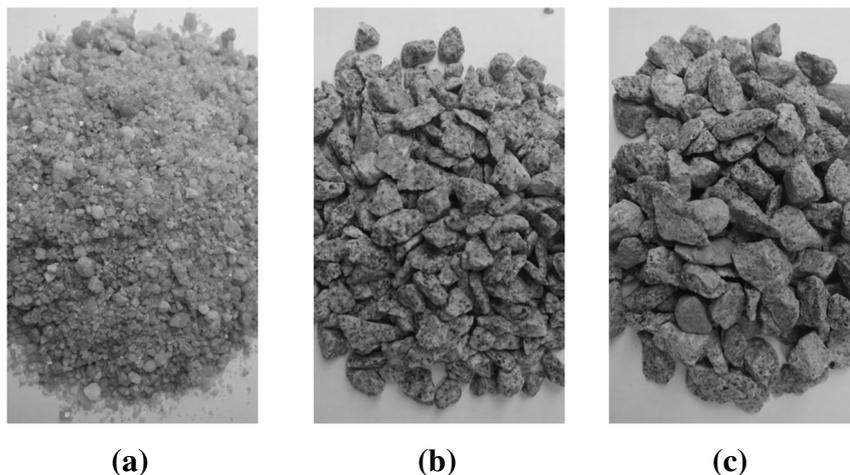


Figura 3.3 - Aspeto geral dos agregados utilizados: a - areia 0/4, b - brita 4/8 e c - brita 6/12.

As principais características dos agregados utilizados podem ser vistas nas tabelas a seguir.

A Tabela 3.6 apresenta as características gerais dos agregados.

As Tabelas 3.7 - 3.9 apresentam os resultados da análise granulométrica (NP-EN933-1, 2014) para a areia e para as britas utilizadas.

Tabela 3.6 - Características gerais dos agregados utilizados.

Ensaio	Norma/Especificação	Areia	Brita 1	Brita 2
Massa volúmica (kg/m³)	NP EN 1097-6 (2016)	2600	2580	2610
Absorção de água (%)		0,88	1,20	0,90
Dimensão das partículas	NP EN 933-1 (2014)	0/4	4/8	6/12
Baridade (kg/m³)	NP EN 1097-3 (2002)	1520	-	-
Volume de vazios (%)		41,66	-	-

Já a Figura 3.4 reúne as curvas granulométricas destes agregados.

Tabela 3.7 - Análise granulométrica da areia (0/4) utilizada.

Abertura malha (mm)	Massa (g)	Retido (%)	Passado acumulado (%)
16	0,000	0,00	100,00
12,7	0,000	0,00	100,00
8	0,780	0,10	100,00
6,35	2,750	0,40	99,00
4	39,570	6,30	93,00
2	164,350	26,20	67,00
1	251,420	40,00	27,00
0,5	127,090	20,20	7,00
0,25	29,060	4,60	2,00
0,125	7,790	1,20	1,00
0,063	1,680	0,30	1,00
Módulo de finura		2,96	
Máxima dimensão (mm)		4	

Tabela 3.8 - Análise granulométrica da brita 4/8.

Abertura malha (mm)	Massa (g)	Retido (%)	Passado acumulado (%)
16	0,000	0,00	100,00
12,7	0,000	0,00	100,00
8	0,202	16,00	84,00
6,35	0,352	29,00	55,00
4	0,632	51,00	3,00
2	0,021	2,00	2,00
1	0,005	0,00	1,00
0,5	0,003	0,00	1,00
0,25	0,003	0,00	1,00
0,125	0,003	0,00	0,00
0,063	0,000	0,00	0,40
Módulo de finura		6,07	
Máxima dimensão (mm)		12,70	

Tabela 3.9 - Análise granulométrica da brita 6/12.

Abertura malha (mm)	Massa (g)	Retido (%)	Passado acumulado (%)
16	0,000	0,00	100,00
12,7	0,122	7,00	93,00
8	1,485	90,00	2,00
6,35	0,024	2,00	1,00
4	0,005	0,00	1,00
2	0,000	0,00	1,00
1	0,000	0,00	1,00
0,5	0,000	0,00	1,00
0,25	0,000	0,00	1,00
0,125	0,001	0,00	0,00
0,063	0,000	0,00	0,40
Módulo de finura		6,94	
Máxima dimensão (mm)		12,70	

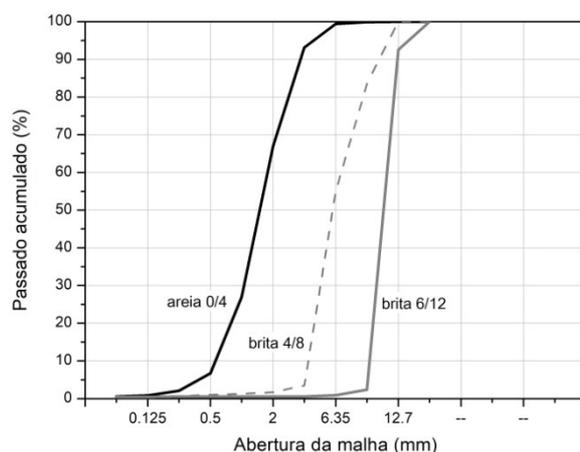


Figura 3.4 - Curva granulométrica dos agregados utilizados.

3.1.3. Superplastificante

O superplastificante comercial utilizado neste estudo foi o Glenium SKY 617[®] que possui como base uma cadeia de etér policarboxílico modificado. Uma vez que este superplastificante é uma suspensão de partículas sólidas em água, foi necessário medir a quantidade de sólidos e água na suspensão, já que é necessário conhecer a quantidade de água para considerá-la como parte da água na relação água/ligante. Com este objetivo, uma amostra de Glenium SKY 617[®] foi pesada e depois colocada na estufa a 110 °C. A massa desta amostra foi sendo medida, periodicamente, até que nenhuma alteração fosse registada. Após 48 horas, a massa da amostra tornou-se constante e o teor de sólidos foi

identificado como 18%. As demais características foram fornecidas pelo fabricante e constam na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Principais características do superplastificante Glenium SKY 617®.

Função principal	Superplastificante/ Forte redutor de água
Marcação CE	T11.1 e T11.2 (NP-EN934-2, 2009)
Aspecto	Líquido castanho
Densidade relativa (20°C)	1,05 ±0,02 g/cm ³
pH	7,30 ±1,50
Teor de íões cloreto	< 0,1%

3.1.4. Água

Sobre a água utilizada para a amassadura e para a execução dos demais serviços, pode-se dizer que foi proveniente da rede pública de abastecimento de água de Guimarães e que possui um teor de cloretos bastante reduzido, inferior a 10 mg/l (VIMAGUA, 2017), o que é irrelevante para o estudo em causa.

3.2. MOLDAGEM E PREPARAÇÃO DOS PROVETES

Durante a pesquisa foram utilizados provetes em argamassa, em betão e em pasta de cimento. Os provetes em argamassa foram utilizados com o objetivo principal de acelerar a penetração dos agentes agressores devido à sua elevada porosidade quando comparada ao betão. Os provetes em pasta de cimento foram utilizados para realização de ensaios microestruturais uma vez que, devido à ausência de agregados, os resultados finais trazem menos interferência. Já os provetes em betão foram utilizados no sentido de replicar, da maneira mais próxima possível, o material aplicado nas estruturas reais de betão. A moldagem e a preparação destes provetes para os diversos ensaios realizados estão descritas nas alíneas a seguir.

3.2.1. Argamassa

A nomenclatura utilizada para distinguir as várias argamassas estudadas está relacionada com a percentagem de CV existente na mistura e com a relação água/ligante (a/l) de cada

uma delas. Esta nomenclatura será utilizada durante todo o trabalho e pode ser vista, ao pormenor, na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Nomenclatura das argamassas estudadas.

Identificação	% CV	a/l
A-CV0-0,52	0	0,52
A-CV0-0,54	0	0,54
A-CV20-0,51	20	0,51
A-CV40-0,50	40	0,50
A-CV40-0,56	40	0,56
A-CV60-0,69	60	0,69

Com o objetivo de garantir a uniformidade da trabalhabilidade da mistura, tanto as argamassas com CV quanto as sem CV foram preparadas de maneira a fixar a consistência em valores próximos aos 180 mm, medidos de acordo com EN 1015-3 (2004). Para alcançar o espalhamento pretendido, a amassadura foi iniciada com um valor arbitrário de água, onde seguidamente realizou-se um processo iterativo de acrescentar 0,20 l de água até que fosse alcançado o espalhamento pretendido. Assim, a relação a/l esteve sempre muito próxima dos valores indicados na Tabela 3.12 para cada tipo de argamassa.

Tabela 3.12 - Composição das argamassas estudadas.

Nome	Ligante: areia: água (massa)
A-CV0-0,52	1:3:0,52
A-CV0-0,54	1:3:0,54
A-CV20-0,51	1:3:0,51
A-CV40-0,50	1:3:0,50
A-CV40-0,56	1:3:0,56
A-CV60-0,69	1:3:0,69

A fim de otimizar o espaço dentro da câmara de carbonatação, utilizada durante um período prolongado, e facilitar o manuseio das peças em laboratório, optou-se por utilizar provetes cúbicos com 50x50x50 mm³. Estes provetes foram destinados à utilização em ensaios cíclicos de imersão e secagem, IS, e também em ensaios de difusão de cloretos por imersão, IM (estes ensaios serão apresentados no Capítulo 4). Tendo em vista os ensaios utilizados, também se considerou que a penetração dos agentes agressores aos

quais os cubos seriam submetidos, não ultrapassaria o tamanho da aresta do cubo tornando, assim, o seu uso viável.

Além dos provetes cúbicos também foram moldados provetes cilíndricos destinados ao ensaio de difusão de cloretos por migração em regime não estacionário, MG, e ao ensaio de carbonatação acelerada, CB (estes ensaios serão apresentados do Capítulo 4). Aqui, por se tratar de argamassa, optou-se por moldar provetes no tamanho requerido para ensaio de MG, Ø100x50 mm, para facilitar o processo de compactação e, assim, garantir a homogeneidade do provete uma vez que, em experiências anteriores, com provetes de Ø100x200 mm a serem posteriormente cortados em provetes menores, a homogeneidade da mistura não se mostrou satisfatória. Neste caso, foram utilizados tubos em PVC e fita-cola para a fabricação de moldes específicos.

Para a preparação da argamassa, uma vez que seria feita em várias etapas por causa da reduzida capacidade da misturadora, 5,00 l, e da grande quantidade de provetes, 339 unidades, optou-se por uniformizar o procedimento de mistura. Este procedimento teve como base a experiência laboratorial adquirida ao longo do processo de pesquisa. Assim, o trabalho foi realizado da seguinte forma:

- juntar o ligante e a areia no recipiente;
- adicionar cerca de 1/3 da água e ligar a misturadora durante 1 minuto;
- adicionar mais água (aproximadamente 1/3) e ligar a misturadora por 30 segundos;
- adicionar a água restante e fazer misturar mais 30 segundos.

Durante todos os passos acima a espátula foi utilizada para ajudar na mistura e garantir que todos os materiais ficaram corretamente associados.

Preparada a argamassa, estas foram colocadas em seus respectivos moldes de modo a garantir o seu total enchimento. Para tal, a colocação foi feita em duas camadas, tendo o cuidado de minimizar o volume de vazios através de picagem com a espátula após cada camada. Em seguida, a fim de dificultar a evaporação da água da mistura, os moldes foram cobertos com película plástica e colocados em câmara húmida ($T = 18 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 93 \pm 2\%$) durante 24 horas. Passado este período, os provetes foram desmoldados, identificados e submetidos à cura em água ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Para os provetes com CV o período de cura foi sempre de 90 dias para que as reações pozolânicas pudessem se desenvolver. No caso dos provetes sem CV, a fim de facilitar a comparação entre resultados, optou-se por utilizar, assim como no caso dos provetes com CV, 90 dias de cura. Contudo, com o objetivo de avaliar a influência do período de cura no contexto da ação combinada, parte dos provetes A-CV0-0,52 foram submetidos a 28 dias de cura.

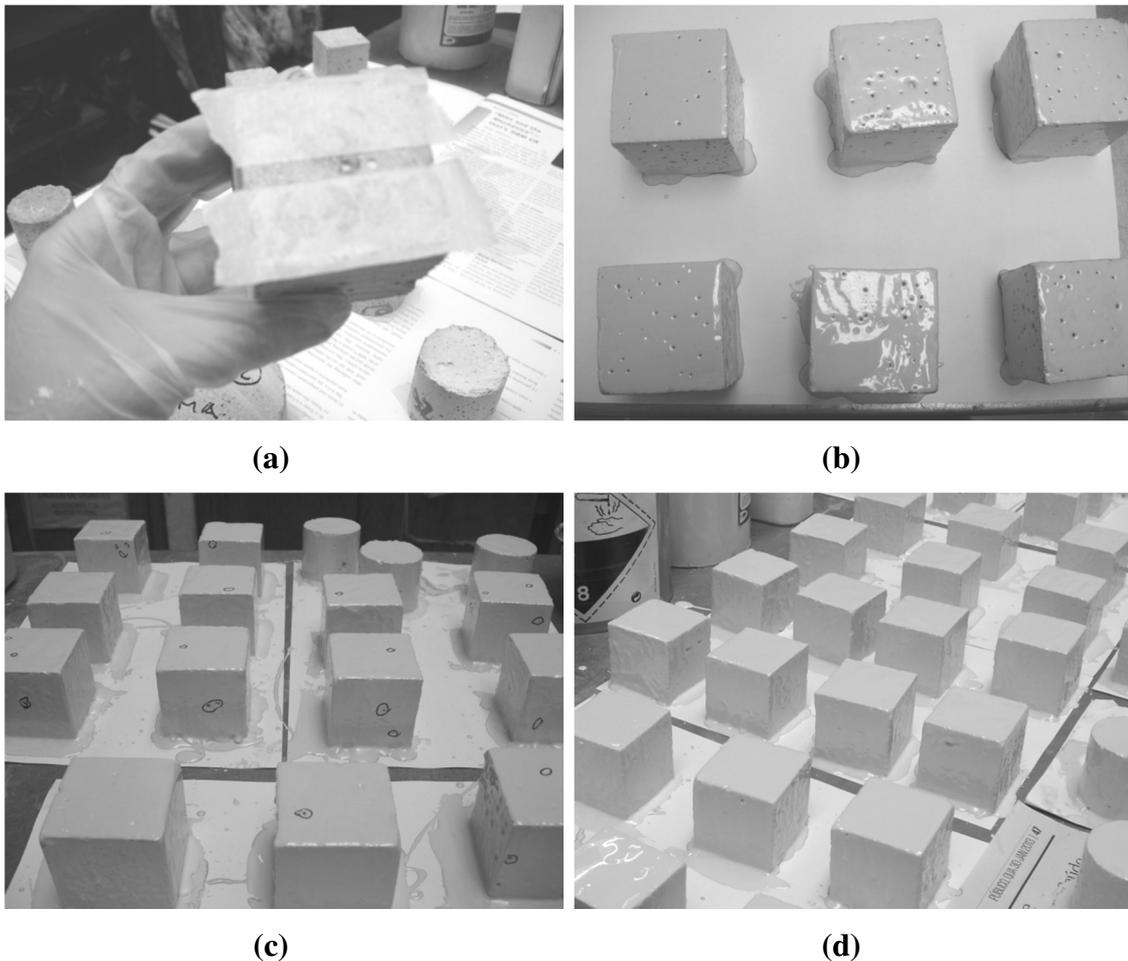


Figura 3.5 - Processo de pintura dos provetes: a - proteção de uma das faces do provete, b - camada fina de epóxi, c - identificação dos poros não cobertos após segunda camada de epóxi e d - terceira camada de epóxi.

Terminado o período de cura, todas as faces de cada provete foram isoladas, exceto aquela através da qual pretendia-se que houvesse a penetração dos agentes agressores. No caso dos provetes destinados à utilização durante os ciclos IS e o ensaio de IM, o isolamento foi executado com pintura bi-componente de base epóxi, ICOSIT K 101, gentilmente cedido pela SIKA Portugal SA. A pintura com epóxi obedeceu aos seguintes passos:

- afim de remover o excesso de água das superfícies e facilitar a aplicação do epóxi, antes da pintura, os provetes foram colocados em estufa, $40 \pm 2^\circ\text{C}$, por 24 horas;
- o processo de pintura necessita de 3 dias (Figura 3.5): no primeiro dia a pintura funcionou como um *primer*, sendo aplicada uma camada fina de epóxi; no segundo dia os poros foram efetivamente cobertos; no terceiro dia os poros que ainda não estavam cobertos, porque duas camadas de epóxi não tinham sido suficientes (isso normalmente acontece em provetes com relação a/l mais elevadas), foram identificados e o epóxi foi novamente aplicado mas, desta vez, incidindo diretamente sobre estes poros.

Concluído o processo de pintura, os provetes estiveram a secar durante mais 4 dias em ambiente de laboratório ($T= 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $HR= 70 \pm 2\%$) para, em seguida, serem ensaiados.

No caso dos provetes destinados ao ensaio de MG e/ou CB, o isolamento foi executado com parafina. A escolha da parafina dá-se por ser um material de baixo custo, ao contrário do epóxi, fácil aplicação e, principalmente, por ser um material de maior facilidade para remoção do substrato, o que é essencial para a combinação destes dois ensaios.

Para que todos os provetes ensaiados tivessem o mesmo tratamento, o processo de aplicação da parafina iniciou-se com a colocação dos provetes em estufa, $40 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 24 horas. Finalizada esta fase, a aplicação da parafina necessitou de apenas alguns minutos para ser concluída. Após a aplicação da parafina com o auxílio de um pincel, foi preciso apenas esperar o seu tempo de secagem.



(a)



(b)

Figura 3.6 - Processo de pintura dos provetes: a - provetes com apenas uma camada de parafina aplicada e b - provete pronto para ensaio.

De maneira geral, uma única camada de parafina não foi suficiente para garantir a proteção necessária pois, sendo o betão um material poroso, os poros maiores ficaram sempre descobertos (Figura 3.6 (a)). O número de camadas de parafina variou com a porosidade do betão, sendo os mais porosos os que precisaram do maior número de camadas, nos casos mais difíceis, quatro. O provete pronto pode ser visto na Figura 3.6 (b).

3.2.2. Pasta de cimento

Para este tipo de provete foram utilizados moldes cúbicos com 50x50x50 mm³. Estas dimensões de provete, além de facilitarem o manuseio em laboratório, proporcionam amostra suficiente para as análises posteriores pretendidas, neste caso, análises microestruturais. Foram preparadas pastas que foram nomeadas de acordo com a percentagem de CV e com a relação água/ligante utilizada em cada uma das composições, por exemplo, P-CV0-0,50 é uma pasta de cimento (P), que possui 0% de CV em sua composição e uma relação a/l igual a 0,50. As composições das pastas estudadas podem ser vistas na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 - Composição das pastas estudadas.

	P-CV0-0,50	P-CV40-0,50
Ligante: água (massa)	1:0,50	1:0,50
Cimento (%)	100	60
Cinza volante (%)	0	40

Depois de misturadas, por se tratar de um material extremamente fluido, as pastas foram colocadas de uma só vez nos respectivos moldes e, ao contrário da argamassa e do betão, não foram compactadas. Os moldes foram cobertos com película plástica e estiveram em câmara húmida ($T = 18 \pm 2^\circ\text{C}$, $HR = 93 \pm 2\%$) durante 48 horas a fim de facilitar a posterior remoção dos provetes dos moldes.

Passado este período, os provetes foram desmoldados, identificados e submetidos à cura em água ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$) por 90 dias, independentemente da presença de cinza volante. Após a cura, os provetes tiveram todas as suas faces isoladas, exceto aquela através da qual pretendia-se que houvesse a penetração dos agentes agressores. O isolamento foi feito

com uma pintura bi-componente de base epóxi exatamente como explicado do item 3.2.1. Passado o período de secagem, os provetes ficaram prontos para serem ensaiados.

3.2.3. Betão

A nomenclatura utilizada para distinguir os vários betões está relacionada com a percentagem de CV existente na mistura e com a relação a/l de cada uma delas (Tabela 3.14).

Tabela 3.14 - Nomenclatura dos betões estudados.

Nome	% CV	a/l
B-CV0-0,40	0	0,40
B-CV0-0,50	0	0,50
B-CV40-0,50	40	0,50
B-CV0-0,55	0	0,55
B-CV0-0,60	0	0,60

Tabela 3.15 - Composição das misturas de betão por m³.

Material	B-CV0-0,40	B-CV0-0,50	B-CV40-0,50	B-CV0-0,55	B-CV0-0,60
Cimento (kg)	380,00	380,00	228,00	380,00	380,00
CV (kg)	-	-	152,00	-	-
Água (l)	152,00	190,16	191,86	209,18	228,00
Superplastificante (%)	1,97	0,45	-	-	-
Areia 0/4 (kg)	1052,17	989,83	926,18	911,16	855,76
Brita 4/8 (kg)	263,88	261,30	281,18	254,37	282,22
Brita 6/12 (kg)	515,28	492,64	483,10	461,84	508,95

A percentagem de CV em substituição ao cimento Portland, 40%, foi definida por se considerar um valor corrente nas obras de construção civil em Portugal e por ser uma percentagem razoável que permite verificar a ação química e física desta adição no contexto da pesquisa. Já as relações a/l foram definidas com o objetivo de produzir betões com porosidades distintas e, conseqüentemente, com qualidades diferentes. As composições das misturas utilizadas podem ser vistas na Tabela 3.15.

Com o objetivo de acelerar o processo de moldagem do betão, foram utilizados provetes cilíndricos, Ø100x200 mm, e cúbicos, com 100 mm de aresta, uma vez que, dada a

elevada quantidade de provetes requerida, não haveria moldes cilíndricos suficientes para serem utilizados em cada betonagem. De maneira geral, os provetes cilíndricos foram utilizados nos ensaios principais, MG, CB e IM, e os provetes cúbicos foram utilizados nos ensaios complementares desenvolvidos ao longo da pesquisa.

Assim como para as argamassas, para os betões também houve a preocupação de adotar um procedimento de mistura único, a ser utilizado em todas as amassaduras. O trabalho foi realizado da seguinte maneira:

- humedecer a misturadora;
- introduzir os agregados sequencialmente, iniciando a operação com o material mais grosso e terminando com o mais fino;
- colocar a misturadora em funcionamento, permitindo a mistura dos elementos durante um minuto;
- avaliar o teor de humidade médio da mistura dos agregados e efetuar a correspondente correção da quantidade de água a adicionar;
- introduzir o material ligante (cimento e, eventualmente, cinzas volantes) e misturar durante um minuto;
- introduzir a quantidade de água da amassadura prevista, retirando cerca de 200 ml (a introduzir posteriormente, juntamente com o superplastificante, quando necessário). Durante a introdução da água a misturadora deve estar em funcionamento e, depois de introduzir a água, deve continuar em funcionamento por mais dois minutos;
- quando necessário, introduzir o superplastificante e os 200 ml de água em falta e misturar por mais dois minutos.

O teor de humidade médio dos agregados foi determinado através da diferença entre a massa de uma amostra recolhida do tambor da misturadora e a massa da mesma amostra depois de seca. Para tal, depois de devidamente misturados os três tipos de agregados utilizados, procedeu-se à recolha de três amostras com cerca de 100 g cada, extraídas de diferentes locais da misturadora, as quais foram secas durante um período de 5 minutos numa mufla a 300°C. Recorrendo ao valor médio dos resultados da aludida diferença de massa de cada uma das três amostras, foi corrigida a dosagem de água a introduzir na mistura (Camões, 2002).

Após a execução da amassadura procedeu-se à avaliação da sua trabalhabilidade por intermédio da realização do ensaio de abaixamento de acordo com o indicado na Norma Portuguesa (NP-EN12350-2, 2009). O ensaio utilizado funciona como instrumento de controlo de qualidade das amassaduras, uma vez que permite detetar eventuais alterações na composição, com especial relevo para possíveis diferenças de quantidade de água adicionada.

Tabela 3.16 - Trabalhabilidade da amassadura com base no ensaio de abaixamento e classificação de acordo com a NP EN 206-1.

Nome	Abaixamento (mm)	Classe de abaixamento
B-CV0-0,40	55,00	S2
B-CV0-0,50	95,00	S2
B-CV40-0,50	110,00	S3
B-CV0-0,55	100,50	S3
B-CV0-0,60	200,50	S4

A escolha deste ensaio deveu-se, também, à facilidade de execução e ao uso generalizado em obra. A Tabela 3.16 apresenta os resultados de abaixamento determinados para cada amassadura, além do seu enquadramento nas classes de abaixamento indicadas na Norma Portuguesa (NP-EN206-1, 2007).



Figura 3.7 - Preparação do provete: a - moldes preenchidos e preparados para repousar durante 24 horas em câmara húmida e b - provetes em cura húmida.

Concluída e avaliada a amassadura, o betão foi colocado nos respetivos moldes, em duas camadas consecutivas e com volume semelhante. Após a colocação de cada camada, os provetes foram compactados numa mesa vibratória durante 20 segundos. Em seguida os

moldes foram cobertos com película plástica (Figura 3.7 (a)) e estiveram em câmara húmida ($T = 18 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 93 \pm 2\%$) por 24 horas. Passado este período, os provetes foram desmoldados, identificados e submetidos à cura em água ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$) por 90 dias (Figura 3.7 (b)), independentemente da presença de CV.

Passado o período de cura, os provetes foram removidos dos moldes e preparados para os diversos ensaios a que serão submetidos: MG, CB, IM e os ensaios complementares (absorção de água e resistência à compressão). Os provetes cilíndricos, $\text{Ø}100 \times 200$ mm, foram cortados em 2 alturas: 50 mm, resultando em 3 unidades (Figura 3.8) a serem utilizadas durante o ensaio de MG e CB, e 75 mm, resultando em 2 unidades, a serem utilizadas durante o ensaio de IM e CB. Os topos, 25 mm cada, foram descartados de modo a garantir maior homogeneidade na matriz cimentícia utilizada. Os provetes cúbicos não foram cortados.

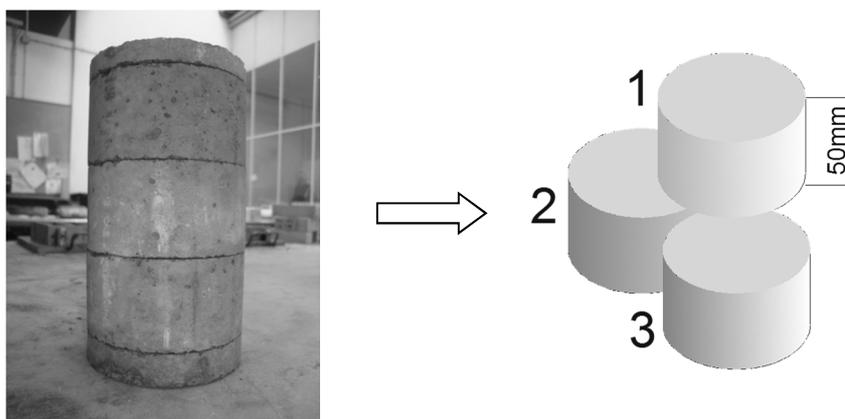


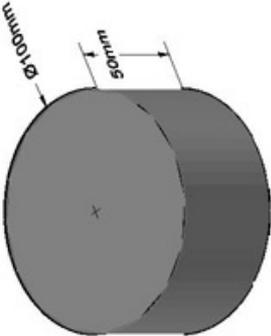
Figura 3.8 - Provede cilíndrico $\text{Ø}100 \times 200$ mm cortado resultando em três provedes cilíndricos $\text{Ø} 100 \times 50$ mm.

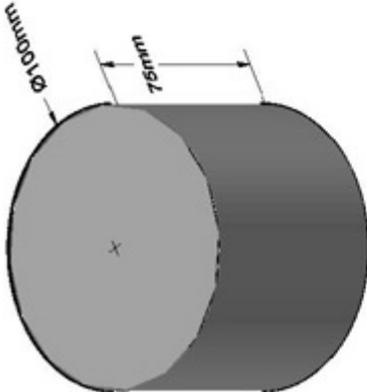
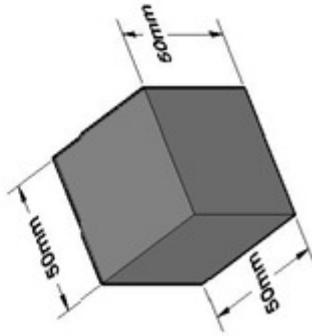
Os ensaios principais desta pesquisa preconizam a penetração unidimensional dos agentes agressores em estudo. Assim, os provetes foram isolados de forma a permitir este tipo de penetração, ou seja, todas as faces foram pintadas, exceto aquela através da qual pretendia-se que houvesse a penetração dos agentes agressores. A parte dos provetes destinadas ao ensaio de IM foi isolada com pintura bi-componente de base epóxi exatamente como explicado do item 3.2.1, no que se refere ao isolamento do provede em argamassa. A outra parte, destinada ao ensaio de MG, foi isolada com parafina de acordo com o item 3.2.1. Depois de isolados, e findo o período de secagem, que no caso da parafina ocorre de maneira quase imediata, os provetes estão prontos para ser ensaiados.

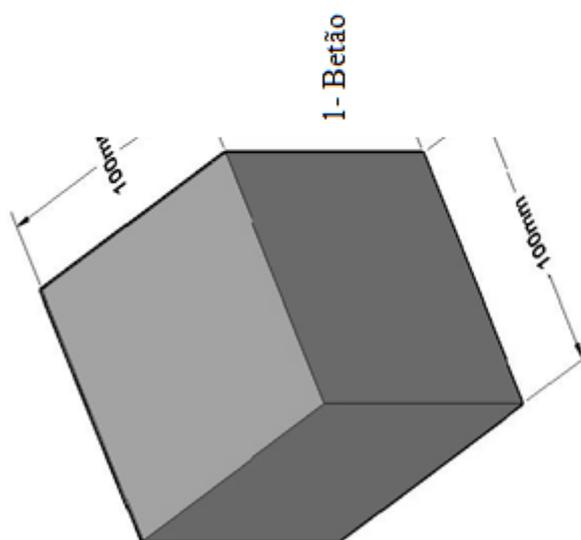
3.2.4. Síntese dos provetes utilizados

A fim de nomear os provetes e tornar explícitas as diferenças entre eles, a Tabela 3.17 apresenta todos os provetes utilizados na pesquisa e suas principais características.

Tabela 3.17 - Síntese dos provetes utilizados durante a pesquisa.

Dimensões	Material	Nome	CV (%)	a/l	Cura (dias)	Ensaio	Revestimento
	1- Argamassa	A-CV0-0,54	0	0,54	90	CB/MG	Parafina
		A-CV0-0,51	20	0,51	90	CB/MG	Parafina
		A-CV40-0,50	40	0,50	90	CB/MG	Parafina
		A-CV60-0,69	60	0,69	90	CB/MG	Parafina
		A-CV0-0,52	0	0,52	28	MG	Parafina
		A-CV0-0,52	0	0,52	28	CB	Parafina
	2- Betão	B-CV0-0,40	0	0,40	90	CB/MG	Parafina
		B-CV0-0,50	0	0,50	90	CB/MG	Parafina
		B-CV40-0,50	40	0,50	90	CB/MG	Parafina
		B-CV0-0,55	0	0,55	90	CB/MG	Parafina
		B-CV0-0,60	0	0,60	90	CB/MG	Parafina

 <p>1- Betão</p>	B-CV0-0,40	0	0,40	90	CB/IM	Epóxi						
	B-CV0-0,50	0	0,50	90	CB/IM	Epóxi						
	B-CV40-0,50	40	0,50	90	CB/IM	Epóxi						
	B-CV0-0,55	0	0,55	90	CB/IM	Epóxi						
	B-CV0-0,60	0	0,60	90	CB/IM	Epóxi						
 <p>1- Pasta de cimento 2- Argamassa</p>	P-CV0-0,50	0	0,5	Variável	Microestruturais	Epóxi						
	P-CV40-0,50	40										
	A-CV0-0,52	0	0,52	28 e 90	IS	Epóxi						
	A-CV40-0,56	40	0,56	90	IS	Epóxi						
	A-CV0-0,54	0	0,54	28	IS/IM	Epóxi						



B-CV0-0,40	0	0,40	90	Epóxi
B-CV0-0,50	0	0,50	90	Epóxi
B-CV40-0,50	40	0,50	90	Epóxi
B-CV0-0,55	0	0,55	90	Epóxi
B-CV0-0,60	0	0,60	90	Epóxi

Absorção de
água

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS E BETÕES ESTUDADOS

3.3.1. Argamassa

No que diz respeito ao estado fresco das argamassas, com o objetivo de garantir a uniformidade da trabalhabilidade da mistura, a consistência da argamassa foi fixada em valores entre os 18 e os 19cm. Já para o estado endurecido, os resultados de caracterização da argamassa podem ser vistos na Tabela 3.19. Estes ensaios foram realizados aos 28 dias de idade, salvo indicação na tabela.

Tabela 3.18 - Características das argamassas estudadas.

Nome	Resistência à compressão (MPa) (NP-EN12390-3, 2011)			Permeabilidade ao oxigênio, K (10^{-16} m^2)	Permeabilidade à água, K_w (m^2)
	7d	28d	90d		
A-CV0-0,52	27,42	37,58	39,07	0,797	11,16
A-CV40-0,56	15,54	23,61	44,44	-	-
A-CV0-0,54	31,30	36,80	38,60	-	-
A-CV20-0,51	26,72	33,40	44,04	-	-
A-CV40-0,50	14,52	18,16	33,04	-	-
A-CV60-0,69	9,00	13,60	19,20	-	-

A permeabilidade ao oxigênio e à água foi determinada utilizando o permeâmetro de Leeds (Cabrera, 1999). Este dispositivo garante que o provete é submetido a um fluxo constante de fluido, sob uma determinada pressão, durante um determinado período de tempo. O permeâmetro é constituído por uma célula para o provete, um manómetro de pressão com precisão, um fornecimento de gás estável e um medidor de fluxo na extremidade a jusante, Figura 3.9 (a). Neste equipamento, o provete é colocado em um anel de borracha no interior de uma manga de PVC e aplica-se uma pressão (3 bar) que força o anel de borracha para o interior, contra o provete, tornando estanques suas faces laterais, Figura 3.9 (b). O fluxo de gás é medido na extremidade a jusante recorrendo a uma pipeta (diâmetro interior de 2,50 mm). Após atingido fluxo estável e laminar no provete (30 minutos) são efetuadas 3 leituras do fluxo constante, através da medição do tempo de percurso de uma bolha de sabão para uma distância de 10 cm, Figura 3.9 (c). Após o ensaio de permeabilidade ao ar, os provetes foram conservados no interior da

célula de permeabilidade para serem submetidos ao ensaio de permeabilidade à água. Para este ensaio, foi introduzida água na câmara em contacto com a parte superior do provete, e a pressão foi aplicada de modo a forçar a solução a penetrar através da amostra. A pressão foi mantida constante durante 3 horas e, posteriormente, o provete foi retirado da célula e partido por compressão diametral, sendo medida a profundidade de penetração da solução em 5 leituras, Figura 3.9 (d) (Frazão, 2013).

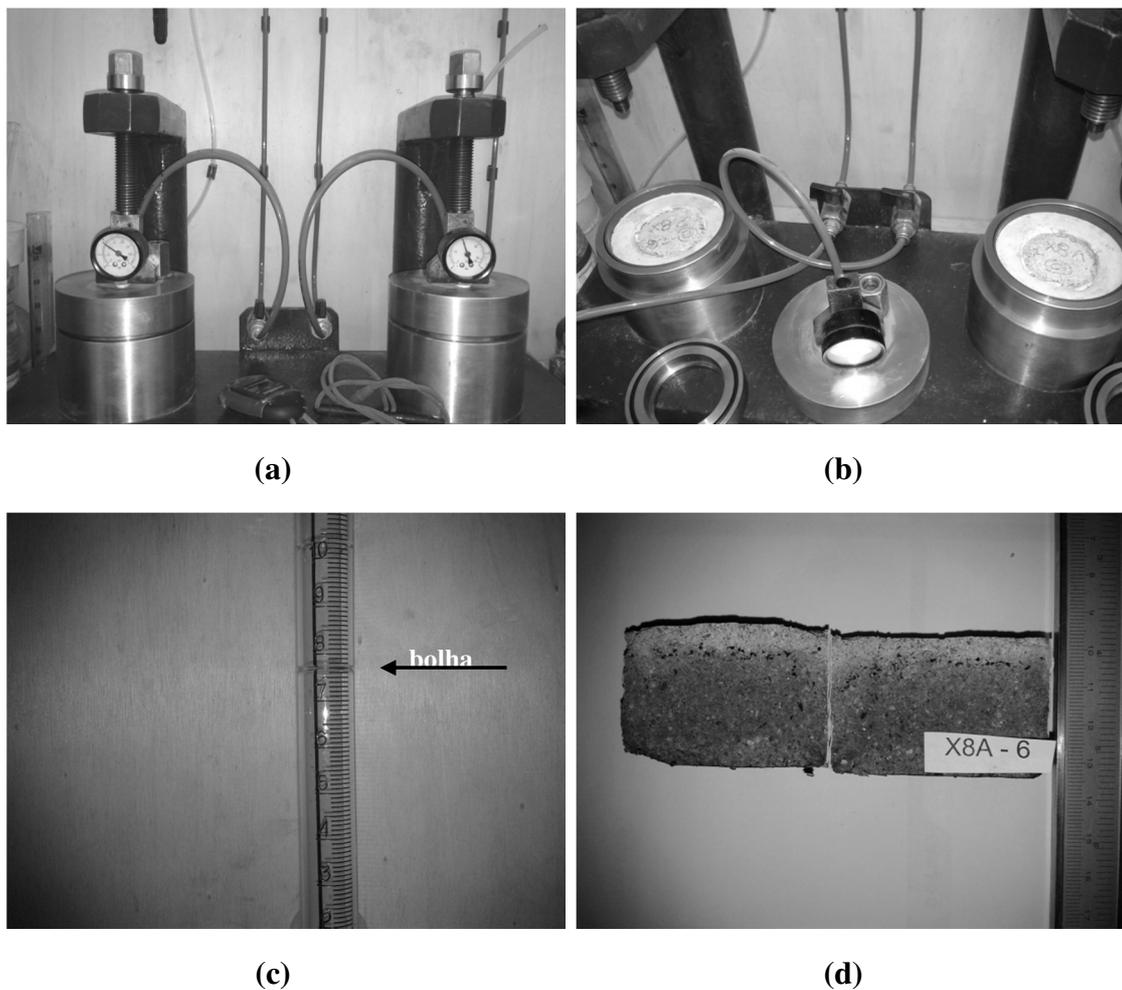


Figura 3.9 - Permeabilidade ao oxigénio e à água: a - células e manómetros do permeâmetro utilizado, b - provetes apertados na borracha dentro das células, c - percurso da bolha de sabão na pipeta e d - medição da profundidade de penetração da água.

Para os gases, o coeficiente de permeabilidade (K) é determinado com base na lei de D'Arcy modificada, de acordo com a Equação 3.1.

$$K = \frac{2v \times \eta \times L \times P_2}{A(P_1^2 - P_2^2)} \quad (3.1)$$

onde:

v - fluxo de fluido (m³/s);

η - viscosidade dinâmica do fluido (considerada 2,02 x 10⁻¹⁶ Ns/m², 20°C, para oxigénio);

L - espessura da seção de argamassa atravessada pelo fluido (m);

A - seção transversal de argamassa atravessada pelo fluido (m²);

P1 - pressão absoluta do fluido à entrada do provete (N/m²);

P2 - pressão absoluta do fluido à saída do provete, pressão atmosférica (N/m²).

Já para a água, utiliza-se a equação de Valenta (Stanish, et al., 1997), por intermédio da medição da profundidade de penetração da água quando for atingido o fluxo estacionário através do provete, de acordo com a Equação 3.2.

$$K_w = \frac{d_p^2 \times \delta}{2 \times t \times h} \quad (3.2)$$

onde:

Kw - coeficiente de permeabilidade do betão à água (m/s);

dP - profundidade de penetração da água (m);

δ - porosidade aberta do provete do betão;

t - tempo de penetração (s);

h - pressão aplicada (mH₂O), 1 bar = 10,207 mH₂O.

3.3.2. Betão

Os ensaios de caracterização dos betões no estado endurecido foram realizados aos 90 dias, com exceção do ensaio de resistência à compressão (NP-EN12390-3, 2011) que foi realizado em várias idades. Esta idade, 90 dias, foi determinada para salvaguardar o

desenvolvimento das reações pozolânicas no betão com CV. Também foram realizados os ensaios de absorção de água por imersão (E394, 1993) e absorção de água por capilaridade (E393, 1993). Dada a variabilidade dos resultados obtidos para os ensaios de permeabilidade ao ar e à água nas argamassas estudadas, optou-se por não repetir estes ensaios para o betão.

Os resultados numéricos relativos à caracterização do betão estudado, e seus respetivos coeficientes de variação (Cov), são apresentados nas Tabelas 3.19 - 3.21, com exceção das curvas de absorção capilar de água, que são apresentadas na Figura 3.9.

Tabela 3.19 - Resistência à compressão dos betões estudados.

Nome	Resistência à compressão							
	Idade (dias)							
	7	Cov (%)	28	Cov (%)	90	Cov (%)	360	Cov (%)
B-CV0-0,40	60,08	2,64	66,05	1,60	74,73	3,37	75,87	0,33
B-CV0-0,50	36,63	5,43	47,02	3,27	51,64	0,58	53,45	3,39
B-CV40-0,50	16,28	3,49	24,62	1,33	34,48	5,15	51,59	0,54
B-CV0-0,55	32,56	4,13	33,66	4,79	45,16	3,39	47,44	2,77
B-CV0-0,60	25,70	0,79	32,84	4,11	35,09	3,24	39,59	6,29

*Cov - Coeficiente de variação

Tabela 3.20 - Absorção de água por imersão dos betões estudados.

Nome	Absorção Imersão (%)	Cov (%)
B-CV0-0,40	6,97	0,57
B-CV0-0,50	10,75	2,79
B-CV40-0,50	9,99	0,80
B-CV0-0,55	10,33	2,81
B-CV0-0,60	13,80	4,27

O coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, que corresponde à inclinação das curvas apresentadas na Figura 3.10, foi obtido tendo em conta apenas os resultados medidos durante as primeiras 4 horas de ensaio uma vez que este período envolve apenas a absorção capilar de água dos poros de maior diâmetro (Coutinho, 1998). Estes valores são apresentados na Tabela 3.21, bem como os respetivos coeficientes de determinação, R^2 , e as respetivas classes de qualidade para betões, em função do seu coeficiente de absorção capilar proposta por (Browne, 1991). De acordo com esta classificação, os

betões de elevada qualidade possuem $S \leq 0,1 \text{ kg/m}^2/\text{min}$, os de reduzida qualidade possuem $S \geq 0,2 \text{ kg/m}^2/\text{min}$ e o betão de qualidade média possui valores intermediários.

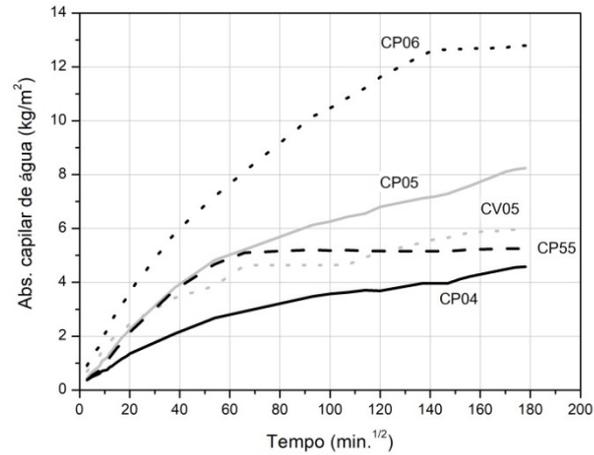


Figura 3.10 - Curvas de absorção capilar de água dos betões estudados.

Tabela 3.21 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade dos betões estudados e sua classificação no que diz respeito à qualidade.

Nome	S (Kg/m ² /min)	R ²	Classe de qualidade
B-CV0-0,40	0,052	0,986	Elevada
B-CV0-0,50	0,104	0,989	Média
B-CV40-0,50	0,116	0,993	Média
B-CV0-0,55	0,097	0,980	Média
B-CV0-0,60	0,169	0,996	Média

Capítulo 4

PROGRAMA EXPERIMENTAL

O Capítulo 4 apresenta a forma como o programa experimental foi planejado e executado a fim de atingir os objetivos propostos para o trabalho em causa. Com exceção da revisão bibliográfica contínua e inerente a qualquer pesquisa, todo o trabalho foi desenvolvido no âmbito laboratorial e, por isso, a importância deste capítulo para compreensão do trabalho como um todo.

O capítulo inicia com a apresentação dos mecanismos utilizados para estudar a ação combinada que, numa fase inicial, foi estudada em argamassas através de ensaios acelerados de imersão e secagem e, posteriormente, estudada através da combinação de ensaios acelerados, nomeadamente: carbonatação, difusão de cloretos por migração e difusão de cloretos por imersão. Em seguida, a medida que os ensaios relacionados com a ação combinada geravam resultados, novas questões foram sendo colocadas e surgiu a necessidade de desenvolver investigações paralelas que auxiliem na clarificação de algumas destas questões. Assim, optou-se por aprofundar o estudo sobre os parâmetros relacionados com os ciclos de imersão e secagem e sobre o efeito da utilização de cinzas volantes no contexto da ação combinada.

Por fim, por se tratar de uma atividade que demanda muitas horas de trabalho, apresenta-se mais detalhadamente a forma como os agentes agressores foram identificados para conclusão dos ensaios realizados e, além disso, também apresentam-se os ensaios microestruturais utilizados de maneira a complementar os ensaios já realizados e auxiliar na discussão dos resultados.

4.1. COMBINAÇÃO DE MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO BETÃO ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DO ENSAIO CÍCLICO DE IMERSÃO E SECAGEM

Uma vez que a divergência sobre o efeito da combinação dos mecanismos de degradação no betão ainda é bastante acentuada nos estudos vigentes, o desenvolvimento desta fase da pesquisa funcionou como uma *primeira aproximação ao tema* cujo objetivo principal foi abrir caminhos para o esclarecimento de algumas questões como, por exemplo:

- A influência da carbonatação sobre a penetração dos íões cloreto;
- A influência da penetração de cloretos sobre o desenvolvimento da frente de carbonatação;
- O papel das CV neste contexto.

Além disso, este estudo mostrou-se bastante útil para definir e afinar a metodologia a ser utilizada durante a continuação da pesquisa já que, até ao momento, não há normas/especificações que abordem a questão da ação combinada destes mecanismos de degradação.

A escolha do ciclo de imersão e secagem deu-se, principalmente, por se tratar de um ensaio acelerado regularmente utilizado em pesquisas envolvendo penetração de cloretos, inclusivamente no cenário da ação combinada (ver Tabela 2.3), ou seja, apesar de não normalizado está consolidado, por simular a zona de flutuação de maré (Figura 2.1), classe XS3 (NP-EN206-1, 2007; E464, 2007), permitindo uma maior aproximação com a realidade e por existir uma fase de secagem durante o ensaio que permite, de maneira simplificada, a associação ao ensaio de carbonatação.

Já o material utilizado foi definido tendo em consideração o curto espaço de tempo destinado a esta etapa. Assim, optou-se por utilizar provetes em argamassa, por se tratar de uma matriz cimentícia mais porosa do que o betão, o que permite acelerar a penetração dos agentes agressores em causa e, conseqüentemente, obter resultados mais expressivos.

4.1.1. Definição dos ciclos de imersão e secagem

Com base numa revisão bibliográfica focada nos parâmetros utilizados por diversos autores em suas pesquisas e em alguma experiência na utilização de ciclos IS (Malheiro,

2008), optou-se por utilizar um ciclo com um período total de 7 dias. Foi utilizado apenas 1 dia para imersão, ficando os restantes 6 dias reservados para o processo de secagem. Os ensaios cíclicos foram realizados em provetes com e sem CV, utilizando dois períodos de ensaio (8 e 24 semanas), de modo a simular três situações principais:

- Situação combinada - ciclo A: imersão em solução contendo Cl^- e secagem em câmara de carbonatação (CO_2);
- Situação de referência 1 - ciclo C: imersão em solução contendo Cl^- e secagem em ambiente de laboratório (O_2);
- Situação de referência 2 - ciclo E: imersão em H_2O e secagem em câmara de carbonatação (CO_2).

A câmara de carbonatação utilizada durante os ensaios é um modelo ARALAB FITOCLIMA S600 e foi calibrada de acordo com a pré-norma (CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010) que indica os seguintes parâmetros para a realização do ensaio de carbonatação: $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 55 \pm 5\%$ e $\text{CO}_2 = 4 \pm 0,50\%$. Já a concentração de Cl^- utilizada na solução de imersão teve como base a quantidade média de íons cloreto existente na água do oceano atlântico, 3,50% (Florea & Brouwers, 2012). Aqui, além de trocar semanalmente a solução de imersão, tomou-se o cuidado de manter os recipientes das soluções sempre fechados para diminuir a evaporação da água e, conseqüentemente, evitar o aumento da concentração dos Cl^- .

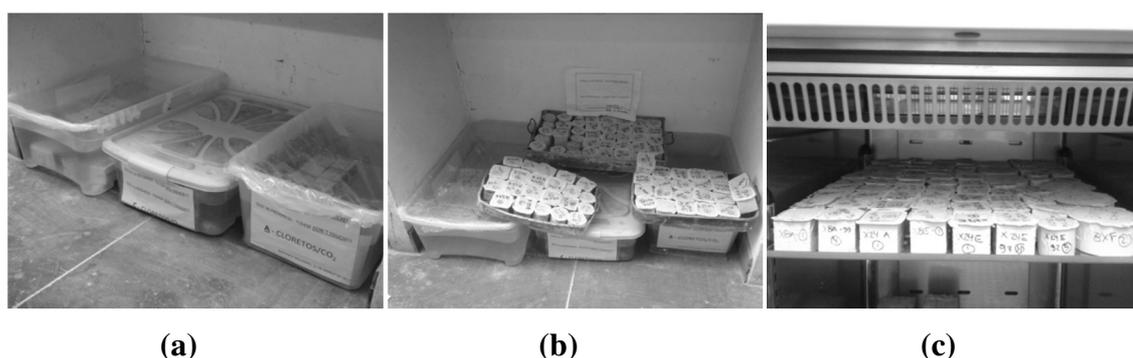


Figura 4.1 - Ciclos IS: a - imersão (H_2O ou Cl^-), b - secagem em ambiente de laboratório (O_2) e c - secagem em câmara de carbonatação (CO_2).

Assim, os ciclos foram realizados da seguinte maneira: 1 dia em imersão (H_2O ou Cl^-), 1 dia em secagem em ambiente de laboratório (O_2) para todos os provetes e mais 5 dias em secagem (O_2 ou CO_2), Figura 4.1. Os ciclos foram desenvolvidos em dois períodos, 8 e 24 semanas. O ciclo de 8 semanas, apesar de curto, permitiu antecipar resultados e ajustar

a metodologia. Já o ciclo de 24 semanas teve como objetivo trazer resultados mais consistentes e promover comparações com o ciclo mais curto.

Para o caso dos provetes sem CV, também optou-se por estudar, durante 2 meses, período equivalente a 8 ciclos IS, a situação de referência 3 (ciclo F). Os provetes desta série estiveram sempre em câmara de carbonatação e os seus resultados foram comparados, numa primeira fase, com os resultados obtidos para o ciclo E.

Além disso, optou-se por investigar a combinação da carbonatação com os cloretos através do ensaio de difusão de cloretos por migração com base na especificação LNEC (E463, 2004). Assim, foram criados o ciclo B, carbonatação mais cloretos (migração), e o ciclo D, ambiente de laboratório mais cloretos (migração), como referência.

A Tabela 4.1 sintetiza a combinação entre ciclos, presença de CV, período de cura e período de ensaio.

Tabela 4.1- Principais características dos provetes utilizados.

Nome do ciclo	Nome do provete	Tipo de ensaio	Período de cura (dias)	Presença de CV	Período total de ensaio (semanas)
Ciclos A/ C/ E	A-CV0-0,52		90	Não	8
	A-CV0-0,52		90	Não	24
	A-CV0-0,52	IS	28	Não	8
	A-CV40-0,56		90	Sim	8
	A-CV40-0,56		90	Sim	24
Ciclo B	A-CV0-0,52	CO ₂ /Cl ⁻ (MG)	28	Não	8
Ciclo D	A-CV0-0,52	O ₂ /Cl ⁻ (MG)	28	Não	8
Ciclo F	A-CV0-0,52	CO ₂	28	Não	8

Ao final dos ciclos, parte dos provetes foi destinada à realização de ensaios relacionados com parâmetros de durabilidade, como será mostrado de seguida na alínea 4.1.2, e a outra parte foi destinada à determinação da profundidade de carbonatação, quando aplicável, e à determinação do teor de cloretos totais, quando aplicável. A identificação dos agentes agressores será explicada de maneira detalhada no item 4.5.

No caso dos ciclos B e D, no final do ensaio de migração foi determinado o coeficiente de difusão de cloretos de acordo com a especificação utilizada para o desenvolvimento do ensaio e, também, a profundidade de carbonatação, quando aplicável.

4.1.2. Estudo dos parâmetros de durabilidade

É facto conhecido que a interação entre a camada superficial do betão e o meio ambiente é essencial para o início dos diversos processos de degradação, inclusivamente os processos iniciados pelos Cl⁻ e pelo CO₂, foco deste estudo.

Uma avaliação das propriedades de transporte da camada superficial deverá fornecer alguma indicação quanto à durabilidade de determinado material (Ferreira, 2000). Assim, considera-se importante tentar perceber como a ação combinada dos mecanismos de degradação em estudo afeta alguns parâmetros de durabilidade para as argamassas estudadas.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros estudados.

Tabela 4.2 - Parâmetros de durabilidade e resistência à compressão estudados após ação combinada.

Parâmetro		Norma/Especificação
Absorção capilar		LNEC (E393, 1993)
Porosidade		LNEC (E394, 1993); porosimetria por intrusão de mercúrio (ver 4.6.1)
Permeabilidade	Gases	Procedimento interno (ver 3.2.1)
	Líquidos	Procedimento interno (ver 3.2.1)
Resistência à compressão		(NP-EN12390-3, 2011)

Neste sentido, terminado o período de exposição aos agentes agressores, 8 e 24 semanas, os provetes destinados ao estudo dos parâmetros de durabilidade e resistência à compressão foram ensaiados de acordo com os procedimentos indicados na Tabela 4.2.

Este estudo foi desenvolvido apenas para os provetes submetidos aos ciclos combinados, ciclos A, C, E e, para aqueles submetidos à situação de referência 3, ciclo F. Como situação de referência foram utilizados provetes que estiveram em ambiente de laboratório pelo mesmo período de tempo que os demais provetes estiveram expostos aos agentes agressores.

4.2. COMBINAÇÃO DE MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO BETÃO ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DE ENSAIOS ACELERADOS

O estudo que será apresentado no item 5.1 mostra resultados de profundidade de carbonatação bastante mais expressivos para os ensaios combinados que envolveram penetração de cloretos através do ensaio de migração do que para os ensaios combinados que envolveram ciclos IS. Desta forma, decidiu-se avançar com os ensaios combinados utilizando o ensaio de migração de cloretos em regime não estacionário em provetes de betão e, dada a sua importância, estudar, de forma paralela, os ciclos de IS.

Além da utilização do ensaio de migração de cloretos optou-se por utilizar também o ensaio de difusão de cloretos por imersão em regime não estacionário, com o objetivo principal de comparar os resultados finais obtidos e perceber as vantagens e inconvenientes de se utilizar cada uma destes ensaios no contexto da ação combinada estudada.

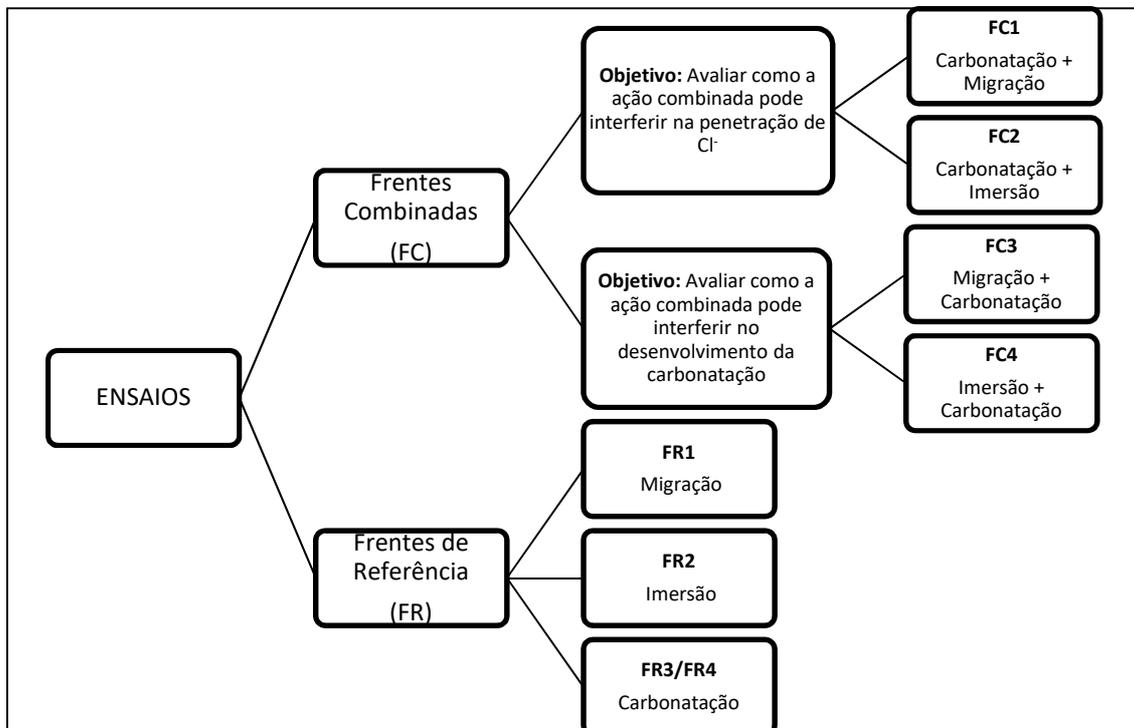


Figura 4.2 - Esquema para realização dos ensaios com provetes em betão.

Assim, foram realizados ensaios de referência (frentes de referência), ou seja, ensaios isolados de migração, imersão e carbonatação, e ensaios combinados (frentes

combinadas), de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.2, sendo que, a forma como os ensaios foram combinados foi definida tendo em conta os objetivos a alcançar.

Tanto para os ensaios de referência quanto para os combinados foram utilizados provetes de betão com diferentes relações a/l: B-CV0-0,40, B-CV0-0,50, B-CV0-0,60. Foram moldados ainda provetes de betão com a/l igual a 0,5 e percentagem de substituição de cimento por CV igual a 40% da massa de ligante: B-CV40-0,50. Além disso, em alguns casos estudados, também foram utilizados betões com relação a/l igual a 0,55: B-CV0-0,55. Mais detalhes sobre a produção e características destes provetes podem ser vistos nos itens 3.2.3 e 3.3.2, respetivamente.

4.2.1. Ensaios acelerados utilizados

Migração de cloretos

Este ensaio foi desenvolvido de acordo com a especificação LNEC (E463, 2004), cujo objetivo principal é determinar o coeficiente de difusão dos cloretos por ensaio de migração em regime não estacionário.

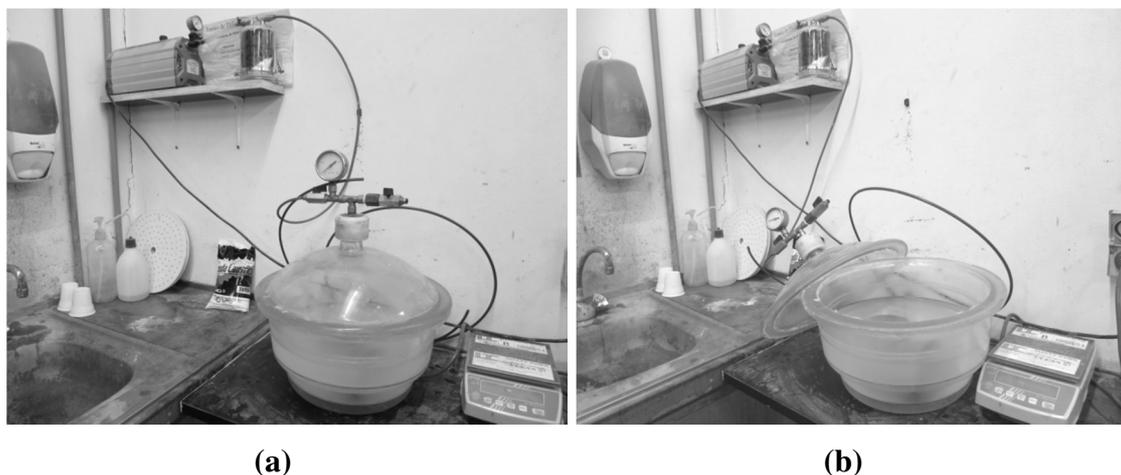


Figura 4.3 - Pré-condicionamento relativo ao ensaio de difusão de cloretos por migração: a - provetes em vácuo e mergulhados numa solução saturada de Ca(OH)_2 e b - provetes já sem vácuo, submersos na mesma solução durante, aproximadamente, 18 horas.

Para tal, foram utilizados provetes com as seguintes dimensões: $\text{Ø}100 \times 50$ mm. Estes provetes passaram por um pré-condicionamento antes do início do ensaio propriamente dito. Inicialmente, estiveram em câmara de vácuo e, estando ambos os topos expostos, a

pressão absoluta na câmara de vácuo foi reduzida para valores de 1-5 kPa. O vácuo foi mantido durante 3 horas e, posteriormente, o recipiente foi preenchido com uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, até garantir a imersão de todos os provetes (Figura 4.3 (a)). O vácuo nestas condições foi mantido por mais 1 hora antes de deixar o ar entrar novamente no recipiente. Para terminar a fase de pré-condicionamento, os provetes foram mantidos em solução durante mais 18 (± 2) horas (Figura 4.3 (b)).

Em seguida, foram preparadas as soluções catódicas e anódicas, a fim de dar início ao processo de penetração dos cloretos nas amostras. A solução catódica é uma solução a 10% em massa de NaCl em água destilada (100g de NaCl em 900g de água), sendo a solução anódica uma solução de NaOH 0,3N em água destilada (aproximadamente 12g de NaOH em um litro de água).

Preparadas as soluções, cada provete foi colocado numa manga de borracha, apertado à mesma com duas braçadeiras de aço inoxidável e introduzido no reservatório catódico, em cima de uma chapa de aço inoxidável que, ligada ao polo negativo de uma fonte de alimentação, constitui o cátodo do circuito.



Figura 4.4 - Configuração do ensaio de migração de acordo com a especificação LNEC (E463, 2004): a - solução anódica, b - manga de borracha, c - ânodo, d - solução catódica, e - reservatório catódico, f - cátodo e g - fonte de alimentação.

Em seguida a solução anódica foi introduzida no reservatório criado na face superior do provete, uma chapa de aço inoxidável também foi introduzida neste reservatório. Esta

chapa, ligada ao polo positivo de uma fonte de alimentação, constitui o ânodo do circuito. A configuração do ensaio pode ser vista na Figura 4.4.

Montado o ensaio, a diferença de potencial foi aplicada com uma voltagem pré-estabelecida de 30V e a intensidade da corrente inicial passada em cada provete foi registada. Quando necessário, a voltagem foi ajustada consoante os valores apresentados na Tabela 4.3. A duração do ensaio foi determinada de acordo com a mesma tabela. Estes valores são definidos em função da intensidade de corrente inicial, ou seja, em função da resistividade do provete, portanto, da qualidade do betão e área do provete.

Tabela 4.3 - Diferença de potencial e duração do ensaio de migração de um provete de betão com uma dosagem normal de ligante (E463, 2004)

Corrente inicial I_{30V} (com 30 V) (mA)	Diferença de potencial aplicada U (após ajuste) (V)	Nova corrente inicial admissível (mA)	Duração do ensaio t (horas)
$I_0 < 5$	60	$I_0 < 10$	96
$5 \leq I_0 < 10$	60	$10 \leq I_0 < 20$	48
$10 \leq I_0 < 15$	60	$20 \leq I_0 < 30$	24
$15 \leq I_0 < 20$	50	$25 \leq I_0 < 35$	24
$20 \leq I_0 < 30$	40	$25 \leq I_0 < 40$	24
$30 \leq I_0 < 40$	35	$35 \leq I_0 < 50$	24
$40 \leq I_0 < 60$	30	$40 \leq I_0 < 60$	24
$60 \leq I_0 < 90$	25	$50 \leq I_0 < 75$	24
$90 \leq I_0 < 120$	20	$60 \leq I_0 < 80$	24
$120 \leq I_0 < 180$	15	$60 \leq I_0 < 90$	24
$180 \leq I_0 < 360$	10	$60 \leq I_0 < 120$	24
$I_0 > 360$	10	$I_0 > 120$	6

Imediatamente antes do final do ensaio, a temperatura da solução anódica foi verificada e, em seguida, os provetes foram retirados das mangas e seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes.

Na sequência, recorreu-se a um método colorimétrico, que consiste na pulverização das faces seccionadas do provete com solução de $AgNO_3$ 0,1 N, imediatamente após a fratura, para determinar a profundidade de penetração de cloretos. Neste caso, de acordo com a especificação seguida, foram efetuadas sete medições de profundidade.

Com todos os dados em mãos, o coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário, D , foi determinado para cada provete ensaiado de acordo com a Equação 4.1.

$$D = \frac{RT}{zFE} \times \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (4.1)$$

onde:

$$E = \frac{U - 2}{L} \quad (4.2)$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \times \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad (4.3)$$

D , o coeficiente de difusão por ensaio de migração (m^2/s);

z - o valor absoluto da valência do ião, para os cloretos, $z = 1$;

F - constante de Faraday, $F = 9,648 \times 10^4 \text{ J}/(\text{V} \times \text{mol})$;

U - o valor absoluto da voltagem aplicada (V);

R - a constante dos gases perfeitos, $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \times \text{mol})$;

T - o valor médio das temperaturas inicial e final na solução anódica (graus Kelvin);

L - a espessura do provete (m);

x_d - o valor médio da profundidade de penetração (m);

t - a duração do ensaio (s);

erf^{-1} - o inverso da função erro;

c_d - concentração de cloretos para qual ocorre a mudança de cor, $c_d = 0,07 \text{ N}$ para betão com cimento CEM I;

c_0 - concentração de cloretos na solução anódica, $c_0 = 2 \text{ N}$.

Visto que $\operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2 \times 0,07}{2} \right) = 1,28$, pode usar-se a seguinte simplificação, Equação 4.4:

$$D = \frac{0,0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \times \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad (4.4)$$

onde:

D - o coeficiente de difusão por ensaio de migração ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$);

U - o valor absoluto da voltagem aplicada (V);

T - o valor médio das temperaturas inicial e final na solução anódica (graus Kelvin);

L - a espessura do provete (m);

x_d - o valor médio da profundidade de penetração (m);

t - a duração do ensaio (s).

Difusão de cloretos por imersão

Este ensaio foi desenvolvido com base na especificação LNEC (E390, 1993), que permite a determinação de parâmetros relativos à penetração de cloretos no betão, ou em outra matriz cimentícia, com base no perfil de penetração de cloretos no betão após a imersão em solução com cloretos.

Foram utilizados provetes cilíndricos, $\text{Ø}100 \times 75 \text{ mm}$, de acordo com a especificação utilizada, que antes do início do ensaio propriamente dito passaram por um pré-condicionamento. Para tal, os provetes estiveram imersos numa solução saturada de Ca(OH)_2 até atingirem massa constante (diferença entre as massas obtidas em duas pesagens consecutivas, intervaladas de pelo menos 24h, com resultado inferior a 0,1% das médias de leitura). Alcançada a massa constante, os provetes permaneceram em ambiente de laboratório por aproximadamente 1 hora até secarem superficialmente para facilitar o processo de isolamento das faces através da pintura com resina epóxi, de acordo com o item 3.2.1. Aqui, mais uma vez, a pintura serviu para isolar toda a superfície do provete, exceto aquela exposta à penetração dos cloretos, promovendo, assim, uma penetração unidimensional do agente agressor, o que possibilita o traçado do perfil de penetração de cloretos.

Após a secagem da tinta, os provetes foram novamente introduzidos numa solução saturada de Ca(OH)_2 , Figura 4.5 (a), até que a sua massa voltasse a estabilizar, uma vez que, durante o processo de pintura (que inclui a sua secagem), estiveram sete dias fora da solução e, conseqüentemente, houve alguma evaporação da água livre que preenchia o interior do provete. Optou-se por trabalhar desta forma por se constatar, através de experiências anteriores, que a saturação do provete ocorre mais rapidamente quando o

mesmo não se encontra isolado e, também, que durante o processo de pintura, a quantidade de água livre perdida é pouco significativa e, por isso, logo a massa constante é reestabelecida. Terminada a fase de pré-condicionamento e preparação, o ensaio propriamente dito teve início com a imersão dos provetes numa solução contendo 15% de NaCl, Figura 4.5 (b).



Figura 4.5 - Ensaio de difusão de cloretos por imersão desenvolvido com base na especificação LNEC (E390, 1993): a - imersão em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante fase de pré-condicionamento e b - provetes imersos em solução de NaCl.

O recipiente utilizado para armazenar a solução e os provetes, tanque de ensaio, esteve sempre fechado a fim de tentar minimizar a evaporação da água da solução e, conseqüentemente, evitar um aumento na concentração de cloretos na solução. Além disso, a solução utilizada foi semanalmente renovada. Também se procurou controlar a relação provete/volume de solução de maneira a obter um valor sempre próximo de 1/3, ou seja, a cada volume de provete introduzido no tanque de ensaio correspondia a introdução simultânea de 3 vezes o valor deste volume em solução de NaCl. A solução foi monitorada e apresentou um valor médio de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, valor que está dentro do intervalo sugeridos pela especificação utilizada como base para este ensaio, entre 20 e 25°C . Com o objetivo de uniformizar o período total de ensaio, para os vários ensaios realizados na pesquisa com os provetes em betão, o período de permanência dos provetes no tanque de ensaio passou de 3 meses, período sugerido pela especificação seguida, para 7 meses.

Após a exposição aos cloretos, os provetes foram retirados do tanque de ensaio e, em seguida, com o auxílio de um berbequim, foram extraídas amostras em pó, a cada 5 mm,

até uma profundidade de 30 mm, totalizando 6 amostras de betão em pó por provete. Neste caso, cada amostra pesava, aproximadamente, 10 g. Depois, as amostras foram encaminhadas para um laboratório específico, onde se procedeu à determinação do teor de cloretos de cada uma das amostras. Em algumas fases da pesquisa determinou-se apenas o teor de cloretos totais, noutras fases determinou-se também o teor de cloretos livres.

Determinado o teor de cloretos das amostras, procedeu-se ao desenho do perfil de penetração de cloretos. Através deste perfil é possível perceber o comportamento dos cloretos dentro do betão e, com o auxílio da Equação 2.3, determinar o coeficiente de difusão de cloretos no betão, D , através de aproximações sucessivas até ao melhor ajuste de acordo, por exemplo, com o método dos mínimos quadrados. Desta forma, ao final do ensaio de difusão de cloretos por imersão em regime não estacionário, torna-se possível estudar o transporte dos cloretos dentro do provete de betão, através da forma conseguida para o próprio perfil de cloretos, e, também, estudar a resistência do betão a esta mesma penetração, através da determinação do D .

Carbonatação acelerada

São várias as metodologias existentes na literatura para a realização do ensaio acelerado de carbonatação (E391, 1993; Kulakowski, 2002; Pauletti, 2004; CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010). Para este trabalho, optou-se por desenvolver o ensaio de carbonatação acelerada com base nos seguintes documentos: (RILEM-TC-116-PCD, 1999) e (CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010).

Assim como nos ensaios acelerados envolvendo a penetração de cloretos, aqui também há uma fase de pré-condicionamento do provete antes do início do ensaio acelerado propriamente dito. Uma vez que, neste caso, o pré-condicionamento possui um procedimento mais detalhado, optou-se por apresentá-lo separadamente.

- Pré-condicionamento

De maneira geral, o pré-condicionamento é a etapa compreendida entre a cura do provete e a realização do ensaio propriamente dito, no caso, a carbonatação. É durante esta etapa do ensaio que os provetes utilizados alcançam algumas condições que irão influenciar nos

resultados que serão alcançados (Pauletti, 2004). Para carbonatação, um dos métodos mais utilizados consiste em deixar os provetes, por alguns dias, em ambiente de laboratório a fim de equilibrar a humidade interna. Contudo, este método não garante uma distribuição uniforme desta mesma humidade.

No contexto da ação combinada em estudo, é preferível que a carbonatação se desenvolva de maneira uniforme, paralelamente à superfície do provete e com a maior regularidade possível. Para atingir este objetivo considerou-se importante realizar um pré-condicionamento que conduzisse à uma distribuição uniforme da humidade dentro do provete e, para isso, a recomendação da RILEM (RILEM-TC-116-PCD, 1999) foi utilizada como base, mais especificamente, o seu item 6.

A execução do pré-condicionamento, numa primeira fase, procurou garantir o equilíbrio entre o ambiente e o provete, para isso os provetes foram colocados em uma câmara ARALAB Clima Plus 400 com humidade e temperatura controladas, 60% HR e 20°C, onde permaneceram até atingirem massa constante, ou seja, até que sua massa não variasse mais que 0,10% por dia (Figura 4.6 (a)). O período de permanência dos provetes na câmara varia de acordo com a porosidade do provete, sendo os mais porosos os primeiros a estabilizarem. Vale lembrar que o valor da humidade fixado na câmara foi definido em 60% por ser um valor considerado por muitos investigadores como aquele que conduz a maiores profundidades de carbonatação (Parrott, 1987).

Após a estabilização da massa, os provetes foram retirados da câmara e revestidos com parafina (Figura 4.6 (b)). O processo de revestimento com parafina consistiu na pintura a quente para conseqüente eliminação dos poros de todas as faces do provete, exceto a base, que serviu de entrada para o CO₂. Uma vez pintados e eficazmente isolados com película plástica (Figura 4.6 (c)), os provetes foram introduzidos na estufa, a uma temperatura de 50°C (Figura 4.6 (d)), durante 20 dias, completando assim o período de pré-condicionamento. A fim de garantir que houve redistribuição do teor em água no provete e não a sua evaporação, controlou-se a perda de água, efetuando uma pesagem antes da entrada dos provetes na estufa e depois da sua saída, confirmando-se que esta perda foi sempre inferior a 0,12%, ou seja, irrelevante. Em seguida, os provetes foram desembulhados, arrefecidos a temperatura ambiente (aproximadamente 24 horas) e, posteriormente, submetidos ao processo de carbonatação acelerada.

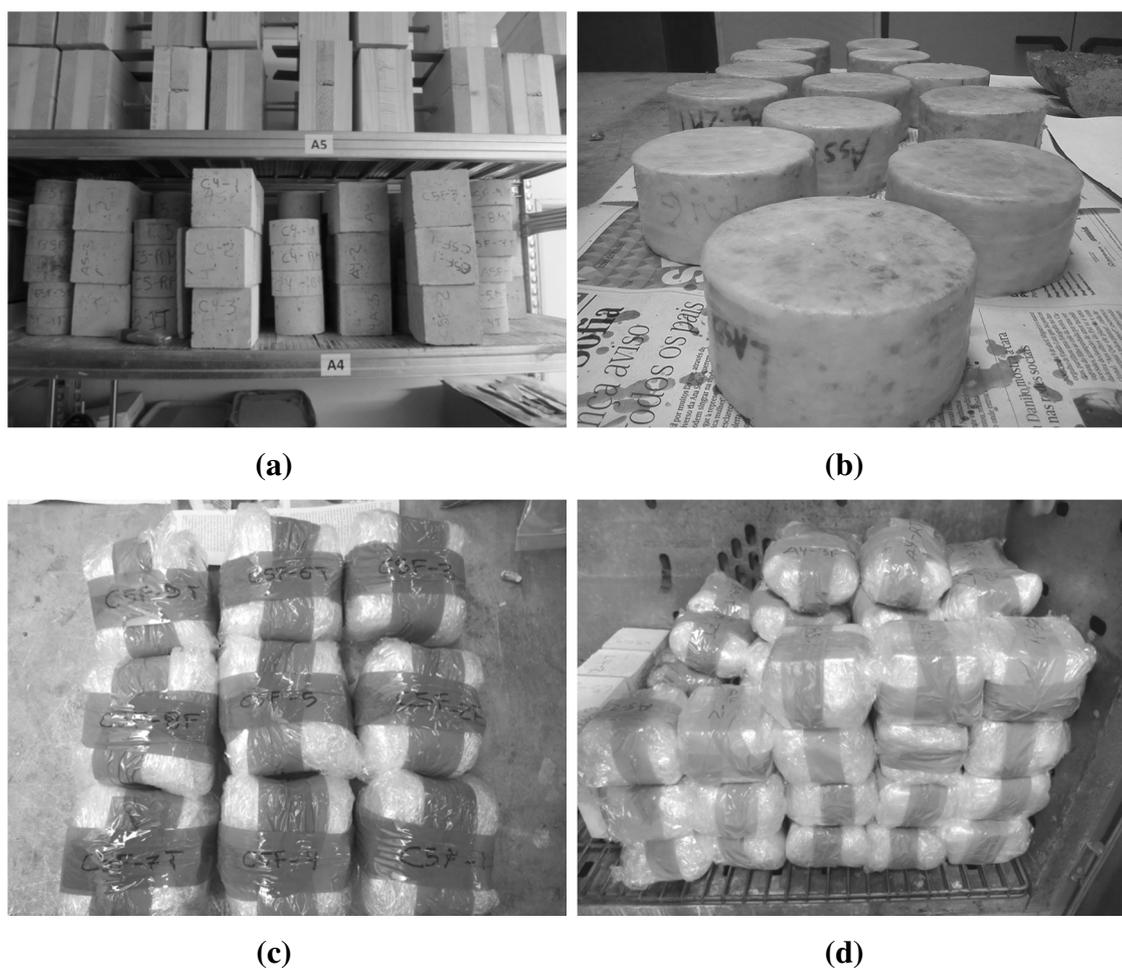


Figura 4.6 - Carbonatação acelerada, fase de pré-condicionamento: a - provetes em câmara com humidade e temperatura controladas ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 60\%$), até atingirem massa constante, b - provetes revestidos com parafina, c - provetes embrulhados com película plástica e fita cola e d - provetes em estufa com temperatura controlada, 50°C .

É importante dizer que o emprego de diferentes métodos de pré-condicionamento pode resultar em profundidades de carbonatação diversas para um mesmo material. Esta etapa é um ponto crítico para o ensaio de carbonatação e não deve ser ignorada (Pauletti, 2004).

- Ensaio acelerado

Este ensaio foi desenvolvido com base na pré-norma (CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010), que permite avaliar a resistência à carbonatação do betão, ou de outra matriz cimentícia, através do aumento do nível de CO_2 , sob condições de exposição controladas.

Para tal, foram utilizados provetes cilíndricos que variaram de dimensões de acordo com o seu objetivo final (ensaio de carbonatação, carbonatação combinado com difusão de

cloretos por migração, carbonatação combinado com difusão de cloretos por imersão). Estes provetes foram introduzidos na câmara de carbonatação, que se encontrava calibrada de acordo com (CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010), ou seja, humidade relativa de $60 \pm 5\%$, temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e concentração de CO_2 de $4 \pm 0,5\%$, condições que foram mantidas durante todo o ensaio.

Uma vez penetrado o CO_2 , no tempo estabelecido para o ensaio (que também variou de acordo com o objetivo final para cada provete) os provetes foram retirados da câmara, seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes e, posteriormente, tiveram a profundidade de carbonatação determinada através de um método colorimétrico que consiste na pulverização das faces seccionadas do provete com solução de fenolftaleína, imediatamente após a fratura.

4.2.2. Influência da ação combinada sobre a penetração de cloretos em betões com e sem cinzas volantes

A combinação de ensaios foi definida tendo em consideração os objetivos a alcançar. Uma vez que nesta fase da pesquisa o objetivo principal é perceber como a ação combinada, penetração de cloretos e carbonatação, pode influenciar na penetração de cloretos. A combinação dos ensaios fez-se na seguinte sequência: carbonatação acelerada seguida por penetração acelerada de cloretos.

Neste contexto, optou-se por investigar também a influência do período de carbonatação na penetração de cloretos. Assim, optou-se por estudar três diferentes períodos de carbonatação: um, dois e três meses. Contudo, ao final do segundo mês de carbonatação, verificou-se que a diferença entre a profundidade de carbonatação atingida no primeiro e no segundo mês era pouco significativa e, por isso, tornou-se fundamental alargar o período de carbonatação. Este período foi estendido o máximo possível, dentro dos limites temporais da investigação, passando de três para sete meses.

Além disso, para os provetes submetidos à ação combinada e para os seus similares de referência, após o ensaio de migração ou imersão, foram realizados ensaios de absorção de água (capilaridade e imersão) com o objetivo de tentar identificar alterações na porosidade dos provetes que poderiam ter sido proporcionadas pela ação dos agentes agressores aos quais estes provetes foram submetidos.

Carbonatação seguida de migração de cloretos - Frente combinada 1

Os provetes utilizados na frente combinada 1, FC1, foram provetes cilíndricos, Ø100x50 mm, isolados com parafina. As dimensões dos provetes foram definidas tendo em conta o ensaio migração de cloretos.

Já a escolha do material para o isolamento do provete deu-se por se considerar a parafina como um material de fácil remoção do substrato, fator fundamental uma vez que, para o primeiro ensaio da combinação, carbonatação, é necessário ter apenas uma face do provete livre, enquanto que para o ensaio seguinte, difusão de cloretos por migração, é imprescindível que, pelo menos, as faces superiores e inferiores estejam livres.

Após o período de cura e pré-condicionamento dos provetes iniciou-se o ensaio de carbonatação acelerada propriamente dito. Ao final de cada período de carbonatação, os provetes foram retirados da câmara e, seguidamente, submetidos ao ensaio de difusão de cloretos por migração. A Figura 4.7 apresenta o desenvolvimento dos ensaios no tempo.

CARBONATAÇÃO/MIGRAÇÃO												
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12	
pc	carbonatação											
		m		m			m					

Figura 4.7 - Frente combinada 1 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento e m = migração.

Antes de iniciar o ensaio de migração, a parafina foi removida da lateral e da face do provete com o auxílio de uma espátula. Em seguida, para garantir que nenhum resíduo de parafina, que, por ventura, tenha penetrado de maneira um pouco mais profunda do que a superfície, permanecesse na face do provete, procedeu-se a uma retificação da face.

É importante deixar claro que a face através da qual houve a penetração do CO₂, que é a mesma face por onde haverá a penetração de Cl⁻, não foi retificada.

A Figura 4.8 clarifica a situação.

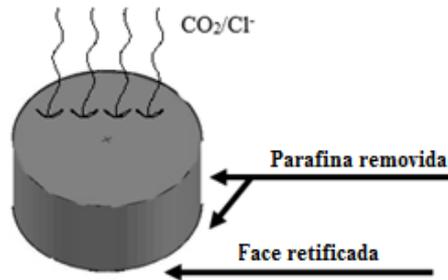


Figura 4.8 - Preparação do provete para o ensaio de migração de cloretos, após finalizado o ensaio de carbonatação.

O processo de retificação foi executado de maneira cautelosa a fim de garantir a integridade do provete. Durante este processo foram removidos, em média, 2 mm de altura do provete (Figura 4.9).



Figura 4.9 - Retificação dos provetes de betão: a - pormenor de encaixe do provete e b - processo de retificação.

Dado que a retificação poderia vir a alterar a estrutura dos poros na região da face, a fim de manter a igualdade entre situações e garantir uma análise final coerente, uma das faces dos provetes de referência também foi retificada antes destes provetes serem ensaiados. Ou seja, este provete não esteve revestido com parafina e não esteve em câmara de carbonatação mas também foi retificado.

Concluída a retificação, o ensaio de migração foi realizado exatamente como descrito no item 4.2.1. No final de cada ensaio de migração os provetes foram seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes e cada uma das partes foi destinada a uma análise distinta. Uma das partes foi destinada a determinação da profundidade de

penetração de cloretos e a outra parte foi destinada a determinação da profundidade de carbonatação (Figura 4.10). Nos dois casos foi utilizado o método colorimétrico conforme descrito no item 4.5.

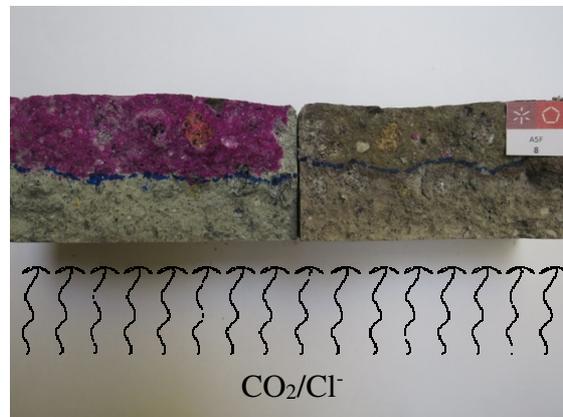


Figura 4.10 - Determinação da profundidade de carbonatação (esquerda) e da profundidade de penetração de cloretos (direita), após a conclusão do ensaio combinado.

Ensaio prévios realizados indicaram que não há diferenças entre o valor da profundidade de carbonatação alcançado após o ensaio de penetração de cloretos e aquele alcançado imediatamente após o ensaio de carbonatação. Contudo, no caso do período de carbonatação de sete meses, optou-se por utilizar provetes teste, ou seja, provetes que também foram submetidos à carbonatação acelerada durante sete meses mas que não foram seguidamente submetidos ao ensaio de migração de cloretos.

Carbonatação seguida de difusão de Cl^- por imersão - Frente combinada 2

Os provetes utilizados na frente combinada 2, FC2, são cilíndricos, $\text{Ø}100 \times 75$ mm, isolados com pintura epóxi. As dimensões dos provetes foram definidas tendo em conta o ensaio de difusão de cloretos por imersão. Já a escolha do material para o isolamento considerou, principalmente, a durabilidade da pintura epóxi dado que, neste caso específico, o provete esteve imerso em solução salina por um período prolongado de tempo.

Assim como no item anterior, após o período de cura e pré-condicionamento dos provetes iniciou-se o ensaio de carbonatação acelerada propriamente dito, de acordo com o descrito no item 4.2.1. Ao final de cada período de carbonatação, os provetes foram retirados da câmara e, seguidamente, submetidos ao ensaio de difusão de cloretos por imersão,

também descrito no item 4.2.1. A Figura 4.11 apresenta o desenvolvimento dos ensaios no tempo.

CARBONATAÇÃO/IMERSÃO												
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12	
pc	carbonatação											
		pc	pc	imersão					pc	imersão		

Figura 4.11 - Frente combinada 2 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.

Após a exposição aos cloretos, os provetes foram retirados do tanque de ensaio e, em seguida, com o auxílio de um berbequim, foram extraídas amostras em pó. Após a retirada das amostras em pó, os provetes foram seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes (Figura 4.12) e, como em FC1, uma das partes foi destinada a determinação da profundidade de penetração de cloretos e a outra parte foi destinada a determinação da profundidade de carbonatação, através do método colorimétrico. Neste caso específico, o pó extraído dos provetes foi utilizado para a determinação do teor de cloretos e, também, para a identificação do pH da amostra.



Figura 4.12 - Provetes rompido por compressão diametral após término do ensaio de difusão de cloretos por imersão e retirada de amostras em pó.

Ensaio de referência

Para avaliar o efeito da combinação de agentes agressores sobre a penetração de cloretos em betões, é preciso conhecer como a penetração de cloretos acontece na ausência do CO₂ para que seja possível avaliar, posteriormente, o impacto da carbonatação no transporte de cloretos. Assim, foram definidos dois ensaios de referência:

- migração de cloretos em regime não estacionário;

- difusão de cloretos por imersão em regime não estacionário.

Para funcionarem como referência, os ensaios acima citados foram realizados exatamente como descrito no item 4.2.1. Além disso, durante o período em que os provetes submetidos à ação combinada estiveram no processo de carbonatação acelerada, os provetes de referência estiveram isolados em ambiente de laboratório a fim de evitar o contacto com o CO₂, e a conseqüente carbonatação, e de garantir que todos os provetes seriam ensaiados com a mesma idade. As Figuras 4.13 e 4.14 mostram o desenvolvimento dos ensaios de referência no tempo.

MIGRAÇÃO											
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12
		m		m				m			

Figura 4.13 - Frente de referência 1 (FR1) - Desenvolvimento do ensaio de difusão de cloretos por migração no tempo, sendo m = migração.

IMERSÃO											
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12
								pc	imersão		

Figura 4.14 - Frente de referência 2 (FR2) - Desenvolvimento do ensaio de difusão de cloretos por imersão no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.

4.2.3. Influência da penetração de cloretos na evolução da frente de carbonatação em betões com e sem cinzas volantes

A combinação de ensaios foi, mais uma vez, definida tendo em consideração os objetivos a alcançar. Uma vez que, nesta fase da pesquisa, o objetivo principal é perceber como a ação combinada, penetração de cloretos e carbonatação, pode influenciar na penetração de CO₂, a combinação dos ensaios faz-se na seguinte sequência: penetração acelerada de cloretos seguida por carbonatação acelerada. A penetração acelerada de cloretos foi feita a partir dos ensaios de migração de cloretos e difusão de cloretos por imersão.

Além disso, para os provetes submetidos à ação combinada, tendo sete meses de carbonatação e para os seus similares de referência, após o ensaio de carbonatação, foram realizados ensaios de absorção de água com o objetivo de tentar identificar alterações na porosidade dos provetes que possam ter sido causadas pela ação dos agentes agressores aos quais estes provetes foram submetidos.

Migração de cloretos seguida de carbonatação - Frente combinada 3

Os provetes utilizados na frente combinada 3, FC3, foram cilíndricos, Ø100x50 mm, e, inicialmente, não foram isolados pois o primeiro ensaio da combinação, migração de cloretos, preconiza o provete sem isolamento. Após o período de cura e pré-condicionamento dos provetes iniciou-se o ensaio de migração de cloretos. Terminado o ensaio, ao contrário do que aconteceu nos ensaios de referência, os provetes não foram partidos mas sim encaminhados para o ensaio de carbonatação acelerada. Neste contexto, optou-se por estudar apenas o período de carbonatação mais desfavorável, ou seja, sete meses. A Figura 4.15 mostra o desenvolvimento dos ensaios no tempo.

MIGRAÇÃO/CARBONATAÇÃO												
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12	
pc	carbonatação											
m												

Figura 4.15 - Frente combinada 3 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento e m = migração.

Terminado o ensaio, os provetes foram retirados da câmara de carbonatação, seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes e, posteriormente, determinou-se a profundidade de carbonatação.

Difusão de cloretos por imersão seguida de carbonatação - Frente combinada 4

Os provetes utilizados na frente combinada 4, FC4, foram cilíndricos, Ø100x75 mm, isolados com pintura epóxi. Após o período de cura e pré-condicionamento dos provetes iniciou-se o ensaio de difusão de cloretos por imersão.

Terminado o ensaio, ao contrário do que aconteceu nos ensaios de referência, não foram extraídas amostras de pó dos provetes. Ao invés disso, eles foram encaminhados para o ensaio de carbonatação acelerada, durante sete meses. A Figura 4.16 mostra o desenvolvimento dos ensaios no tempo.

IMERSÃO/CARBONATAÇÃO											
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12
pc	imersão										
			pc	carbonatação							

Figura 4.16 - Frente combinada 4 - Desenvolvimento dos ensaios combinados no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.

Terminado este último ensaio, os provetes foram retirados da câmara, seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes e, posteriormente, determinou-se a profundidade de carbonatação.

Ensaio de referência

Para avaliar o efeito da combinação de agentes agressores sobre a evolução da frente de carbonatação em betões é necessário conhecer como a frente de carbonatação se comporta na ausência do Cl^- para que depois seja possível estudar o impacto da penetração de Cl^- na carbonatação do betão. Assim, o ensaio de carbonatação acelerada é o único ensaio possível de funcionar como referência para esta combinação de ensaios. Nesta fase, o ensaio de carbonatação foi realizado exatamente como descrito no item 4.2.1.

O objetivo do ensaio de referência aqui apresentado foi comparar os seus resultados com aqueles obtidos quando o provete foi previamente submetido à ação dos cloretos, FC3 e FC4. No entanto, a carbonatação ocorre em tempos e condições diferentes, quando comparamos a frente FC3 com a FC4 e, por isso, para o caso da carbonatação, é necessário avançar com duas frentes de ensaio de referência. A primeira, frente de referência 3 (FR3), permitirá relacionar os provetes que foram apenas carbonatados com aqueles que sofreram penetração de cloretos, antes da carbonatação, em um curto espaço de tempo, FC3 (Figura 4.17).

CARBONATAÇÃO													
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12		
pc	carbonatação												

Figura 4.17 - Frente de referência 3 - Desenvolvimento do ensaio de carbonatação no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.

Já a segunda frente de ensaio, frente de referência 4 (FR4), permitiu a relação com os provetes que estiveram expostos à penetração de cloretos por um período de tempo mais alargado, FC4 (Figura 4.18). Neste caso, durante o período em que os provetes submetidos à ação combinada estiveram imersos em solução com NaCl, 3 meses, os provetes de referência estiveram imersos em água destilada, a fim de garantir uma condição de humidade o mais próximo possível daquela alcançada em FC4 e garantir, também, que todos os provetes seriam ensaiados com a mesma idade.

CARBONATAÇÃO												
Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12	
				pc	carbonatação							

Figura 4.18 - Frente de referência 4 - Desenvolvimento do ensaio de carbonatação no tempo, sendo pc = pré-condicionamento.

4.2.4. Síntese temporal da realização dos ensaios relativos ao estudo da ação combinada em betões

A Figura 4.19 tenta tornar mais clara a sincronia temporal existente entre os ensaios realizados. Algumas observações são válidas para análise da figura:

- Todos os provetes de betão estiveram três meses em cura húmida, ou seja, ao período total de ensaio apresentado na figura abaixo, é necessário acrescentar três meses para conhecermos a idade dos provetes de betão;
- O período de pré-condicionamento, tanto no ensaio de difusão de cloretos por imersão quanto no ensaio de carbonatação, variou de acordo com a porosidade do provete. Os períodos apresentados na figura abaixo são períodos médios;
- Devido à elevada quantidade de provetes, as frentes de ensaio foram iniciadas de forma faseada. A composição do betão foi o critério utilizado. Assim, foram iniciadas todas as frentes de ensaio relativas à relação $a/l = 0,4$, passado uma semana foram iniciadas todas as frentes de ensaio relativas à relação $a/l = 0,5$ e assim por diante. Uma vez que existem quatro diferentes composições, há uma diferença de idade de três semanas entre os primeiros e os últimos provetes a entrarem em ensaio;
- Os ensaios de absorção de água também estão representados na figura 4.19.

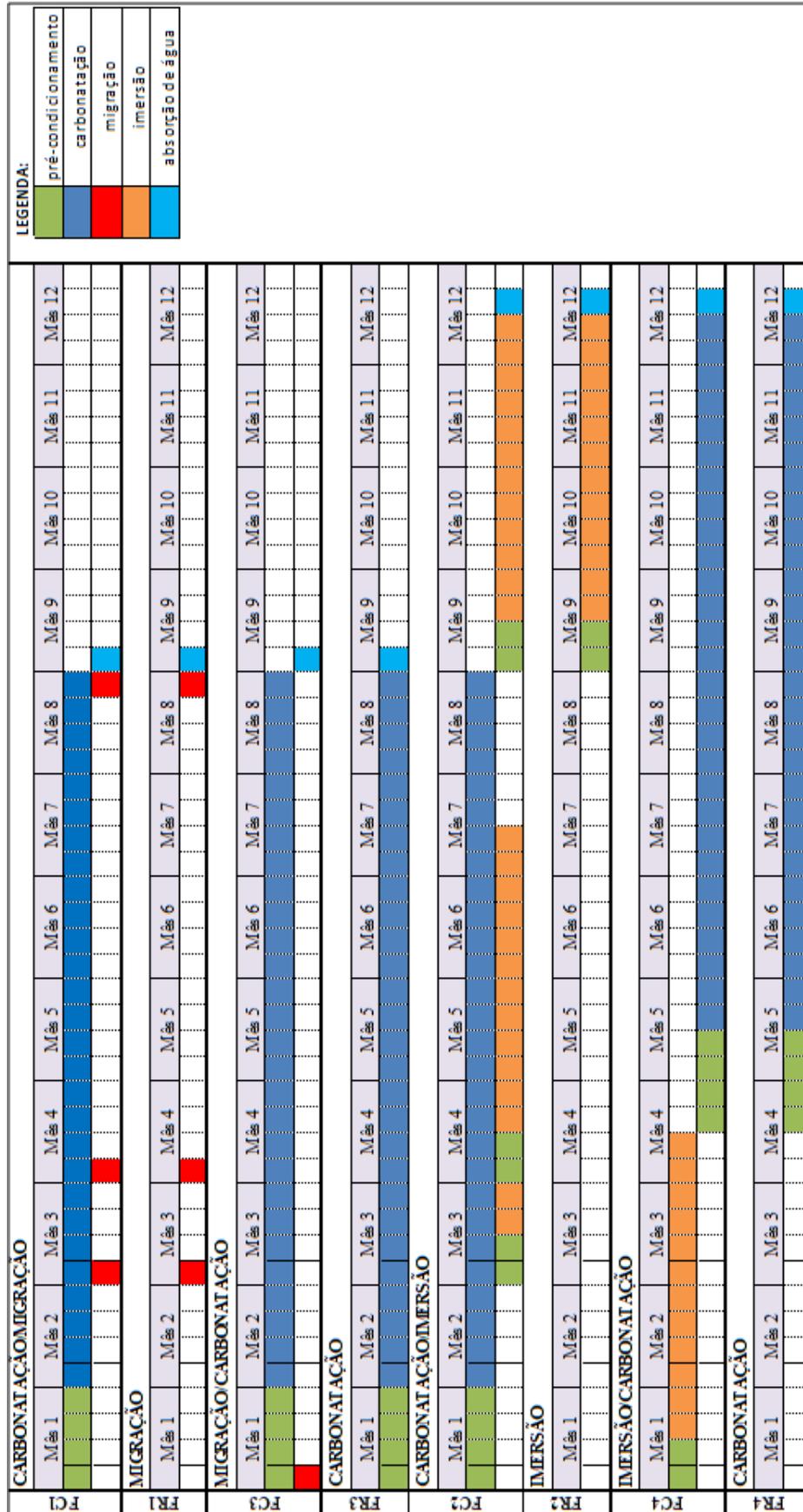


Figura 4.19 - Síntese temporal dos ensaios realizados no âmbito do estudo da ação combinada dos cloretos e da carbonatação através da combinação de ensaios acelerados.

4.3. ESTABILIDADE DO SAL DE FRIEDEL FACE À AÇÃO DA CARBONATAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO

Uma possível fonte de íons cloreto no betão está na forma de sal de Friedel ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Este sal é o resultado da combinação de cloretos e aluminato tricálcico e, no contexto da ação combinada, desempenha um papel importante devido à sua capacidade de fixar cloretos (Goni & Guerrero, 2003). No entanto, estudos apontam para um aumento da solubilidade do sal de Friedel com o aumento do grau de carbonatação (Sryavanshi & Swamy, 1996) uma vez que a sua estabilidade está relacionada ao pH da solução porosa (Sryavanshi & Swamy, 1996; Goni & Guerrero, 2003).

Com o objetivo de compreender melhor o papel do Sal de Friedel dentro da ação combinada estudada e, assim, proporcionar uma análise de resultados mais robusta, optou-se por investigar a estabilidade do Sal de Friedel face à ação da carbonatação. Como este estudo requer, inevitavelmente, a realização de análises ao nível da microestrutura, com o objetivo de evitar a interferência dos agregados nos resultados, decidiu-se utilizar provetes em pasta de cimento: P-CV0-0,50 e P-CV40-0,50. Estes provetes foram moldados de acordo com o item 3.2.2.

Inicialmente os provetes foram contaminados com cloretos através da imersão em solução com 30% NaCl durante 50 dias. Em seguida, passaram por dois períodos de carbonatação: um e dois meses. O ensaio de carbonatação foi realizado sob as condições descritas no item 4.2.1. Ao final de cada etapa, os provetes foram analisados em profundidades distintas, 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm, com o auxílio dos ensaios de DTA e DRX conforme explicado nos itens 6.6.2 e 4.6.3, respetivamente.

4.4. INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR

À medida que os ensaios relacionadas com a ação combinada dos cloretos e da carbonatação avançavam no tempo e geravam resultados, novas questões foram sendo colocadas. Assim, surgiu a necessidade de desenvolver investigações paralelas que auxiliassem na clarificação de algumas destas questões.

Neste sentido, os estudos apresentados a seguir buscaram, primeiro, conhecer melhor como os parâmetros de formação dos ciclos IS podem influenciar no seu resultado final e, segundo, como a carbonatação pode influenciar a penetração de cloretos, promovida pelo ensaio de migração, em argamassas com CV. Neste último caso optou-se por utilizar percentagens diferentes daquela utilizada no estudo desenvolvido com betões, 40%.

4.4.1. Ensaios cíclicos de imersão e secagem

Apesar do ensaio IS ser repetidamente utilizado na literatura atual com o objetivo principal de acelerar a penetração de cloretos em matrizes cimentícias, não há normas/especificações que o regulem e poucos são estudos específicos que ajudem a direcionar o investigador, considerando os objetivos a serem alcançados, para uma escolha acertada do ciclo de IS a utilizar.

Os ciclos utilizados no item 4.2 foram definidos tendo em conta uma revisão bibliográfica focada, alguma experiência adquirida em trabalhos laboratoriais anteriores (Malheiro, 2008) e em uma rápida investigação sobre a humidade dos provetes. No entanto, ao analisar os perfis de cloretos e as profundidades de carbonatação obtidas como resultado final dos ciclos IS, percebeu-se que os ciclos IS utilizados não permitiram alcançar profundidades de carbonatação que satisfizessem os objetivos da pesquisa. Desta forma, surgiu a necessidade de pensar de maneira mais aprofundada sobre os procedimentos utilizados para realização dos ensaios cíclicos IS.

Diversos são os fatores que podem variar durante a escolha de um ciclo IS, nomeadamente, o período total de ensaio, o período total do ciclo, o período de imersão (e, conseqüentemente, o de secagem), as condições de imersão (temperatura da solução, quantidade de NaCl, volume da solução, presença de hidróxido de cálcio...) e as condições de secagem (temperatura e humidade do ambiente, presença de CO₂...). Sendo assim, é fundamental entender de que maneira estes fatores influenciam no resultado final dos ciclos IS para que seja possível definir o ciclo a utilizar de maneira mais assertiva e eficaz.

Neste cenário, optou-se por estudar os seguintes parâmetros: período total do ciclo, período de imersão, período de secagem, concentração de NaCl na solução de imersão, presença de hidróxido de cálcio na solução de imersão e presença de CO₂ no ambiente de secagem. Os ciclos foram divididos em ciclos longos, 14 dias, e ciclos curtos, 7 dias, e

ambos tiveram um período total de ensaio de 2 meses. Também se realizou, paralelamente, o ensaio de difusão de cloretos por imersão com o objetivo principal de comparar a velocidade de penetração de cloretos dos dois ensaios.

Para estes ensaios, foram utilizados provetes em argamassa do tipo A-CV0-0,54. Todos os provetes iniciaram os ciclos em estado saturado. Durante o período de secagem em ambiente de laboratório, no caso dos ciclos IS, as condições ambientais foram sempre monitoradas, tendo-se registado um valor médio de $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$, $HR = 69 \pm 5\%$ e $\text{CO}_2 = 360 \pm 20\text{ppm}$.

Variação dos parâmetros estudados

- Períodos de imersão e secagem

Tanto para os ciclos IS curtos quanto para os longos, optou-se por investigar três diferentes combinações de períodos de imersão e secagem. No caso dos ciclos de 7 dias (curtos), ciclo I, teve-se: dois dias de imersão e cinco dias de secagem; três dias de imersão e quatro dias de secagem; quatro dias de imersão e três dias de secagem. Já para os ciclos de 14 dias (longos), ciclo II, teve-se: seis dias de imersão e oito dias de secagem; sete dias de imersão e sete dias de secagem; oito dias de imersão e seis dias de secagem. Além disso, estudou-se também a difusão de cloretos através da imersão, ciclo III, durante o mesmo período total de ensaio, 2 meses.

- Concentração de NaCl na solução de imersão

De modo a compreender de que modo a quantidade de sal interfere na penetração de cloretos, considerou-se importante estudar a sua variação. Para isso foram definidas três diferentes percentagens de NaCl: 3,50%, percentagem correspondente à salinidade média da água do oceano Atlântico (Florea & Brouwers, 2012), além de ser a percentagem estudada na fase anterior da pesquisa; 5%, por se tratar de um valor médio utilizado entre os investigadores do assunto (ver Tabela 2.3); 10%, por se considerar um valor bastante elevado.

- Presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na solução de imersão

Ainda sobre a solução de imersão, considerou-se importante estudar a influência da presença de hidróxido de cálcio na mesma por se acreditar que esta alteração pode influenciar na facilidade com que a penetração de cloretos ocorre nos provetes.

O hidróxido de cálcio é um dos principais compostos resultantes da hidratação do cimento Portland. De acordo com (Mehta & Monteiro, 1994), este composto possui uma morfologia bem definida, formando cristais prismáticos, sendo que o tamanho dos cristais aumenta conforme também aumenta o espaço livre (aumento da relação água/ligante). Em virtude de sua baixa superfície específica, que lhe confere um baixo poder de adesão, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é facilmente carregado pela água. Ao processo de dissolução e transporte do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dá-se o nome de lixiviação.

No caso dos provetes em imersão, após a dissolução, o transporte do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorre através do processo de difusão onde, em resumo, o composto será transportado da região de maior concentração, provete de material cimentício, para a região de menor concentração, solução de imersão, até que haja um equilíbrio. Com a remoção de sólidos abre-se caminho para a entrada de líquidos no provete que, no caso da imersão em solução contendo NaCl, pode proporcionar um transporte mais elevado de cloretos para o interior do mesmo. Além disso, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é um dos responsáveis pelo pH básico do betão e da argamassa. Se este composto for removido pode haver uma alteração no pH do material.

Por outro lado, se a solução de imersão for uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, não haverá lixiviação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do provete e as hipóteses acima levantas podem ser evitadas.

- Presença de CO_2 no ambiente de secagem

Sobre o ambiente de secagem, optou-se por estudar a influência da presença de CO_2 por se tratar da questão central deste trabalho. Para isso, durante o período de secagem os provetes foram colocados diretamente na câmara de carbonatação, calibrada da seguinte maneira: 20°C, 60%HR e 4% CO_2 (CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010).

Combinação de parâmetros

A combinação dos parâmetros estudados deu origem a cinco situações de ensaio que diferem entre si através dos seguintes aspetos: concentração de NaCl na solução de imersão, presença de Ca(OH)₂ na solução de imersão e presença de CO₂ no ambiente de secagem. A Tabela 4.4 apresenta as situações estudadas.

Tabela 4.4 - Combinação de parâmetros para as situações estudadas.

Situação	NaCl (%)	Ca(OH) ₂	CO ₂
A (referência)	3,50	-	-
B	5,00	-	-
C	10,00	-	-
D	3,50	Sim	-
E	3,50	-	Sim

Esta combinação de parâmetros foi repetida para todos os ciclos estudados e, dentro de cada ciclo, repetida para os diferentes períodos de IS, de acordo com a Figura 4.20.

A fim de melhor identificar os provetes utilizados nesta fase da pesquisa, a nomenclatura empregada relaciona-se com a situação estudada e com o período de secagem em dias, por exemplo, C3 representa um provete que foi submetido à situação C (10,00% NaCl, sem Ca(OH)₂ e sem CO₂) e ao período de secagem de 3 dias, consequentemente, 4 dias de imersão.

No caso dos provetes de imersão, a nomenclatura empregada relaciona-se com a situação estudada e o período de ensaio em dias, por exemplo, C60 representa um provete que foi submetido à situação C (10,00% NaCl, sem Ca(OH)₂ e sem CO₂) e ao período de ensaio comum a todos os provetes submetidos ao ensaio de imersão, 60 dias.

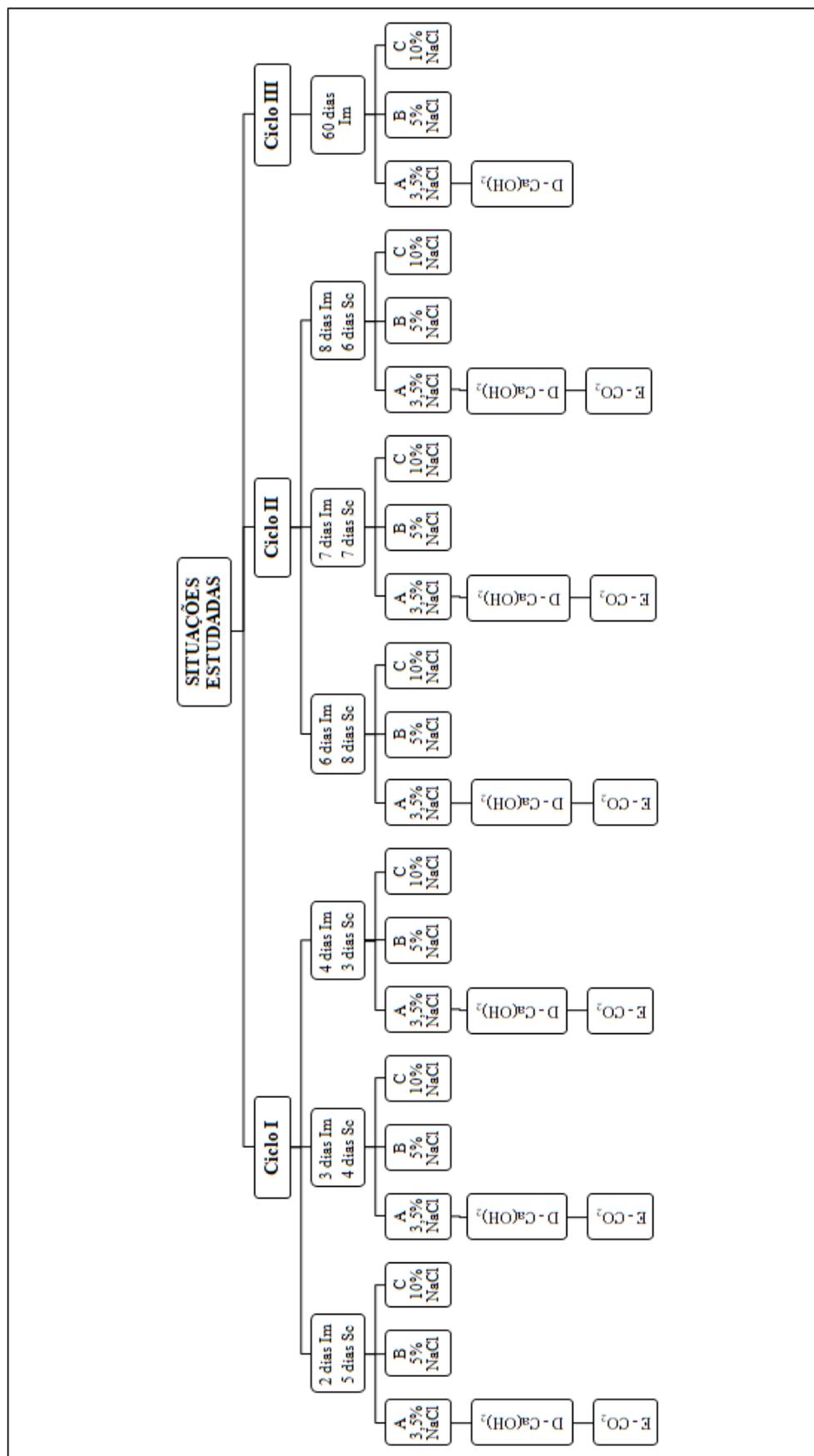


Figura 4.20 - Combinação dos parâmetros envolvidos no estudo dos ciclos IS, sendo Im = imersão e Sc = secagem.

Metodologia de ensaio

Tendo em conta os parâmetros relacionados com a solução de imersão, concentração de NaCl e presença de Ca(OH)_2 , os provetes foram divididos por recipientes distintos. Para garantir que a concentração de NaCl em cada recipiente não seria alterada durante o período de ensaio, aqui, como na fase anterior da pesquisa, além de trocar semanalmente a solução de imersão, tomou-se o cuidado de manter os recipientes das soluções sempre fechados para diminuir a evaporação da água e, conseqüentemente, evitar o aumento da concentração de iões cloreto.

A quantidade de solução utilizada em cada recipiente também foi controlada e respeitou a proporção 1:3, ou seja, o volume de um provete acomodado no recipiente correspondeu a três vezes o mesmo volume de solução lançada neste recipiente.

Preparados os recipientes, as soluções e o ambiente de secagem, o ensaio iniciou-se na fase de imersão, com o provete saturado, e teve continuidade com a fase de secagem. Esta alternância entre períodos de imersão e períodos de secagem foi repetida até o final do período total de ensaio, no caso, dois meses. Os períodos IS estão de acordo com a Figura 4.20. Concluído o período total de ensaio, determinou-se a profundidade de penetração de cloretos e a profundidade de carbonatação para cada um dos provetes.

No caso do ensaio de difusão de cloretos por imersão, o início aconteceu ao mesmo tempo que o ensaio de IS. Terminado o período total de imersão, dois meses, determinou-se a profundidade de penetração de cloretos para os provetes estudados. A forma de identificação dos agentes agressores em causa, cloretos e carbonatação, é explicada de maneira detalhada no item 4.5.

4.4.2. Avaliação do efeito da carbonatação na penetração de cloretos em argamassas contendo diferentes teores de cinzas volantes

Os resultados obtidos no item 4.2.2 corroboram os resultados de pesquisas anteriores (Montemor, et al., 2002; Chindaprasirt, et al., 2008; Lee, et al., 2013) e chamam a atenção para o importante papel das CV no contexto da ação combinada em causa. Dito isto,

optou-se por investigar o efeito da carbonatação na penetração de cloretos em matrizes cimentícias contendo diferentes percentagens de CV.

Material utilizado e características dos provetes

O material utilizado nesta fase da pesquisa foi definido tendo em conta a necessidade de se obter resultados expressivos em um curto espaço de tempo. Assim, optou-se por utilizar provetes em argamassa, por se tratar de uma matriz cimentícia mais porosa do que o betão, o que permitiu acelerar a penetração dos agentes agressores em causa e, conseqüentemente, obter resultados mais expressivos em um espaço de tempo menor. Foram utilizados provetes dos tipos: A-CV0-0,54, A-CV20-0,51, A-CV40-0,50 e A-CV60-0,69.

Como em todo o trabalho, as CV foram utilizadas em substituição ao cimento. A escolha das percentagens de substituição foram pensadas de maneira a dar continuidade ao estudo apresentado no item 4.2.2 Sendo assim, a percentagem de 40% foi repetida, uma vez que o material utilizado nesta fase da pesquisa, argamassa, é diferente daquele utilizado no item 4.4, betão, e definiu-se um valor acima, 60%, e um valor abaixo, 20%, dos 40% utilizados para o betão. Também foram moldados provetes sem adição de CV que serviram como referência na avaliação dos resultados finais.

Metodologia de ensaio

Mais uma vez, com o objetivo de obter resultados expressivos em um curto espaço de tempo, optou-se por utilizar o ensaio de migração de cloretos em detrimento ao ensaio de difusão de cloretos por imersão. A metodologia de ensaio utilizada foi em tudo semelhante aquela descrita no item 4.2.2 (Frente combinada 1), uma vez que, tratou-se de uma continuação daquele estudo. Assim, após o período de cura e pré-condicionamento dos provetes iniciou-se o ensaio de carbonatação acelerada propriamente dito. Foram definidos três períodos de carbonatação: 15, 60 e 90 dias. No final de cada período, os provetes foram retirados da câmara de carbonatação e, seguidamente, submetidos ao ensaio de difusão de cloretos por migração. A Figura 4.21 apresenta o desenvolvimento dos ensaios no tempo.

CARBONATAÇÃO/MIGRAÇÃO													
Sem 1	Sem 2	Sem 3	Sem 4	Sem 5	Sem 6	Sem 7	Sem 8	Sem 9	Sem 10	Sem 11	Sem 12	Sem 13	Sem 14
pc		carbonatação											
			m						m				m

Figura 4.21 - Desenvolvimento no tempo dos ensaios combinados em provetes de argamassa, sendo pc = pré-condicionamento e m = migração.

A fim de conhecer a forma como a penetração de cloretos se deu na ausência do CO₂ para que fosse possível avaliar, posteriormente, o impacto da carbonatação na penetração de cloretos nas argamassas estudadas, foram realizados ensaios de referência submetendo os provetes apenas a ensaios de migração. O desenvolvimento do ensaio no tempo pode ser visto na Figura 4.22.

MIGRAÇÃO													
Sem 1	Sem 2	Sem 3	Sem 4	Sem 5	Sem 6	Sem 7	Sem 8	Sem 9	Sem 10	Sem 11	Sem 12	Sem 13	Sem 14
			m						m				m

Figura 4.22 - Desenvolvimento no tempo do ensaio de difusão de cloretos por migração em provetes de argamassa, sendo m = migração.

Durante o período em que os provetes submetidos à ação combinada estiveram dentro da câmara de carbonatação, os provetes de referência estiveram isolados em ambiente de laboratório a fim de evitar o contacto com o CO₂, e a conseqüente carbonatação, e de garantir que todos os provetes seriam ensaiados com a mesma idade.

No final de cada ensaio de migração os provetes foram seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes e, diferente do que acontece no ensaio de referência, cada uma das partes foi destinada a uma análise distinta. Uma das partes foi destinada a determinação da profundidade de penetração de cloretos e a outra parte foi destinada a determinação da profundidade de carbonatação.

Além disso, para os provetes submetidos aos 90 dias de carbonatação e para os seus similares de referência, após o ensaio de migração, foram realizados ensaios de absorção de água (capilaridade e imersão) com o objetivo de tentar identificar alterações na porosidade do provete que possam ter sido proporcionadas pela ação dos agentes agressores aos quais estes provetes foram submetidos.

4.5. IDENTIFICAÇÃO DOS AGENTES AGRESSORES

Os agentes agressores em estudo podem ser identificados nos provetes através de vários métodos. Alguns destes métodos são apenas qualitativos, outros são também quantitativos, mas todos são de elevada importância para a compreensão do fenómeno da penetração do agente agressor na matriz cimentícia estudada. Nas alíneas seguintes serão abordados os métodos utilizados aqui para a determinação de parâmetros relativos à penetração dos Cl⁻ e à carbonatação.

Neste ponto da investigação é importante lembrar que em todos os ensaios que incluíram a penetração dos Cl⁻ e a carbonatação, combinados ou não, os provetes foram preparados de forma a simular uma penetração unidimensional dos agentes agressores.

4.5.1. Iões cloreto

Método colorimétrico - Determinação da profundidade de penetração de cloretos livres através da aspersão de nitrato de prata

O mecanismo utilizado nesta pesquisa para determinação da profundidade de penetração de cloretos foi a aspersão de nitrato de prata, AgNO₃, (0,1N). Este método colorimétrico utilizado em matrizes cimentícias é prático e rápido, contudo, as condições de utilização devem ser bem entendidas para que seja possível tomar partido das vantagens inerentes à utilização do mesmo.

Para avaliar a profundidade de penetração de cloretos, os provetes estudados foram partidos, com o auxílio de uma prensa, perpendicularmente à direção da penetração dos Cl⁻. Posteriormente, a superfície fraturada na qual se pretende determinar a presença de cloretos livres foi pulverizada com uma solução de AgNO₃ (0,1N).

Esta solução reage com os iões cloreto precipitando AgCl que é identificado através de uma coloração esbranquiçada na superfície do provete. Já na região sem cloretos ou com cloretos combinados, há formação de um precipitado de Ag₂O que pode ser identificado através de uma coloração castanha, Figura 4.23.



Figura 4.23 - Identificação da profundidade de penetração de cloretos através da aspersão de solução de AgNO_3 : zona inferior do provete (esbranquiçada) - presença de cloretos livres e zona superior do provete (castanha clara) - ausência de cloretos livres.

Após, aproximadamente, 15 minutos da aspersão da solução sobre o provete é possível medir a profundidade de penetração de cloretos, o que foi feito de 10 em 10mm como recomendado pela especificação LNEC (E463, 2004).

No caso dos provetes que foram submetidos à ação combinada, Cl^- e CO_2 , é importante referir que o AgNO_3 também reage com os carbonatos formando um precipitado esbranquiçado. Sendo assim, tomou-se o cuidado de utilizar uma parte do provete para a medição da profundidade de carbonatação e a outra parte para a medição da penetração de cloretos conforme pode ser visto na Figura 4.10.

Tabela 4.5 - Resumo das concentrações de AgNO_3 e % limite de cloretos para viragem de coloração (Real, et al., 2015).

Autor	Concentração de AgNO_3	% de cloretos sobre o peso de cimento (ponto de viragem)
Otsuki <i>et al.</i> (1993)	0,1 N	0,15%
Collepari (1997)	0,1 N	0,01%
Andrade <i>et al.</i> (1999)	0,1 N	1,14% \pm 1,40%
Meck & Sirivivatnanon (2003)	0,1 N	0,90%
He <i>et al.</i> (2011)	0,1 N	0,011% até 2,27%
Kim <i>et al.</i> (2013)	Acima de 0,05 N	0,05%

Outro ponto a ter em consideração é o limite de cloretos para a viragem da coloração quando se utiliza a solução de AgNO_3 0,1N. Infelizmente, também aqui não há consenso sobre um valor. A Tabela 4.5, retirada do trabalho de revisão bibliográfica desenvolvido por (Real, et al., 2015) mostra a discrepância entre os valores encontrados na literatura.

Apesar das limitações apresentadas, a aspersão de nitrato de prata é um método qualitativo importante que pode e, sempre que possível, deve ser usado associado a outras técnicas para determinação da presença de cloretos livres.

Método químico - Determinação do teor de cloretos livres e totais

A determinação do teor de cloretos através de análises químicas, neste trabalho, está completamente associada ao traçado do perfil de cloretos e é fundamental para a formação das principais conclusões da investigação.

Desde o início do processo, a obtenção das amostras em pó, até a execução das análises químicas propriamente ditas, realizou-se um trabalho árduo e minucioso e, por isso mesmo, muito demorado. O traçado de um único perfil de cloretos, por exemplo, está associado à obtenção e análise de 18 amostras.

Um passo importante para a obtenção de um resultado final com a maior precisão possível é a retirada das amostras do provete em estudo. Assim, antes de apresentar os métodos de análise química utilizados para a determinação do teor de cloretos, apresenta-se o método de retirada da amostra.

- Obtenção das amostras do provete

Existem alguns métodos possíveis de serem utilizados para retirada de amostras dos provetes como, por exemplo, perfuração a seco, desgaste a seco e corte com posterior moagem. No entanto, por ser considerado o método mais simples, com o menor custo e menos destrutivo (Lage, 2013), optou-se por utilizar a perfuração a seco. Este método também é recomendado pelo RILEM (RILEM-TC-178-TMC, 2013).

A recomendação RILEM sugere que as amostras sejam extraídas no sentido da superfície para o interior, com o recurso a um berbequim, com espessura mínima de 5 mm e que sejam executadas entre 5 e 8 profundidades. Nesta investigação, foram estudadas 6 camadas, cada uma com 5mm de espessura, resultando numa profundidade total estudada de 30,00 mm. Em laboratório este processo foi executado da seguinte forma:

- Marcação dos pontos para abertura dos orifícios na superfície dos provetes. No caso dos provetes de argamassa, devido às suas dimensões, marcou-se apenas um

ponto. Já no caso do betão, com o objetivo de obter uma maior quantidade de amostra, foram marcados quatro pontos;

- Utilização de duas brocas para a abertura mais precisa do furo. Com recurso à broca de menor diâmetro, 6 mm, foram sendo marcadas as profundidades de 5mm e, a cada profundidade atingida, a broca de 6mm era substituída pela broca de maior diâmetro, 16 mm, que foi utilizada no sentido de recolher uma maior quantidade de pó a cada profundidade. Deve-se posicionar a broca perpendicularmente à superfície do provete a fim de evitar que o provete parta lateralmente antes de atingir a profundidade desejada;
- Recolha do pó em sacos plásticos individuais, identificados de acordo com o tipo de provete e a profundidade da amostra. Durante a recolha do pó, pedaços de provete que, eventualmente, viessem a se misturar na amostra, eram imediatamente rejeitados;
- Limpeza do furo para evitar que a amostra seguinte fosse contaminada com material proveniente do furo anterior;
- Limpeza dos materiais acessórios utilizados (pincel, espátula, recipiente para recolha da amostra, broca, etc.);
- Execução de um novo furo.

A Figura 4.24 ilustra algumas etapas deste processo.

As amostras de pó recolhidas permaneceram guardadas em sacos plásticos até a altura da execução das análises químicas. Este período entre a recolha e a análise da amostra variou conforme o tipo de análise pretendido.

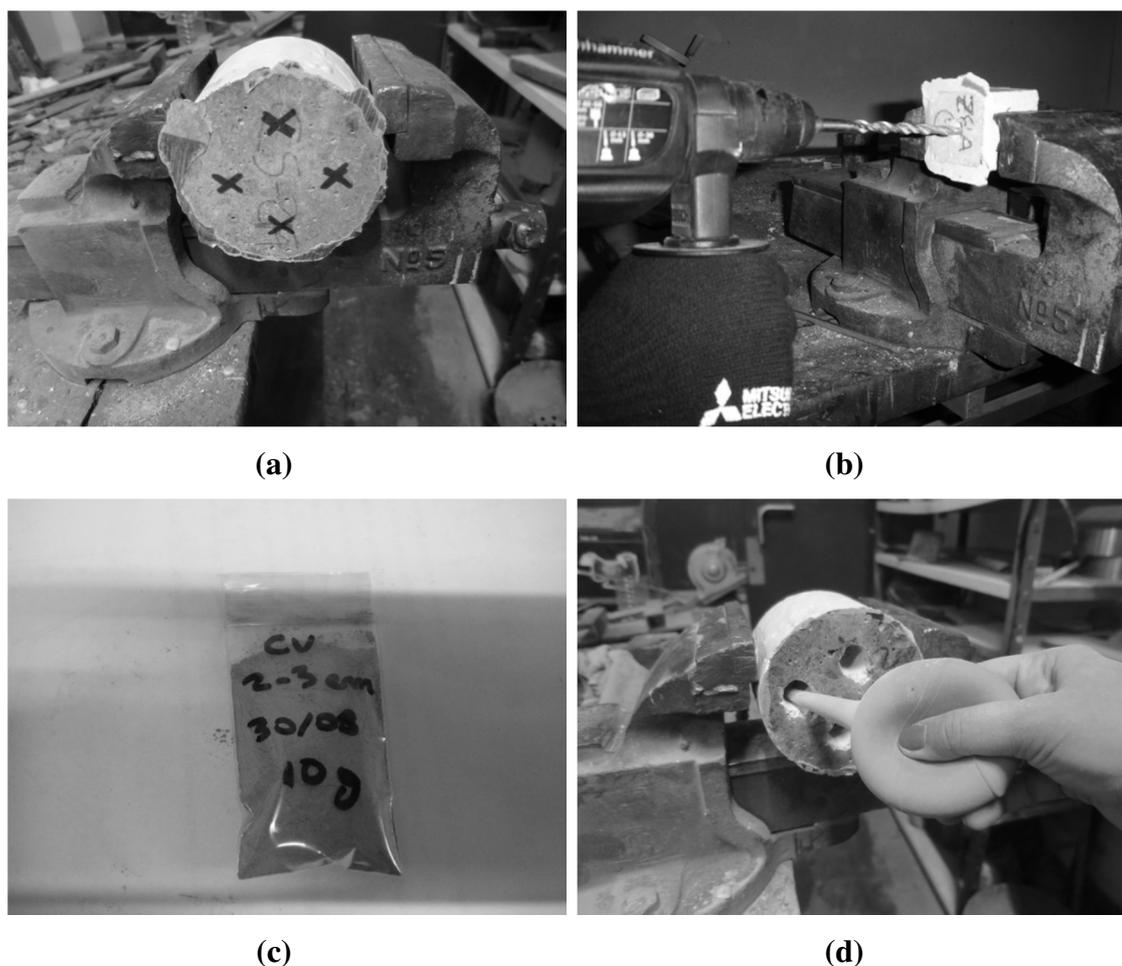


Figura 4.24 - Etapas do processo de retirada de amostra dos provetes: a - marcação dos pontos para abertura dos buracos na superfície dos provetes, b - execução de buraco no provete, c - recolha da amostra em pó em sacos plásticos individuais e d - limpeza do buraco para execução do próximo furo.

- Teor de cloretos totais

A determinação do teor de cloretos totais, soma dos cloretos livres, combinados e adsorvidos, foi realizada através do método de Volhard, recomendado pelo RILEM (RILEM-TC-178-TCMa, 2002), que preconiza a forma de extrair e o modo de determinar o conteúdo total de cloretos na amostra.

De acordo com esta recomendação, para cada situação em estudo deve-se analisar, pelo menos, duas amostras. Cada amostra deve possuir $1 \pm 0,0001\text{g}$ e deve ter uma finura tal que consiga passar pela peneira com abertura de malha igual 0,16 mm. A fim de proporcionar um melhor tratamento estatístico aos resultados, no caso dos provetes em betão, optou-se por analisar três amostras para cada situação. Já no caso dos provetes em argamassa, devido à janela temporal disponível, optou-se por seguir a recomendação e

analisar apenas duas amostras. Além disso, tanto para as amostras em betão quanto para as amostras em argamassa, o peneiramento foi realizado por amostragem. Esta decisão foi tomada uma vez que se observou, experimentalmente, que o pó resultante da perfuração com o berbequim já possuía a finura pretendida.

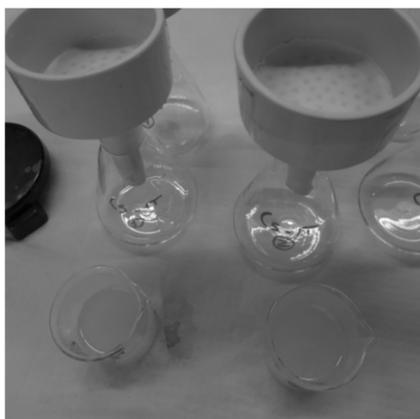
De forma sucinta, este método consiste na extração de cloretos através de ataque ácido (HNO_3) e fervura, seguida da precipitação dos cloretos pela adição de nitrato de prata (AgNO_3) e posterior titulação do excesso deste reagente com tiocianato de amônio (NH_4SCN), utilizando sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) como indicador, Figura 4.25.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.25 - Etapas do processo de determinação do teor de cloretos totais: a - pesagem da amostra, b - fervura após ataque ácido, c - filtragem e d - titulação volumétrica

Esta fase do trabalho desenvolvido no Laboratório de Polímeros e Ambiente pertencente ao Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho. Por se tratar de uma

área de atuação muito específica e, de todo, diferente da realidade vivida em um laboratório de materiais de construção, onde foi desenvolvida a maior parte deste trabalho, a recomendação RILEM (RILEM-TC-178-TCMa, 2002) foi seguida escrupulosamente.

De posse dos dados obtidos após a titulação, o teor de cloretos da amostra, expresso em percentagem em relação ao peso da amostra (% Cl), foi calculado utilizando a Equação 4.5.

$$\%Cl = \frac{3,5453V_{Ag}M_{Ag}(V_2 - V_1)}{mV_2} \quad (4.5)$$

onde:

V_{Ag} - volume de $AgNO_3$ adicionado, cm^3 ;

M_{Ag} - molaridade da solução de $AgNO_3$;

V_1 - volume de NH_4SCN utilizado na amostra analisada, cm^3 ;

V_2 - volume de NH_4SCN utilizado na análise em branco, cm^3 ;

m - massa da amostra, g.

- Teor de cloretos livres

A determinação do teor de cloretos livres através da extração da fase líquida dos poros do betão é a forma mais precisa (RILEM-TC-178-TCMb, 2002) contudo, devido à dificuldade de acesso à técnica, optou-se por utilizar o método de análise de cloreto solúvel em água em betão endurecido proposto pelo RILEM (RILEM-TC-178-TCMb, 2002), que preconiza a forma de extrair e o modo de determinar o conteúdo de cloretos livres na amostra com base na extração com água destilada.

De acordo com a recomendação do RILEM, para cada situação em estudo deve-se analisar, pelo menos, duas amostras. Cada amostra deve possuir $5 \pm 0,001$ g e deve ter uma finura tal que consiga passar pela peneira com abertura de malha igual 0,315 mm. Assim como para determinação do teor de cloretos totais, também aqui optou-se por analisar três amostras de betão para cada situação e realizar o peneiramento por amostragem. O processo de determinação dos cloretos livres é simples, porém moroso

(Figura 4.26). A fase de extração dos cloretos livres acontece quando a amostra em pó entra em contacto com uma determinada quantidade de água destilada por um determinado período de tempo. Segue-se a filtragem, que resulta numa solução a ser neutralizada pela adição do ácido nítrico (HNO_3).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.26 - Principais etapas do processo de determinação do teor de cloretos livres: a - extração de cloretos em água destilada, b - adição de ácido nítrico, c - titulador automático preparado para a titulação e d - titulação potenciométrica

Finalmente, a quantificação dos cloretos livres é realizada a partir de uma titulação potenciométrica com base na adição de AgNO_3 , que foi realizada no Laboratório de Polímeros e Ambiente do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, com recurso a um titulador automático da marca CRISON.

Por questão de prioridade, para um melhor andamento da pesquisa, o teor de cloretos livres não foi determinado para os provetes em argamassa.

De posse dos dados obtidos após a titulação, o teor de cloretos livres da amostra, expresso em percentagem em relação ao peso da amostra (% Cl), foi calculado utilizando as Equações 4.6 e 4.7.

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{V_t} \quad (4.6)$$

$$\%Cl = \frac{3,545C_{\text{AgNO}_3}V_eV_f}{M_{pe}V_p} \quad (4.7)$$

onde:

C_{AgNO_3} - concentração de nitrato de prata, N;

C_{HCl} - concentração de ácido clorídrico, N;

M_{pe} - massa da amostra, g;

V_{HCl} - volume de ácido clorídrico, ml;

V_t - volume de nitrato de prata adicionado, ml;

V_e - volume de nitrato de prata adicionado durante a titulação, ml;

V_f - volume da solução filtrada, ml

V_p - volume da solução utilizado para a titulação, ml.

No entanto, quando a concentração de cloretos livres era muito baixa, o teor de cloretos foi calculado utilizando as Equações 4.6 e 4.8.

$$\%Cl = \frac{3,545C_{\text{AgNO}_3}(V_e - V_f)V_f}{M_{pe}V_p} \quad (4.8)$$

4.5.2. Carbonatação

Método colorimétrico - Determinação da profundidade de carbonatação através da aspersão de fenolftaleína

No contexto desta investigação, o CO_2 está intrinsecamente ligado ao fenómeno da carbonatação. Há vários métodos disponíveis que auxiliam na determinação do avanço da frente de carbonatação em materiais cimentícios. Contudo, a aspersão de fenolftaleína na superfície fraturada do provete é o mais utilizado entre os investigadores da área (Coutinho, 1998), pelo menos, de vinte anos atrás até agora.

O dióxido de carbono que penetra através da superfície do material cimentício pode reagir com componentes alcalinos da pasta de cimento, principalmente $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este processo, carbonatação, conduz a uma redução do valor do pH da solução dos poros para valores inferiores a 9. A redução do valor do pH pode ser visível através da mudança de cor de um indicador adequado (RILEM-CPC-18, 1988), no caso, a fenolftaleína.

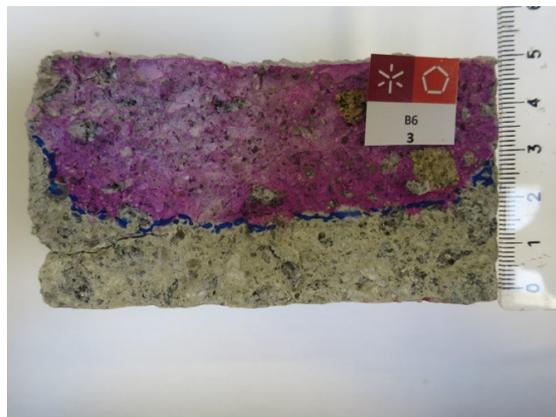


Figura 4.27 - Identificação da profundidade de carbonatação do provete através da aspersão de solução de fenolftaleína: zona inferior do provete (incolor) - carbonatada e zona superior do provete (avermelhada) - não carbonatada.

Para avaliar o avanço da frente de carbonatação através deste método colorimétrico, os provetes estudados foram partidos, com o auxílio de uma prensa, perpendicularmente à direção da penetração do CO_2 . Posteriormente, a superfície fraturada na qual se pretendia determinar a profundidade de carbonatação foi pulverizada com uma solução com 1% de fenolftaleína (indicador) e 70% de álcool etílico. A solução de fenolftaleína em meio com o pH inferior a 9, material carbonatado, permanece incolor. Ao contrário, quando a

solução entra em contacto com um meio de pH superior a 9, apresenta uma cor avermelhada, Figura 4.27.

Vinte e quatro horas após a pulverização da solução de fenolftaleína na superfície fraturada, quando o limite entre o betão carbonatado e o não carbonatado é frequentemente mais evidente, a profundidade da carbonatação foi medida em 5 pontos diferentes, de acordo com a recomendação RILEM (RILEM-CPC-18, 1988) e com a especificação LNEC (E391, 1993).

Apesar de não identificar a alteração no valor do pH ao longo do provete, a relação entre custo, praticidade e benefício é extremamente elevada e, provavelmente, por este motivo, este método continua a ser amplamente utilizado.

Método químico - Determinação da profundidade de carbonatação através da determinação da potência de hidrogénio (pH)

À medida que o dióxido de carbono penetra através da superfície do provete e reage com componentes alcalinos da pasta de cimento, em especial com o Ca(OH)_2 , vai ocorrendo uma alteração discreta do valor do pH até que ele passe dos valores normais de um material cimentício, acima de 12, para valores onde já se considera o provete carbonatado, menor que 9.

Assim, com o objetivo principal de conhecer ao pormenor o comportamento do pH dentro do provete e, conseqüentemente, conhecer melhor a evolução do processo de carbonatação, em alguns casos estudados nesta investigação optou-se por determinar a variação do pH ao longo da profundidade do provete, o que, analogamente ao perfil de cloretos, pode-se chamar de perfil de pH.

A determinação do pH foi realizada de acordo com o método de digestão de amostra em pó proposto por (McPolin, et al., 2007). Este método não determina o pH exato da fase líquida do betão, mas representa bem a variação do pH do material de forma relativa. Para tal, as amostras foram extraídas exatamente como descrito no item “Obtenção das amostras do provete”. Em seguida, cada amostra em pó foi depositada em um recipiente contendo água destilada numa relação sólido:líquido igual a 1:20. A quantidade de pó utilizada foi, em média, de 1 g. O recipiente foi então selado, Figura 4.28 (a), e

permaneceu em ambiente de laboratório durante 24 horas a fim de permitir o equilíbrio da mistura.

Após 24 horas, o pH da solução resultante foi medido para determinar a sua alcalinidade, Figura 4.28 (b). A medição do pH foi feita com o auxílio de um medidor de pH que, assim como toda a estrutura para o ensaio, foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Polímeros e Ambiente pertencente ao Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho.

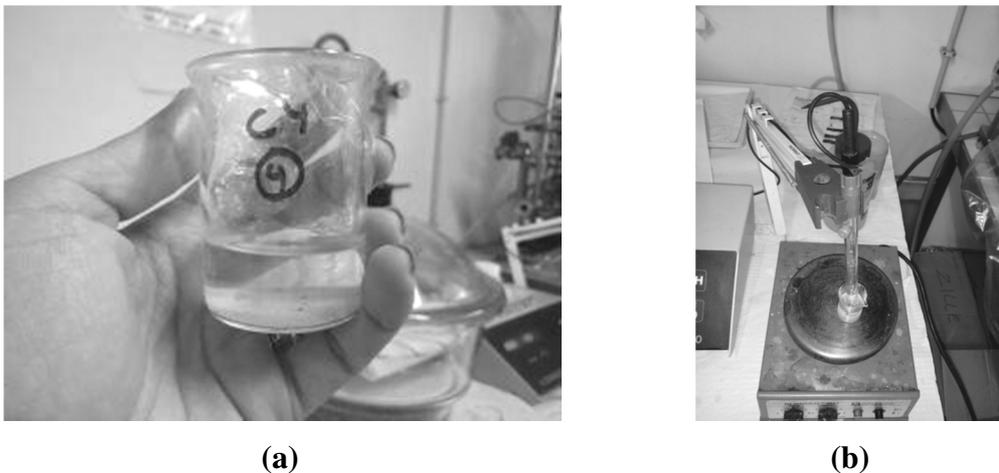


Figura 4.28 - Preparação da amostra e determinação do pH: a - recipiente selado contendo amostra do provete em pó e água destilada numa proporção 1:20 e b - medição do pH.

O método para determinação do pH ocorreu na seguinte sequência:

- Calibração do medidor de pH com o auxílio de soluções tampão (esta calibração é feita apenas uma vez por dia);
- Filtragem da solução que se deseja determinar o pH para um novo copo graduado de laboratório limpo e identificado;
- Introdução de uma barra magnética no copo;
- Medição do pH da amostra mergulhando o eletrodo do medidor de pH no copo e, após estabilização, registando o valor;
- Intercalar cada medição com a lavagem com água destilada e a secagem do eletrodo, a fim de atenuar a ocorrência de erros.

Sendo estas medidas feitas para diferentes profundidades, foi possível traçar um perfil que ilustra a variação do pH medido com a profundidade do provete estudado.

4.6. ENSAIOS COMPLEMENTARES

Alguns ensaios complementares foram desenvolvidos durante a pesquisa com o objetivo principal de conhecer melhor a estrutura do material estudado e, desta forma, auxiliar na discussão dos resultados alcançados.

Inicialmente, a estrutura porosa dos materiais cimentícios em causa foi estudada através da determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade e da absorção de água por imersão, que foram determinados com base nas especificações LNEC (E393, 1993) e (E394, 1993), respetivamente, e, por isso, não cabe aqui entrar em detalhes sobre o método utilizado. Além disso, em situações mais específicas, foram realizadas análises microestruturais que serão abordadas nos itens a seguir.

4.6.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Este ensaio teve como principal objetivo a avaliação da porosidade das argamassas e betões estudados no sentido de tentar identificar alterações causadas pelos agentes agressores em causa, Cl^- e CO_2 . Para tal, foram utilizadas amostras sólidas cujo valor aproximado da massa foi igual a 1g, no caso das argamassas, e 10 g no caso dos betões.



Figura 4.29 - Porosímetro de mercúrio AUTO PORE IV utilizado durante a pesquisa.

Uma vez que o ensaio de porosimetria requer a remoção completa da água da amostra antes da intrusão do mercúrio, as amostras foram secas em estufa a 60 °C, durante 24 horas, antes do início do ensaio.

Este ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório de Materiais de Construção, da Universidade da Beira-interior, com o auxílio de um porosímetro de mercúrio de varredura Auto Pore IV (Figura 4.29), com uma faixa de pressão entre 0,10 e 33000 psi. O ângulo de contato e a tensão superficial do mercúrio foram considerados 130° e 0,485 N/m, respetivamente. As pressões foram convertidas em diâmetro de poro equivalente utilizando a equação de Washburn (Washburn, 1921), Equação 4.9.

$$d = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (4.9)$$

onde:

d - diâmetro do poro (μm);

γ - tensão superficial (mN/m);

θ - ângulo de contato entre o mercúrio e a parede dos poros (°);

P - pressão líquida no menisco de mercúrio no momento da medida de intrusão cumulativa (MPa).

4.6.2. Análise termogravimétrica

Para a realização deste ensaio foram utilizadas amostras em pó, provenientes de provetes de pasta de cimento e provetes de betão. A região de interesse de cada provete foi inicialmente partida com recurso à prensa utilizada durante os ensaios de resistência à compressão e, posteriormente, transformada em pó com o auxílio de um moinho de disco da marca HERZOG.

Este ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, com o auxílio de uma termobalança SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA da marca TA Instruments, sob atmosfera de árgon num caudal de 100 ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O intervalo de temperatura variou conforme o objetivo em causa, começando sempre em 10°C e, numa

primeira fase, atingindo os 1200°C e, numa segunda fase, chegando apenas aos 800°C. A preparação do pó e o seu acondicionamento antes do início da análise termogravimétrica propriamente dita, podem ser vistos na Figura 4.30.

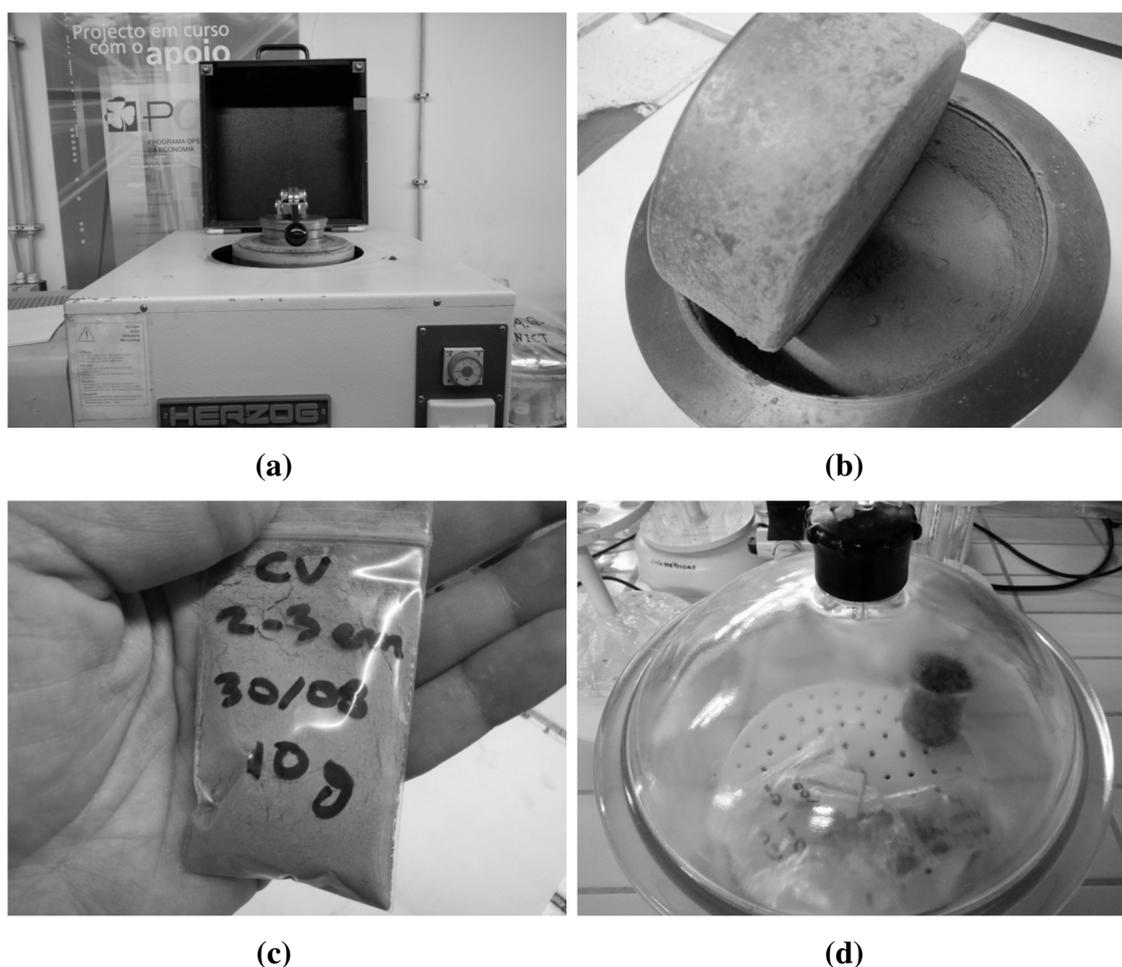


Figura 4.30 - Preparação do pó e o seu acondicionamento antes do início da análise termogravimétrica: a - moinho de disco utilizado, b - amostra transformada em pó, c - identificação e acondicionamento das amostras em sacos e d - amostras guardadas em um exsicador para evitar o contacto com a humidade.

4.6.3. Difração de raios-X

Este ensaio teve como objetivo principal a identificação das fases cristalinas das amostras estudadas. Foram utilizadas amostras em pó, com aproximadamente 1g, originadas a partir de provetes de pasta de cimento. Partes dos provetes que pertenciam a regiões que interessavam para a análise foram inicialmente partidas e, em seguida, transformadas em pó, com o auxílio de um almofariz em ágata, Figura 4.31.

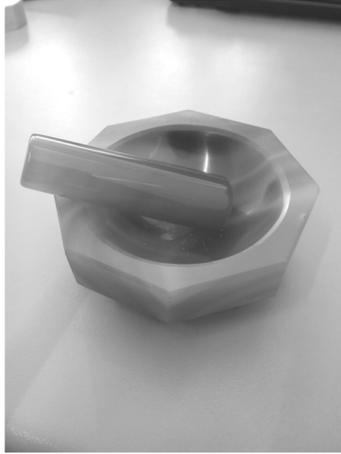


Figura 4.31 - Almofariz em ágata utilizado na preparação de amostras para o ensaio de DRX.

Este ensaio foi realizado nas instalações do laboratório dos Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT). A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada usando a técnica de DRX recorrendo ao equipamento Bruker AXS D8 Discover com radiação Cu-K α ($\lambda=1,54060\text{\AA}$). O varrimento 2θ variou entre 5° e 50° com uma velocidade de $0,04^\circ/2s$. A identificação das fases cristalinas foi realizada através do software EVA e com a base de dados ICDD-2015 (International Center for Diffraction Data).

Capítulo 5

RESULTADOS ALCANÇADOS

O Capítulo 5 apresenta os resultados alcançados para os ensaios desenvolvidos durante a pesquisa e encontra-se dividido em três grandes partes: estudo da ação combinada dos cloretos e da carbonatação em argamassas, estudo da ação combinada em betões e investigação complementar. Estes resultados, salvo indicação no texto, representam a média de valores obtidos para três provetes estudados. Além disso, a fim de facilitar a leitura do capítulo, os resultados relativos à ação combinada (cloretos e carbonatação), quando expressos graficamente, apresentam-se na cor azul. Da mesma forma, os resultados de referência (realização isolada dos ensaios de carbonatação, migração e imersão de cloretos) são apresentados na cor vermelha.

O capítulo inicia com a apresentação dos resultados obtidos para o estudo da ação combinada em argamassas através do ensaio cíclico de imersão e secagem. São apresentadas as profundidades de carbonatação, os perfis de cloretos totais e os parâmetros de durabilidade estudados. Na segunda parte do trabalho são apresentados os resultados do estudo da ação combinada em betões através da utilização dos ensaios de carbonatação acelerada, migração de cloretos e difusão de cloretos por imersão. Nesta fase, são apresentadas as profundidades de carbonatação e os valores de pH, os coeficientes de difusão de cloretos determinados pelo ensaio de migração, os perfis de cloretos totais e os perfis de cloretos livres. A ação da carbonatação sobre o sal de Friedel também é abordada nesta parte do trabalho. Assim, apresentam-se também os resultados alcançados para os ensaios de microestrutura, nomeadamente, DRX e DTA. A terceira, e última, parte do trabalho diz respeito aos estudos complementares desenvolvidos em argamassas. O ensaio de imersão e secagem foi estudado de maneira mais aprofundada e são aqui apresentadas as profundidades de penetração de cloretos atingidas para as diferentes situações estudadas. Estes resultados foram analisados estatisticamente através de ferramentas como a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey. Além disso, também se investigou o papel das cinzas volantes em argamassas sujeitas à ação combinada. Desta forma, apresentam-se os valores de profundidade de carbonatação e os coeficientes de difusão de cloretos por migração obtidos.

É importante lembrar que as diferentes situações apresentadas neste capítulo não são avaliadas entre si, não havendo cruzamento de dados, especialmente entre resultados de referência e resultados provenientes da ação combinada dos cloretos e da carbonatação. As análises cruzadas serão apresentadas no Capítulo 6 de acordo com os objetivos propostos.

5.1. COMBINAÇÃO DE MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO BETÃO ATRAVÉS DE ENSAIOS CÍCLICOS DE IMERSÃO E SECAGEM

5.1.1. Carbonatação

A Tabela 5.1 apresenta as profundidades médias das frentes de carbonatação obtidas para as condições e os períodos de exposição estudados².

Tabela 5.1- Profundidades de carbonatação obtidas para provetes em argamassa após submetidos ao ensaio IS.

Nome	Período de cura (dias)	Período total de ensaio (meses)	Profundidade de carbonatação (mm)					
			Ciclo A	Cov (%)	Ciclo E	Cov (%)	Ciclo F	Cov (%)
A-CV0-0,52	90	2	3,60	25,00	7,60	13,16	-	-
A-CV0-0,52	90	6	4,80	14,58	5,60	7,14	-	-
A-CV0-0,52	28	2	4,90	0,82	4,60	0,43	9,40	1,06
A-CV40-0,56	90	2	11,50	2,60	16,50	8,48	-	-
A-CV40-0,56	90	6	13,40	3,73	18,30	3,82	-	-

Analisando os provetes submetidos à ação combinada, ciclo A (Cl⁻/CO₂), observa-se a superioridade dos valores de profundidade de carbonatação obtidos para as argamassas com CV, A-CV40-0,56, quando comparados aos valores obtidos para as argamassas sem CV, A-CV0-0,52, independentemente do período de cura e de ensaio. Este comportamento era esperado já que as argamassas sem CV desenvolvem maior quantidade de Ca(OH)₂ e, quando submetidas à presença de CO₂, o avanço da frente de carbonatação é, portanto, mais lento quando comparado às argamassas com CV. Ao incorporar pozolana às argamassas, há uma redução no teor de Ca(OH)₂ e no nível de pH da fase líquida da argamassa. Assim, as argamassas com CV são mais suscetíveis à carbonatação (Montemor, et al., 2002). No caso dos provetes ensaiados durante dois meses, os valores obtidos para os provetes com CV são, aproximadamente, três vezes superiores àqueles obtidos para os provetes sem CV, sendo esta a maior diferença de valores verificada.

² Referência à nomenclatura e às principais características das argamassas pode ser vista na Tabela 4.1.

No caso dos provetes submetidos à ação do CO₂, ciclo E (H₂O/CO₂), a superioridade dos valores de carbonatação obtidos para os provetes com CV matem-se. Contudo, neste caso, a maior diferença de valores ocorre para os provetes ensaiados durante seis meses. Aqui, mais uma vez, os valores obtidos para os provetes com CV são, aproximadamente, três vezes superiores àqueles obtidos para os provetes sem CV.

A Tabela 5.2 mostra o aumento da profundidade de carbonatação para as argamassas com CV, ensaiadas durante dois e seis meses, em comparação com as argamassas sem CV ensaiadas nos mesmos períodos.

Tabela 5.2 - Aumento da profundidade de carbonatação das argamassas com CV quando comparadas com as argamassas sem CV no contexto dos ensaios IS.

Ciclo	Período de ensaio (meses)	Aumento da profundidade de carbonatação das argamassas com CV quando comparadas às argamassas sem CV (%)
A (Cl⁻/CO₂)	2	320
	6	279
E (H₂O/CO₂)	2	138
	6	327

Sobre a exposição das argamassas sem CV à ação exclusiva do CO₂ em ambiente controlado, Ciclo F, pode-se dizer que este ambiente é mais gravoso para o material do que os ambientes cíclicos estudados, Ciclo A e Ciclo F, uma vez que conduz a uma maior profundidade de carbonatação, independentemente do tipo de provete, do tipo de ciclo e do período de cura (Tabela 5.1). Este comportamento, muito provavelmente, poderá estar relacionado com o maior período de exposição ao CO₂ proporcionado pelo Ciclo F, além das condições de humidade.

5.1.2. Penetração de cloretos

Os resultados relacionados com os cloretos são apresentados em forma de perfis. Em toda a investigação, optou-se por apresentar a quantidade de cloretos com relação à massa da amostra analisada. Os perfis de cloreto total obtidos para as situações abrangidas nesta fase podem ser vistos nas Figuras 5.1 - 5.3. Cada ponto do perfil representa o valor médio de duas amostras analisadas, como sugerido pela recomendação RILEM utilizada para determinação do teor de cloretos total (RILEM-TC-178-TCMa, 2002).

No estudo das argamassas sem CV, a figura a seguir apresenta os resultados obtidos para as argamassas curadas por 28 dias, Figura 5.1 (a), e por 90 dias, Figura 5.1 (b), após submetidas ao ciclo C (Cl^-/O_2) durante dois e seis meses.

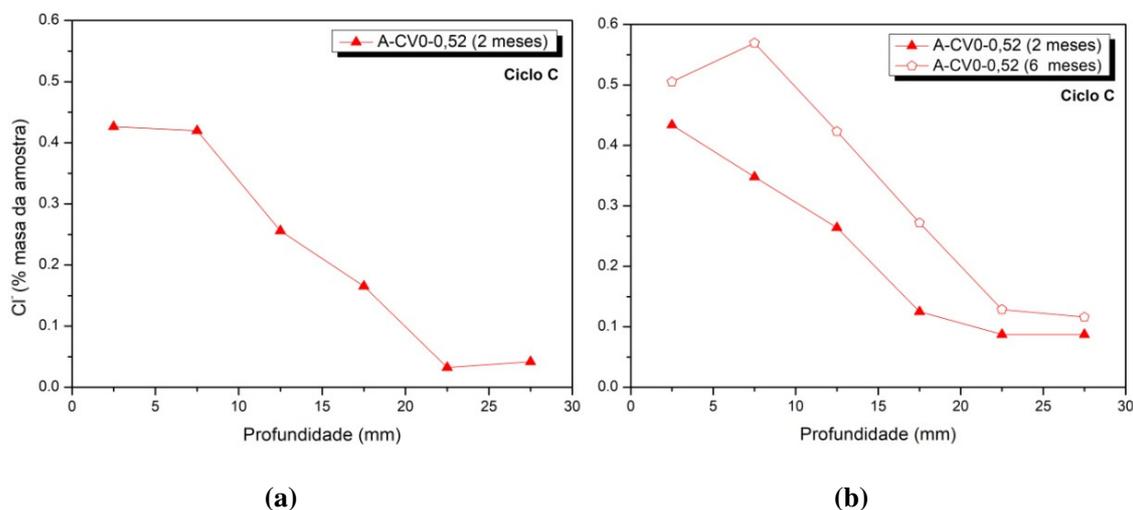


Figura 5.1 - A-CV0-0,52 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos ao ciclo C (Cl^-/O_2): a - 28 dias de cura e b - 90 dias de cura.

Os provetes A-CV0-0,52, curados por 28 dias e submetidos à ação dos cloretos, Ciclo C, Figura 5.1 (a), apresentam um perfil com tendência de valores decrescentes no sentido superfície-interior, além de uma ligeira tendência à formação de pico próximo à superfície. Perto dos 22,50 mm de profundidade, o teor de cloretos estabiliza-se em valores próximos ao 0,02% Cl^- . A tendência para formação de pico verificada no perfil acima, representa uma formação típica dos ensaios IS, relacionadas com a constante entrada e saída de água na matriz cimentícia (Coutinho, 1998). Os picos também podem estar relacionados com a diferença existente entre o material da superfície e o material do interior.

No caso dos provetes A-CV0-0,52 curados por 90 dias, Figura 5.1 (b), observam-se perfis com comportamentos diferentes entre si. O perfil obtido para os provetes submetidos a dois meses de ensaio não apresenta o pico típico dos ensaios de IS, havendo, desde a superfície, uma acentuada redução nos valores do teor de cloretos ao longo da profundidade estudada. Este facto, muito provavelmente, poderá estar relacionado com o período e condições de secagem utilizados e poderá significar que, por não ter havido uma secagem eficiente, o mecanismo de transporte predominante tenha sido a difusão.

No que diz respeito à influência do período de cura no transporte de cloretos, pode-se dizer que as principais diferenças entre os provetes A-CV0-0,52, dois meses de ensaio, curados por 28 e por 90 são, primeiro, a tendência à formação de pico próximo à superfície que aparece apenas para os provetes curados por 28 dias e, segundo, a região de estabilização dos valores de cloretos que apresentam valores mais reduzidos também para os provetes curados por 28 dias.

Ainda sobre o estudo dos provetes sem CV, a figura a seguir apresenta os resultados obtidos para as argamassas curadas por 28 dias, Figura 5.2 (a), e por 90 dias, Figura 5.2 (b), após submetidas ao ciclo A (Cl/O₂) durante dois e seis meses.

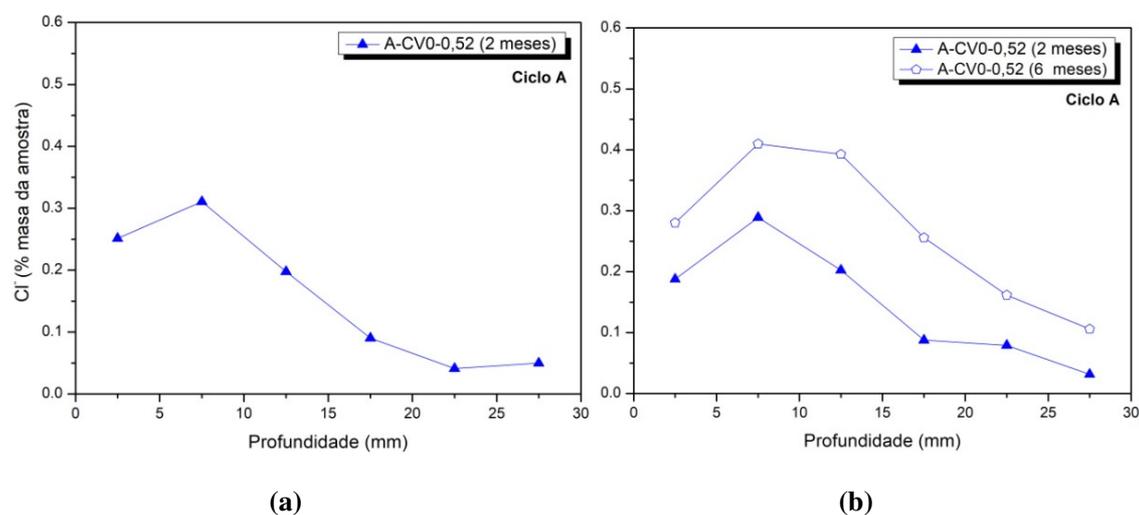


Figura 5.2 - A-CV0-0,52 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos ao ciclo A (Cl⁻/CO₂): a - 28 dias de cura e b - 90 dias de cura.

Para os provetes A-CV0-0,52, curados por 28 dias e submetidos à ação combinada dos cloretos e da carbonatação, Ciclo A, Figura 5.2 (a), o perfil de cloretos apresenta-se como um típico perfil de IS, com formação de pico na região próxima à superfície e posterior redução no teor de cloretos ao longo da profundidade estudada.

Já os provetes A-CV0-0,52 curados por 90 dias, Figura 5.2 (b), apresentam um comportamento similar independentemente do período de ensaio. É possível observar nestes perfis a formação de picos na região próxima a superfície que, neste caso específico, também pode estar relacionada com a carbonatação do provete que proporciona uma diferença mais acentuada entre o material da superfície e do interior do provete. Após os picos observa-se uma acentuada descida nos valores do teor de cloretos

em ambos os casos. A diferença marcante entre estes perfis são os valores do teor de cloretos ao longo da profundidade do provete. Como esperado, uma vez que os provetes estiveram sujeitos aos agentes agressores por um período mais prolongado, o perfil obtido para os provetes submetidos a seis meses de ensaio possui maiores teores de cloreto ao longo dos 30,00 mm estudados.

No estudo das argamassas com CV, A-CV40-0,56, a Figura 5.3 apresenta os resultados obtidos para as argamassas curadas por 90 dias e, em seguida, submetidas aos ciclos A (Cl^-/CO_2) e C (Cl^-/O_2), durante dois e seis meses.

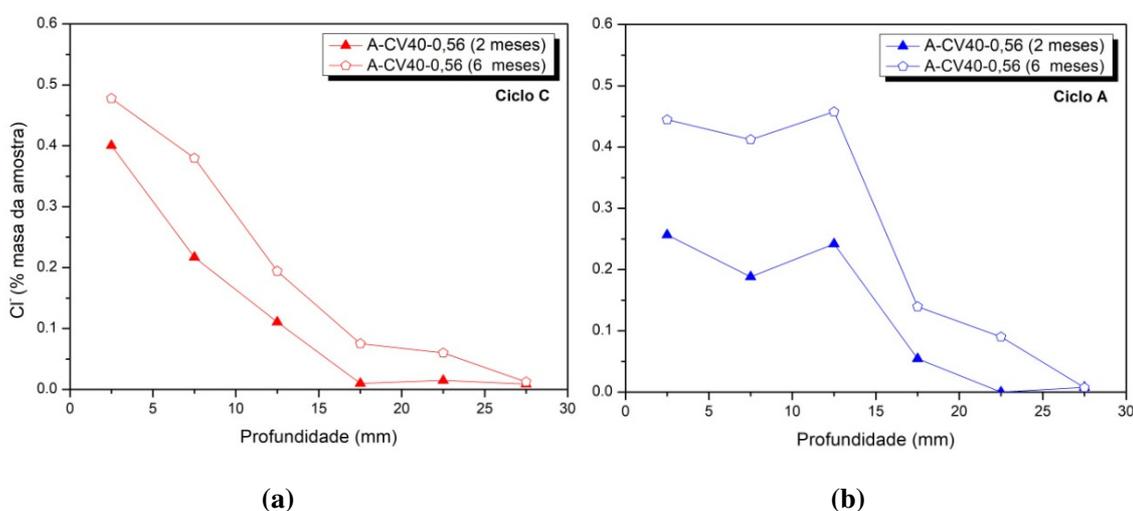


Figura 5.3 - A-CV40-0,56 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos ao ensaio IS, após diferentes períodos: a - ciclo C (Cl^-/O_2) e b - ciclo A (Cl^-/CO_2).

Os provetes A-CV40-0,56 submetidos ao ciclo C, Figura 5.3 (a), apresentam perfis com comportamentos similares sendo que, em ambos os casos, não há formação de picos típicos do ensaio de IS o que, mais uma vez, pode levar a crer que houve uma predominância do mecanismo de difusão sobre o mecanismo de IS. Além disso, a estabilização nos valores do teor de cloretos ocorre muito próximo aos 17,50 mm de profundidade e com valores muito reduzidos. Aqui, mais uma vez, a principal diferença entre estes perfis são os valores do teor de cloretos ao longo do perfil que são mais elevados para os provetes submetidos a seis meses de ensaio.

Já os provetes A-CV40-0,56 submetidos ao ciclo A, Figura 5.3 (b), assim como para os provetes A-CV0-0,52 curados por 90 dias, apresentam um comportamento similar independentemente do período de ensaio. Nestes perfis o pico de cloretos apresenta-se

numa região um pouco mais distante da superfície, o que reforça a ideia da influência da carbonatação sobre a formação destes picos. Após os picos, observa-se uma acentuada descida nos valores do teor de cloretos que chegam a atingir valores mínimos próximos aos 0,007% Cl⁻, em ambos os casos. A principal diferença entre os perfis de cloretos obtidos para os provetes submetidos a dois e seis meses de ensaio, continua a ser os valores de teor de cloretos ao longo do perfil, sendo os valores apresentados para os seis meses de ensaio os mais elevados.

5.1.3. Estudo dos parâmetros de durabilidade

Importa lembrar que o estudo dos parâmetros abaixo foi realizado após a conclusão dos ciclos a que os provetes estiveram submetidos. Assim, a idade de ensaio dos provetes é o somatório entre o período de cura e o período de ensaio.

Absorção de água por capilaridade

A cinética da absorção capilar é apresentada através de curvas que traduzem a variação da quantidade de água absorvida por unidade de superfície do provete em contacto com a água, em função da raiz quadrada do tempo. Estas curvas são apresentadas nas Figuras 5.4 a 5.8 e representam o valor médio de absorção de água por capilaridade obtido para três provetes. Este ensaio foi realizado após a conclusão dos ciclos A (Cl⁻/CO₂), C (Cl⁻/O₂), E (H₂O/CO₂) e F (CO₂) e, também, para provetes que permaneceram em ambiente de laboratório, sem serem ensaiados, durante o período dos ciclos.

A Figura 5.4 mostra os resultados obtidos para os provetes A-CV0-0,52 (28 dias de cura), após terem sido submetidos aos diferentes ciclos estudados. Já a Figura 5.5 apresenta estes mesmos resultados para os provetes A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56 para os provetes que permaneceram em ambiente de laboratório durante o período dos ciclos.

As Figuras 5.6 - 5.8 finalizam a apresentação das curvas de absorção capilar, mostrando os resultados obtidos para os provetes A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56, após submetidos aos ciclos estudados. Em todas estas figuras também está representado, em pormenor, o período de ensaio considerado para o cálculo dos coeficientes de absorção

de água por capilaridade (S), quatro horas (Coutinho, 1998), bem como os respetivos valores de S ($\text{kg/m}^2/(\text{min})^{1/2}$).

A Figura 5.4 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes A CV0 0,52 (28 dias de cura) terem sido submetidos aos ciclos A (Cl/CO_2), C (Cl/O_2), E ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) e F (CO_2) durante dois meses.

Como esperado para este tipo de ensaio, o comportamento observado reflete uma absorção capilar mais significativa na fase inicial, com uma maior inclinação da curva, e que, de seguida, adquire um ritmo mais lento, podendo chegar ao patamar de estabilização de valores, que representa o preenchimento da rede capilar. Esta diferença de ritmo parece encontrar explicação no facto da água penetrar primeiro nos poros de maiores dimensões acessíveis, preenchendo posteriormente os poros capilares mais finos (onde a absorção é mais lenta) e os poros cujo acesso depende desses menores (Coutinho 1998).

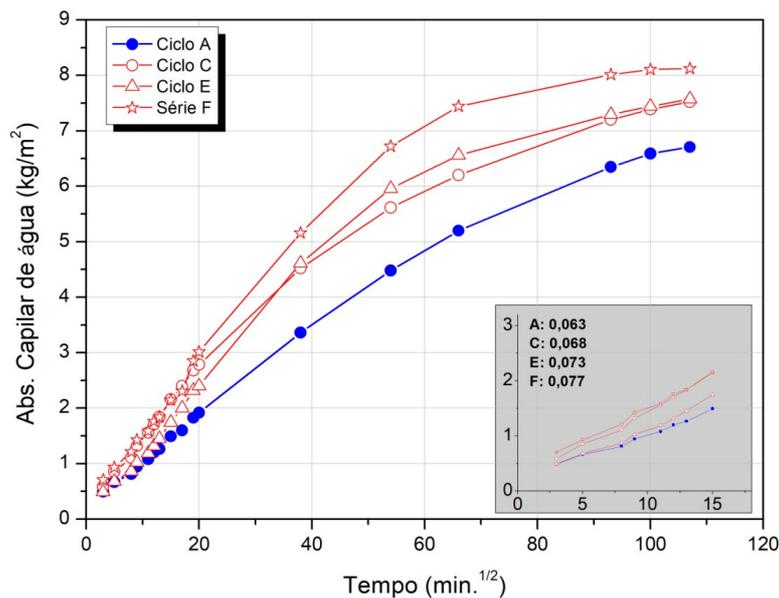


Figura 5.4 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas A-CV0-0,52 (28 dias de cura) após submetidas aos ciclos A, C, E e F, durante dois meses.

De uma maneira geral, a curva que representa o ciclo A apresenta os menores valores de absorção capilar, ao longo de todo o ensaio, dentro das situações mostradas na Figura 5.4. Já os maiores valores são obtidos para os provetes do ciclo F. No entanto, esta diferença de valores é pouco significativa. Os valores de S confirmam isto mesmo.

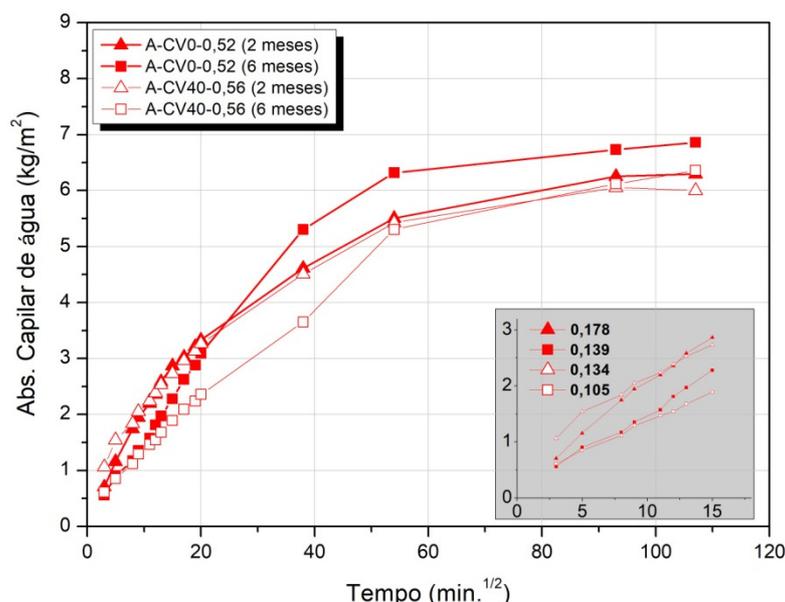


Figura 5.5 - Provetes de referência - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56, após diferentes períodos de permanência em laboratório.

A Figura 5.5 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56 terem permanecido em ambiente de laboratório durante dois ou seis meses. Estes provetes podem ser chamados de *provetes de referência*, uma vez que não foram submetidos à ação de qualquer agente agressor.

Sobre o comportamento destes provetes de, de uma maneira geral, pode-se dizer que apresentam um comportamento bastante similar ao longo do período estudado. Os valores obtidos para S corroboram esta afirmação e evidenciam uma diferença pouco significativa entre os valores obtidos para os provetes sem CV e os obtidos para os provetes com CV, sendo estes os valores de absorção capilar mais reduzidos.

A Figura 5.6 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56 terem sido submetidos ao ciclo C (Cl/O₂). Mais uma vez, as curvas apresentadas possuem uma absorção capilar mais significativa na fase inicial, adquirindo, de seguida, um ritmo mais lento.

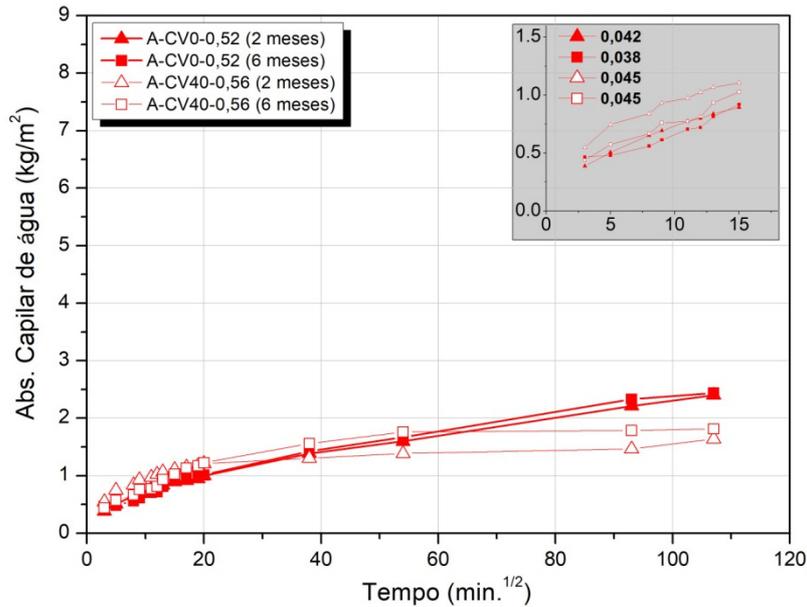


Figura 5.6 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas, 90 dias de cura, após serem submetidas ao ciclo C (Cl/O₂).

No que diz respeito à absorção capilar de água em argamassas com diferentes composições, as curvas apresentadas na Figura 5.6 apontam para valores aproximados de absorção capilar para todas as situações estudadas, independentemente do período em que estiveram submetidas ao ciclo C. No troço inicial das curvas é possível distinguir valores um pouco superiores para os provetes com CV apesar de ser evidente a semelhança entre as inclinações de todas as curvas (ver gráfico de pormenor da Figura 5.6). Este comportamento reflete-se nos valores obtidos para S que são bastante semelhantes, ou seja, indicam uma velocidade de absorção capilar quase idêntica para todas as argamassas estudadas.

Após a fase inicial do ensaio, os provetes A-CV40-0,56 destacam-se por apresentar um certo distanciamento entre os valores obtidos para dois e seis meses de ensaio, o que não acontece para os provetes A-CV0-0,52. Além disso, os provetes A-CV40-0,56 rapidamente atingem uma estabilização de valores que pode ser observada nas curvas quase que imediatamente após as primeiras quatro horas de ensaio, o que também não acontece para os provetes A-CV0-0,52. Este comportamento no troço final das curvas apresentadas, associado à semelhança entre suas inclinações verificada no troço inicial, leva a crer que os provetes ensaiados possuem uma quantidade de poros de maior diâmetro muito semelhantes entre si e, a maior diferença entre eles, reside na quantidade

dos poros de menor diâmetros que parece ser menor para os provetes com CV, o que explica a rápida estabilização de valores no troço final da curva.

No que diz respeito ao período de ensaio, tanto para os provetes A-CV40-0,56 quanto para os A-CV0-0,52, observa-se valores ligeiramente superiores para os provetes ensaiados durante seis meses quando comparados aos provetes ensaiados apenas dois meses. Neste caso, dentro das condições estudadas, o período de exposição ao agente agressor em causa, Cl^- , parece não ter grande influência sobre a absorção capilar de água. A diferença de valores, pouco significativa, verificada no troço final dos provetes A-CV40-0,56 poderá estar relacionada com as reações pozolânicas que ocorrem por um período superior ao da cura adotada, 90 dias, e podem alterar a microestrutura da matriz cimentícia.

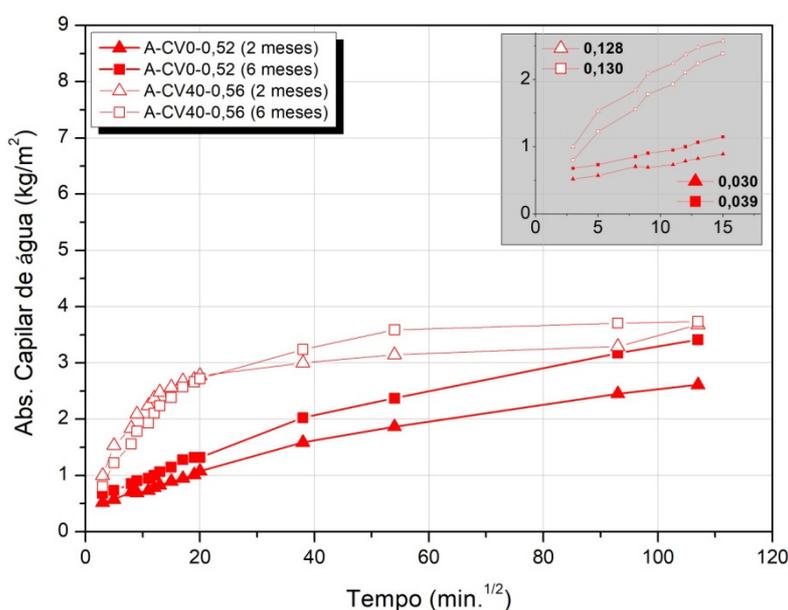


Figura 5.7 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas, 90 dias de cura, após serem submetidas ao ciclo E ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$).

A Figura 5.7 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes A-CV0-0,52 (90 dias de cura) e A-CV40-0,56 terem sido submetidos ciclo E ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$). Aqui, mais uma vez, as curvas obtidas vão ao encontro do que se espera para este tipo de ensaio.

Sobre a absorção capilar de água em argamassas com diferentes composições, as curvas apresentadas na Figura 5.7 apontam para valores de absorção capilar superiores, ao longo de todo o ensaio, para os provetes A-CV40-0,56, independentemente do período de

ensaio. Nas primeiras horas de ensaio, este comportamento fica mais evidente nos valores obtidos para S que se mostram bastante superiores para os provetes A-CV40-0,56. No caso dos provetes A-CV40-0,56 submetidos a dois meses de ensaio, o valor obtido para S é 4,27 vezes superior ao valor obtido para os provetes A-CV0-0,52. Já para os provetes A-CV40-0,56 submetidos a seis meses de ensaio, o valor de S é 3,33 vezes superior aos provetes A-CV0-0,52. Uma das explicações para este comportamento poderá estar relacionada com os poros capilares de maior diâmetro, que proporcionam uma absorção rápida da água e, neste caso, parecem existir em maior quantidade nas argamassas A-CV40-0,56.

Passada a fase inicial do ensaio, observa-se uma forte redução no declive das curvas dos provetes A-CV40-0,56 e, em seguida, uma estabilização de valores. Já para os provetes A-CV0-0,52, apesar de haver uma trajetória descendente nas curvas apresentadas, não é possível afirmar que exista uma estabilização consistente dos valores durante o período estudado. Especula-se que o comportamento acima descrito poderá estar relacionado com os poros capilares de menor diâmetro, que proporcionam uma absorção mais lenta da água e, neste caso, parecem existir em menor quantidade nas argamassas A-CV40-0,56.

No que diz respeito ao período de ensaio, tanto para os provetes A-CV40-0,56 quanto para os provetes A-CV0-0,52, há uma diferença de valores de absorção entre as curvas dos que estiveram submetidos ao ciclo E durante dois meses e dos que estiveram submetidos ao mesmo ciclo durante seis meses. Observa-se que para os provetes A-CV0-0,52 há, desde o início do ensaio, um distanciamento crescente nos valores de absorção obtidos para os provetes ensaiados durante dois e seis meses.

Já os provetes A-CV40-0,56 apresentam valores muito próximos durante as primeiras horas de ensaio (ver gráfico de pormenor da Figura 5.7) e, apenas a partir daí, se inicia um distanciamento considerável nos valores obtidos para os provetes ensaiados durante dois e seis meses. Neste caso, para as condições estudadas, observa-se que o período de exposição ao agente agressor em causa, CO₂, influencia de diferentes formas a absorção capilar de água.

A Figura 5.8 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos ao ciclo A (Cl⁻/CO₂). Aqui, mais uma vez, as curvas obtidas vão ao encontro do que se espera para este tipo de ensaio.

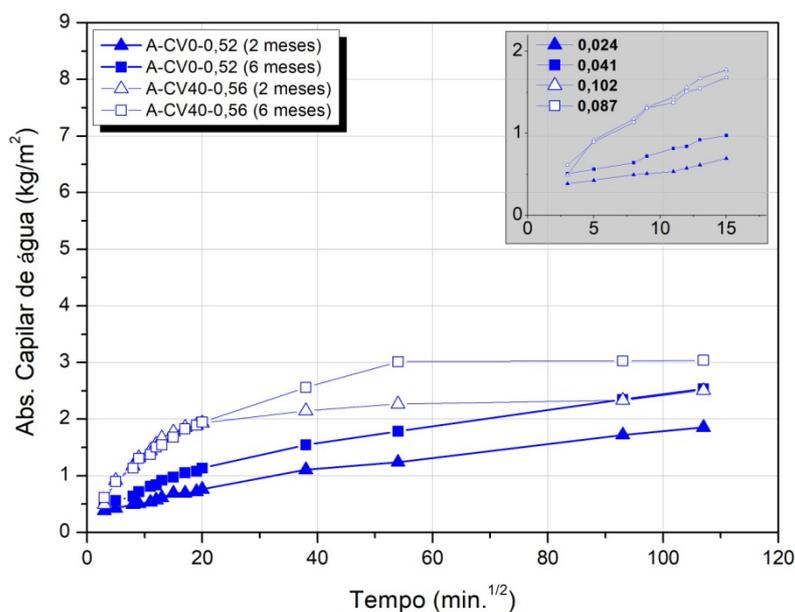


Figura 5.8 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas, 90 dias de cura, após serem submetidas ao ciclo A (Cl⁻/CO₂).

No que diz respeito à absorção capilar de água em argamassas com diferentes composições, as curvas apresentadas na Figura 5.8 apontam para valores de absorção capilar superiores, ao longo de todo o ensaio, para os provetes A-CV40-0,56, independentemente do período em que estiveram em ensaio. Nas primeiras horas de ensaio, este comportamento reflete-se em S que apresenta valores bastante superiores para os provetes A-CV40-0,56.

No caso dos provetes submetidos a dois meses de ensaio, por exemplo, o valor de S obtido para os provetes A-CV40-0,56 é mais de quatro vezes superior ao obtido para os provetes A-CV0-0,52. Analogamente ao ciclo E, uma das explicações para este comportamento poderá estar relacionada com os poros capilares de maior diâmetro, que proporcionam uma absorção muito rápida da água e, no caso estudado, parecem existir em maior quantidade nas argamassas com CV.

Passada a fase inicial do ensaio, onde a absorção capilar é mais rápida, observa-se que, para os provetes A-CV40-0,56, há uma acentuada redução no declive das curvas e, por volta das 48 horas de ensaio, é alcançada uma estabilização de valores que é possível ser observada no troço final das mesmas.

Tabela 5.3 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido para as argamassas após submissão aos ciclos indicados.

Ciclo	Nome	Período de cura (dias)	Período total de ensaio (meses)	S (kg/m ² / (min) ^{1/2})	R ² (%)	
A (Cl/CO ₂)	A-CV0-0,52	90	2	0,024	95,55	
			6	0,041	97,78	
	A-CV40-0,56	28	2	0,063	98,22	
			6	0,102	96,27	
	C (Cl/O ₂)	A-CV0-0,52	90	2	0,042	98,13
				6	0,038	93,53
A-CV40-0,56		28	2	0,068	95,21	
			6	0,045	94,72	
E (H ₂ O/CO ₂)		A-CV0-0,52	90	2	0,030	97,47
				6	0,039	98,87
	A-CV40-0,56	28	2	0,073	94,13	
			6	0,128	94,94	
	F (CO ₂)	A-CV0-0,52	90	2	0,130	98,07
				6	0,077	92,84
Referência		28	2	0,178	99,20	
			6	0,139	98,70	
Referência		90	2	0,134	98,34	
			6	0,105	99,67	

Já para os provetes A-CV0-0,52, apesar de haver uma trajetória descendente nas curvas apresentadas, não é possível afirmar que exista uma estabilização consistente dos valores durante o período estudado. Da mesma forma que para o ciclo E, também aqui, o comportamento acima descrito poderá estar relacionado com os poros capilares de menor diâmetro, que proporcionam uma absorção mais lenta da água e, no caso estudado, parecem existir em menor quantidade nas argamassas A-CV40-0,56. A interseção entre o ciclo A e o ciclo E está na ação da carbonatação que, por ser um fenômeno que interfere na microestrutura dos materiais cimentícios, poderá ser o principal responsável pelos comportamentos identificados nas curvas de absorção capilar de água relativas a estes dois ciclos, A e E.

No que diz respeito ao período de ensaio, observa-se que, tanto para os provetes A-CV40-0,56 quanto para os A-CV0-0,52, há uma diferença de valores de absorção entre

as curvas dos que estiveram submetidos ao ciclo A durante dois meses e dos que estiveram submetidos ao mesmo ciclo durante seis meses. Portanto, o período de contacto com os agentes agressores em causa influencia, de diferentes formas, na absorção de água por capilaridade. Mais uma vez, semelhante ao que acontece para o ciclo E, no caso dos provetes A-CV0-0,52, esta influência é percebida desde a primeira hora de ensaio uma vez que estes provetes apresentam, desde o início do ensaio de absorção, um distanciamento crescente nos valores obtidos para dois e seis meses de ensaio cíclico, sendo os valores de seis meses os mais elevados.

Já os provetes A-CV40-0,56 apresentam valores muito próximos durante as primeiras quatro horas do ensaio de absorção, como é possível observar no gráfico de pormenor da Figura 5.8, e, apenas a partir daí, se inicia um distanciamento considerável nos valores obtidos para os provetes ensaiados ciclicamente durante dois e seis meses.

Para finalizar a apresentação dos resultados de absorção capilar de água, a fim de que se tenha uma visão geral dos valores de S alcançados para as diferentes situações, a Tabela 5.3 sintetiza os valores apresentados nas Figuras 5.4 - 5.8 e apresenta os respetivos coeficientes de determinação, R^2 .

Ao comparar os valores de S obtidos para os provetes de referência com aqueles obtidos para os provetes submetidos a algum agente agressor, de maneira combinada ou não, pode-se dizer que a exposição ao agente agressor influencia a absorção capilar, independentemente do período de ensaio e da presença de CV. Contudo, esta influência é mais significativa para os provetes sem CV.

Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram a relação entre as intrusões incrementais em ml/g, ou seja, o volume de mercúrio intrudido nos poros por unidade de massa da amostra, e o diâmetro dos poros. O valor da porosidade obtido também é apresentado nas figuras. Os resultados apresentados aqui representam o valor obtido para uma amostra estudada.

A PIM foi realizada após a conclusão apenas dos ciclos A (Cl⁻/CO₂) e C (Cl⁻/O₂) uma vez que o objetivo principal, nesta fase da investigação, foi estudar o efeito da carbonatação na penetração de cloretos. Para edição dos gráficos apresentados nas figuras abaixo foi

adotada a seguinte classificação: poros capilares grandes (10-0,05 μm), poros capilares médios (0,05-0,01 μm) e poros de gel (<0,01 μm) (Zhang & Islam, 2012).

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos para as argamassas A-CV0-0,52, Figura 5.9 (a), e A-CV40-0,56, Figura 5.9 (b), submetidas ao ciclo C (Cl^-/O_2) durante dois e seis meses. A Figura 5.10 apresenta os resultados para as mesmas argamassas porém, desta vez, submetidas ao ciclo A (Cl^-/CO_2).

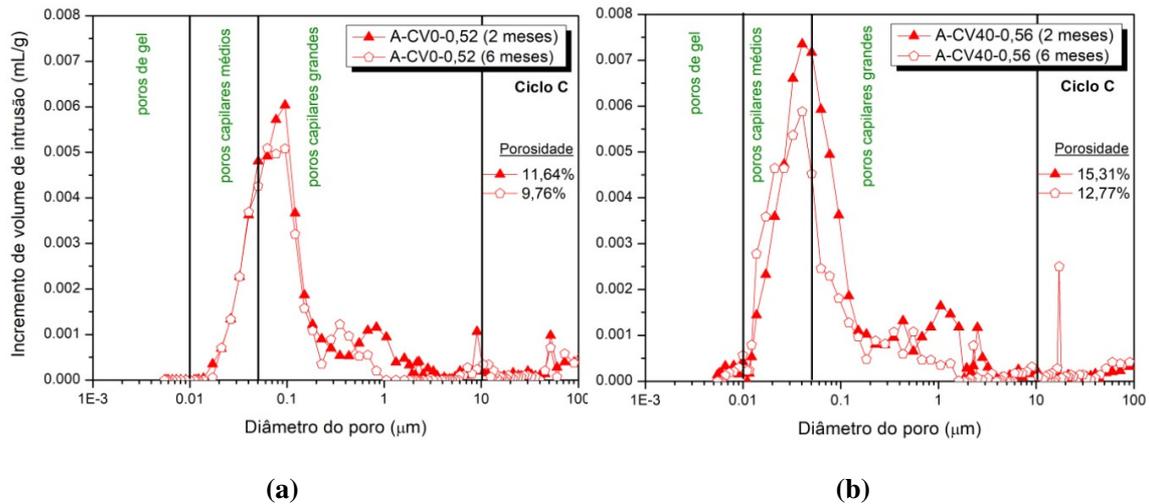


Figura 5.9 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para provetes submetidos ao ciclo C (Cl^-/O_2), após dois e seis meses de ensaio: a - A-CV0-0,52 e b - A-CV40-0,56.

A Figura 5.9 (a) apresenta um comportamento muito semelhante para as duas situações estudadas, principalmente na zona dos capilares médios onde as diferenças existentes são desprezíveis. De uma maneira geral, há uma maior concentração de poros na região que compreende os poros capilares médios e os poros capilares grandes até, aproximadamente, 3 μm , no caso dos provetes ensaiados durante dois meses, e 1 μm , no caso dos provetes ensaiados durante seis meses. Nos dois casos, o incremento máximo de volume de intrusão acontece na região dos capilares grandes. Para os provetes ensaiados durante dois meses este incremento máximo ocorre por volta do valor 0,0065 ml/g, já para os provetes ensaiados durante seis meses este pico ocorre por volta dos 0,005 ml/g. Além disso, para as duas situações, os poros de gel são inexistentes.

No que diz respeito ao período de ensaio, as alterações nos gráficos são pouco significativas. Como já foi dito, o comportamento dos gráficos na zona dos capilares

médios é, praticamente idêntico. Já na zona dos capilares grandes, o gráfico relativo a dois meses de ensaio apresenta valores superiores aos do gráfico relativo a seis meses de ensaio nas regiões entre 0,05 e 0,1 μm , aproximadamente, e na região de 0,5 até 2 μm , aproximadamente. Esta diferença de valores reflete-se na porosidade das argamassas que apresenta um valor um pouco mais elevado para os provetes submetidos a dois meses de ensaio. Assim, para as condições estudadas, observa-se que o período de exposição ao agente agressor em causa, Cl^- , exerce uma influência pouco significativa na distribuição dos poros das argamassas sem CV.

A Figura 5.9 (b) apresenta um comportamento semelhante para as duas situações estudadas contudo, os valores obtidos apresentam diferenças. De uma maneira geral, há uma elevada concentração de poros na região dos poros capilares médios. Nos dois casos estudados, o incremento máximo de volume de intrusão acontece nesta mesma região, o que indica uma maior concentração deste tipo de poro. Para os provetes ensaiados durante dois meses este incremento máximo ocorre por volta do valor 0,0075 ml/g, já para os provetes ensaiados durante seis meses ocorre por volta dos 0,006 ml/g. Os poros de gel, para as duas situações, são pouco expressivos.

No que diz respeito ao período de ensaio, com o aumento de dois para seis meses, observa-se um "deslocamento" do gráfico na direção dos poros de menor diâmetro e uma diminuição na intensidade do pico localizado na região dos capilares médios. Assim, o gráfico relativo aos provetes ensaiados por seis meses possui valores inferiores aos do gráfico relativo aos provetes ensaiados durante dois meses em quase toda a região dos capilares grandes. Já na zona dos capilares médios observa-se uma maior quantidade de poros de menor diâmetro para os provetes ensaiados durante seis meses. Estas alterações refletem-se na porosidade das argamassas, que apresenta um valor superior no caso da argamassa ensaiada durante dois meses.

Neste caso, para as condições estudadas, observa-se que o período de exposição ao agente agressor em causa, Cl^- , influencia na distribuição dos poros das argamassas de maneira a diminuir a quantidade de poros capilares grandes e também os poros capilares médios até um diâmetro aproximado de 0,025 μm .

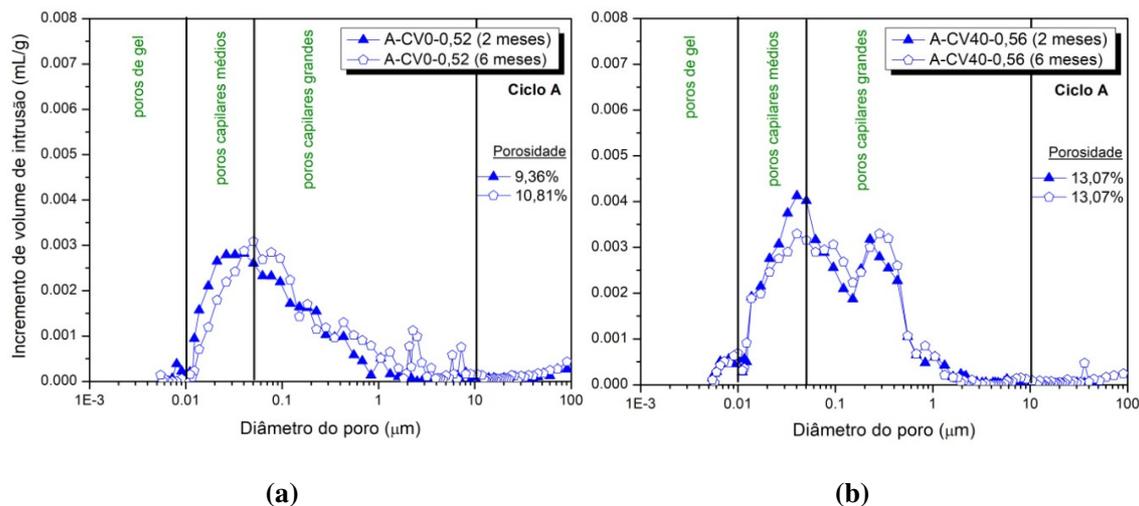


Figura 5.10 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para provetes submetidos ao ciclo A (Cl/CO₂), após dois e seis meses de ensaio: a - A-CV0-0,52 e b - A-CV40-0,56.

É possível observar na Figura 5.10 (a) um comportamento bastante semelhante para os dois gráficos apresentados. Há uma maior concentração de poros na região que compreende os poros capilares médios e os poros capilares grandes até, aproximadamente, 1 μm , no caso dos provetes submetidos a dois meses de ensaio, e 10 μm , no caso dos submetidos a seis meses de ensaio. Os poros de gel são, praticamente, desprezíveis para as duas situações estudadas. Além disso, em ambos os casos, o incremento máximo de volume de intrusão é de, aproximadamente, 0,003 ml/g e localiza-se na região dos capilares médios.

No que diz respeito ao período de ensaio, com o aumento de dois para seis meses, observa-se um "deslocamento" no gráfico na direção dos poros de maior diâmetro. Assim, o gráfico relativo aos provetes submetidos a seis meses de ensaio possui valores inferiores aos do gráfico relativo aos provetes ensaiados durante dois meses, em quase toda a região dos capilares médios e valores superiores em quase toda a região dos capilares grandes. O que se reflete na porosidade obtida que apresenta valores semelhantes, porém um pouco superiores para os provetes ensaiados durante seis meses. Neste caso, para as condições estudadas, observa-se que o período de exposição aos agentes agressores em causa, Cl⁻ e CO₂, parece influenciar na distribuição dos poros das argamassas de maneira a aumentar a concentração dos poros de maior diâmetro com o aumento do período de ensaio.

No que diz respeito às argamassas com CV sujeitas à ação combinada, a Figura 5.10 (b) apresenta gráficos com comportamentos muito semelhantes. Os valores de porosidade

apresentados comprovam isso mesmo. Para as duas situações estudadas há uma grande concentração de poros nas regiões dos capilares médios e dos capilares grandes. Além disso, os poros de gel assumem um papel mais relevante na discussão, mas são pouco expressivos.

O incremento de volume de intrusão, nos dois casos, é marcado pela existência de dois picos distintos, um na zona dos capilares médios e outro na zona dos capilares grandes. Para os provetes ensaiados durante dois meses, o pico situado na zona dos capilares médios equivale ao incremento máximo apresentado, aproximadamente, 0,0045 ml/g. Já para os provetes ensaiados durante seis meses, os dois picos possuem valores aproximados, por volta dos 0,0035 ml/g. Sobre o período de ensaio pode-se dizer que, com o aumento do período de dois para seis meses, parece haver uma alteração na intensidade e na forma dos picos identificados nos gráficos.

O gráfico relativo aos seis meses de ensaio apresenta uma diminuição, com relação ao gráfico relativo aos dois meses de ensaio, na intensidade do pico situado na zona dos capilares médios. Por outro lado, a intensidade do pico situado na zona dos capilares grandes mantém-se e há uma alteração em sua forma que passa a ser mais arredondada. Este comportamento conjunto faz com que o gráfico relativo aos seis meses de ensaio apresente, de certo modo, uma tendência para formação de um patamar com valores estáveis entre os diâmetros aproximados de 0,02 até 0,25 μm , apresentando, assim, uma distribuição mais homogênea dos poros neste intervalo de dimensões.

Tabela 5.4 - Incremento de volume de mercúrio intrudido nas argamassas, após os ciclos indicados, de acordo com o diâmetro dos poros.

Ciclo	Nome	Período total de ensaio (meses)	Incremento de volume intrudido (%)			
			<0,01 μm	0,01-0,05 μm	10-0,05 μm	> 10 μm
A (Cl/CO ₂)	A-CV0-0,52	2	1,91	37,86	51,19	9,04
		6	0,55	23,82	67,32	10,30
	A-CV40-0,56	2	5,47	32,04	58,72	3,77
		6	5,28	28,10	60,40	6,23
C (Cl/O ₂)	A-CV0-0,52	2	0,00	15,26	72,64	12,11
		6	0,00	17,71	67,79	14,51
	A-CV40-0,56	2	2,61	36,34	55,13	5,92
		6	2,31	46,83	37,05	13,80

A Tabela 5.4 resume a percentagem de mercúrio intrudido de acordo com os intervalos de diâmetro dos poros. Já a Tabela 5.5 apresenta os valores obtidos através da PIM para a porosidade das argamassas, além de apresentar o volume total de intrusão e o diâmetro médio dos poros.

Tabela 5.5 - Dados relativos à intrusão de mercúrio nas argamassas.

Ciclo	Nome	Período total de ensaio (meses)	Porosidade (%)	Volume total de intrusão (ml/g)	Diâmetro médio dos poros (μm)
A (Cl⁻/CO₂)	A-CV0-0,52	2	9,3632	0,0419	0,0460
		6	10,8087	0,0490	0,0725
	A-CV40-0,56	2	13,0748	0,0596	0,0417
		6	13,0676	0,0601	0,0449
C (Cl⁻/O₂)	A-CV0-0,52	2	11,6418	0,0546	0,0948
		6	9,7568	0,0455	0,0867
	A-CV40-0,56	2	15,3079	0,0736	0,0483
		6	12,767	0,0601	0,0416

De maneira geral, os valores de porosidade apresentados na Tabela 5.5 possuem valores aproximados, independentemente da adição de CV ou do período de ensaio. Contudo, a porosidade apresentada para as argamassas A-CV40-0,56 é um pouco maior do que aquela apresentada para as argamassas A-CV0-0,52. Este comportamento não corresponde aos vários estudos existentes sobre porosidade de materiais cimentícios contendo CV (Ngala & Page, 1997; Morandeu, et al., 2015) uma vez que se espera uma menor porosidade para estas argamassas. Ao analisar as características das CV utilizadas, observa-se que estas possuem uma granulometria muito semelhante a granulometria do cimento utilizado (ver Figura 3.1), e, assim sendo, o efeito *filler* que, normalmente, está relacionado com a adição destas cinzas e proporciona uma redução na porosidade da matriz, pode ter existido, neste caso, apenas de maneira residual. No que diz respeito ao período de ensaio, de uma maneira geral, observa-se valores de porosidade mais reduzidos para as argamassas que estiveram 6 meses sob ação dos agentes agressores. Note-se que estas diferenças de valores são pouco expressivas. Já os valores de volume total de intrusão seguem a tendência dos dados de porosidade, ou seja, menor porosidade está relacionada com menor volume total de intrusão. Sobre o diâmetro médio dos poros pode-se dizer que os menores valores são apresentados para as argamassas A-CV40-0,56.

Permeabilidade ao oxigénio

A Tabela 5.6 mostra os resultados obtidos para o ensaio de permeabilidade ao oxigénio. Este ensaio foi realizado após os provetes terem sido submetidos aos ciclos A (Cl/CO₂), C (Cl/O₂), E (H₂O/CO₂) e F (CO₂). Além disso, este ensaio também conta com resultados obtidos para provetes que estiveram expostos em ambiente de laboratório, sem serem ensaiados, durante o período dos ciclos, provetes de referência.

Tabela 5.6 - Coeficiente de permeabilidade ao oxigénio, K, para as argamassas estudadas, obtido após a submissão aos ciclos indicados.

Ciclo	Nome	Período de cura (dias)	Período total de ensaio (meses)	K (x10 ⁻¹⁶ m ²)	Cov (%)
A (Cl/CO ₂)	A-CV0- 0,52	90	2	0,696	4,31
			6	0,667	16,49
	A-CV40- 0,56	90	2	1,689	20,13
			6	0,246	67,49
C (Cl/O ₂)	A-CV0- 0,52	90	2	0,719	16,69
			6	0,510	3,72
	A-CV40- 0,56	90	2	1,193	15,51
			6	0,182	90,10
E (H ₂ O/CO ₂)	A-CV0- 0,52	90	2	0,855	1,17
			6	0,496	10,08
	A-CV40- 0,56	90	2	1,326	50,53
			6	0,452	27,65
F (CO ₂)	A-CV0- 0,52	28	2	0,763	68,15
			6	-	-
Referência	A-CV0- 0,52	90	2	1,052	27,57
			6	-	-
			28	1,754	26,22
	A-CV40- 0,56	90	2	0,583	17,84
			6	0,460	21,74

Os elevados coeficientes de variação apresentados na Tabela 5.6, especialmente para os provetes com CV, chamam atenção para a sensibilidade do ensaio em causa. Assim, os resultados contidos nesta tabela devem ser tomados com alguma cautela.

Para as argamassas com 90 dias de cura, observa-se uma tendência geral de menor permeabilidade ao oxigénio para as argamassas que estiveram submetidas aos agentes agressores durante seis meses. Além disso, os valores de K obtidos para as argamassas com CV chamam atenção por serem bastante inferiores quando comparados aos resultados obtidos para os demais provetes.

Como explicado em 2.3.2 e confirmado no item 5.1.1, a carbonatação atinge de maneira mais severa as argamassas contendo CV e, além disso, espera-se que a carbonatação reduza a porosidade da mesma (Ngala & Page, 1997). Assim, pode-se dizer que, em geral, os resultados apresentados estão de acordo com a literatura e com os resultados de profundidade de carbonatação aqui alcançados.

Permeabilidade aos líquidos

O ensaio de permeabilidade aos líquidos, sendo uma continuação do ensaio de permeabilidade ao oxigénio, obriga a um manuseio cuidado do equipamento e é bastante sensível. No caso em estudo, a maioria das dificuldades encontradas estiveram relacionadas com a borracha que envolve o provete durante o ensaio. O seu mau posicionamento ou o mau posicionamento do anel metálico que se localiza na parte superior da célula de ensaio, após a aplicação da pressão indicada (3 bar, ver item 3.3.1), pode conduzir à rutura da borracha, ao deslocamento do provete ou as duas situações ao mesmo tempo (Figura 5.11), o que torna o ensaio inválido.



Figura 5.11 - Ensaio de permeabilidade aos líquidos finalizado: a - células de ensaio abertas após finalização do ensaio e b - pormenor da borracha rasgada e do provete deslocado da posição inicial.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de permeabilidade aos líquidos. Uma vez que, devido às dificuldades citadas acima, vários resultados foram considerados inválidos, apenas os resultados dos ensaios finalizados com sucesso são apresentados. Estes resultados representam o valor médio dos resultados obtidos para dois provetes.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.7, pode-se dizer que, no geral, as argamassas com CV apresentam menores coeficientes de permeabilidade aos líquidos do que as argamassas sem CV. Em ambos os casos, as argamassas de *referência* apresentam os maiores valores para Kw, o que, mais uma vez, deixa claro a influência da ação dos agentes agressores, combinados ou não, sobre este coeficiente.

Tabela 5.7 - Coeficiente de permeabilidade aos líquidos, Kw, para as argamassas estudadas, obtido após submissão aos ciclos indicados.

Ciclo	Nome	Período de cura (dias)	Período total de ensaio (meses)	Kw (m²)
A (Cl⁻/CO₂)	A-CV0-0,52	90	2	4,84
	A-CV40-0,56	90	2	5,16
C (Cl⁻/O₂)	A-CV0-0,52	90	2	7,26
	A-CV40-0,56	90	2	2,12
E (H₂O/CO₂)	A-CV0-0,52	90	2	-
	A-CV40-0,56	90	2	11,31
Referência	A-CV0-0,52	90	2	24,82
	A-CV40-0,56	90	2	12,94

O facto do valor final apresentado ser resultado da média de apenas dois provetes, a ausência de dados relativos ao período de ensaio de 24 semanas e, ainda, a ausência do valor obtido para o ciclo E nas argamassas sem CV, pede cautela nas análises e restringe-as.

Migração de cloretos

Como mencionado no Capítulo 4, ver item 4.1.2, o ensaio de migração de cloretos foi realizado apenas para os ciclos B (CO₂/Cl⁻) e D (O₂/Cl⁻), que foram criados para o efeito. Estes ciclos possuem provetes do tipo A-CV0-0,52 (28 dias de cura). O ensaio de migração foi realizado ao final de dois meses, período que coincide, propositadamente, com o período mais curto utilizado no ensaio IS.

Os valores médios de coeficiente de difusão obtidos foram $8,35 \times 10^{-12}$ m²/s, para os provetes submetidos ao ciclo B, e $15,15 \times 10^{-12}$ m²/s, para os provetes submetidos ao ciclo D. A profundidade de carbonatação alcançada também foi determinada, com o auxílio da fenolftaleína, após o final do ensaio de migração, Figura 5.12. Neste caso, o valor médio alcançado para os provetes submetidos ao ciclo B foi de 20,00 mm e para os provetes submetidos ao ciclo D foi de 0,00 mm.



Figura 5.12 - Profundidade de carbonatação (esquerda) e profundidade de penetração de cloretos (direita), ciclo B, após o ensaio de migração.

Os valores do coeficiente de difusão de cloretos obtidos sugerem que, nas argamassas sem CV, a carbonatação exerce uma forte influência sobre este coeficiente, diminuindo-o consideravelmente.

5.2. COMBINAÇÃO DE MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO BETÃO ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DE ENSAIOS ACELERADOS

5.2.1. Influência da ação combinada sobre a penetração de cloretos em betões com e sem cinzas volantes

Ensaio de referência - Frente de Referência 1

A FR1 está relacionada com a realização do ensaio de migração de cloretos, de forma isolada, para que, posteriormente (Capítulo 6), os resultados possam ser comparados com

os ensaios combinados, mais especificamente, com os resultados dos ensaios da FC1 (carbonatação seguida de migração). Vale lembrar que durante os diferentes períodos de carbonatação da FC1, um e sete meses, os provetes da FR1 estiveram acondicionados em ambiente de laboratório.

Coefficiente de Difusão de Cloretos

A Figura 5.13 apresenta os valores dos coeficientes de difusão de cloretos em regime não estacionário, D , obtidos para os provetes sem CV, após diferentes períodos de em ambiente de laboratório. Já a Figura 5.14 apresenta estes resultados, sob as mesmas condições, para os provetes com CV.

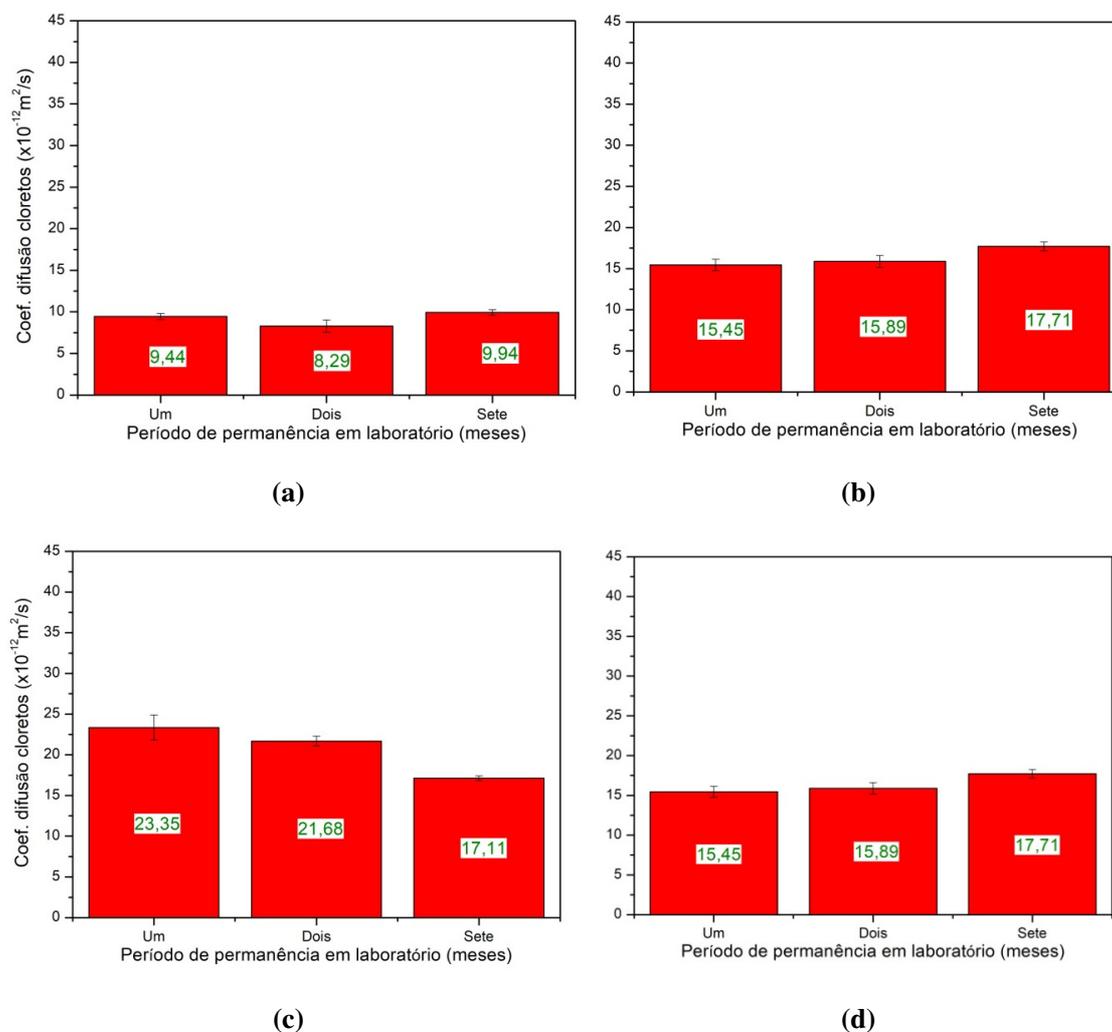


Figura 5.13 - FR1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de ensaio: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.

Nas figuras apresentadas observa-se, para os betões sem CV, uma tendência para aumento nos valores de D à medida que a relação a/l ligante aumenta, sendo este o comportamento esperado para os provetes de referência (Tuutti, 1982; Mangat & Molloy, 1994). Os menores valores são apresentados para os provetes B-CV0-0,40 e os maiores para os provetes B-CV0-0,60.

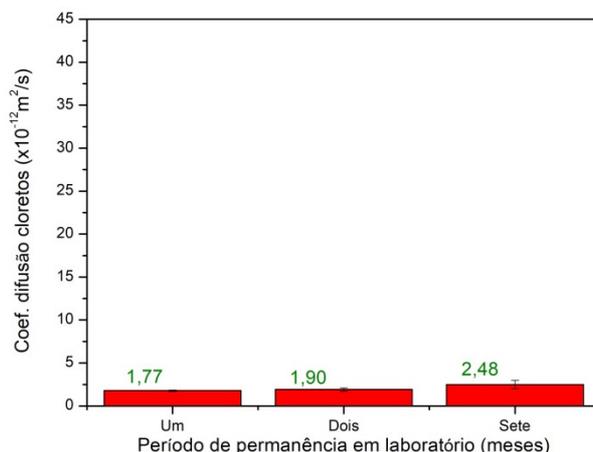


Figura 5.14 - FR1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de ensaio para os provetes B-CV40-0,50.

Já para os betões com CV, Figura 5.14, observa-se valores de D bastante inferiores aos valores obtidos para a menor relação a/l sem CV, B-CV0-0,40, facto esperado uma vez que a adição de CV ao betão (por substituição) está relacionada com o aumento da resistência à penetração de cloretos (Papadakis, 2000; Dal Ri, 2002; Jung, et al., 2007; Chalee, et al., 2010).

Sobre a variação de D com o período de ensaio não há uma tendência clara de comportamento. Na verdade, os valores apresentados para os três períodos estudados são próximos, Figuras 5.13 (d) e 5.14, ou muito próximos, Figuras 5.13 (a) e (b).

Ensaio de referência - Frente de Referência 2

A FR2 está relacionada com a realização do ensaio de difusão de cloretos por imersão, de forma isolada, para que, posteriormente, os resultados possam ser comparados com os ensaios combinados, mais especificamente, com os resultados dos ensaios da FC2 (carbonatação seguida de difusão de cloretos por imersão). Vale lembrar que durante os

diferentes períodos de carbonatação da FC2, um e sete meses, os provetes da FR2 estiveram acondicionados em ambiente de laboratório.

Cloretos Totais

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam os perfis de cloretos totais obtidos para os provetes da Frente de Referência 2 (FR2), para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de permanência em laboratório, um e sete meses. A Figura 5.15 apresenta os resultados obtidos para os provetes sem CV, enquanto a Figura 5.16 aborda o caso com CV.

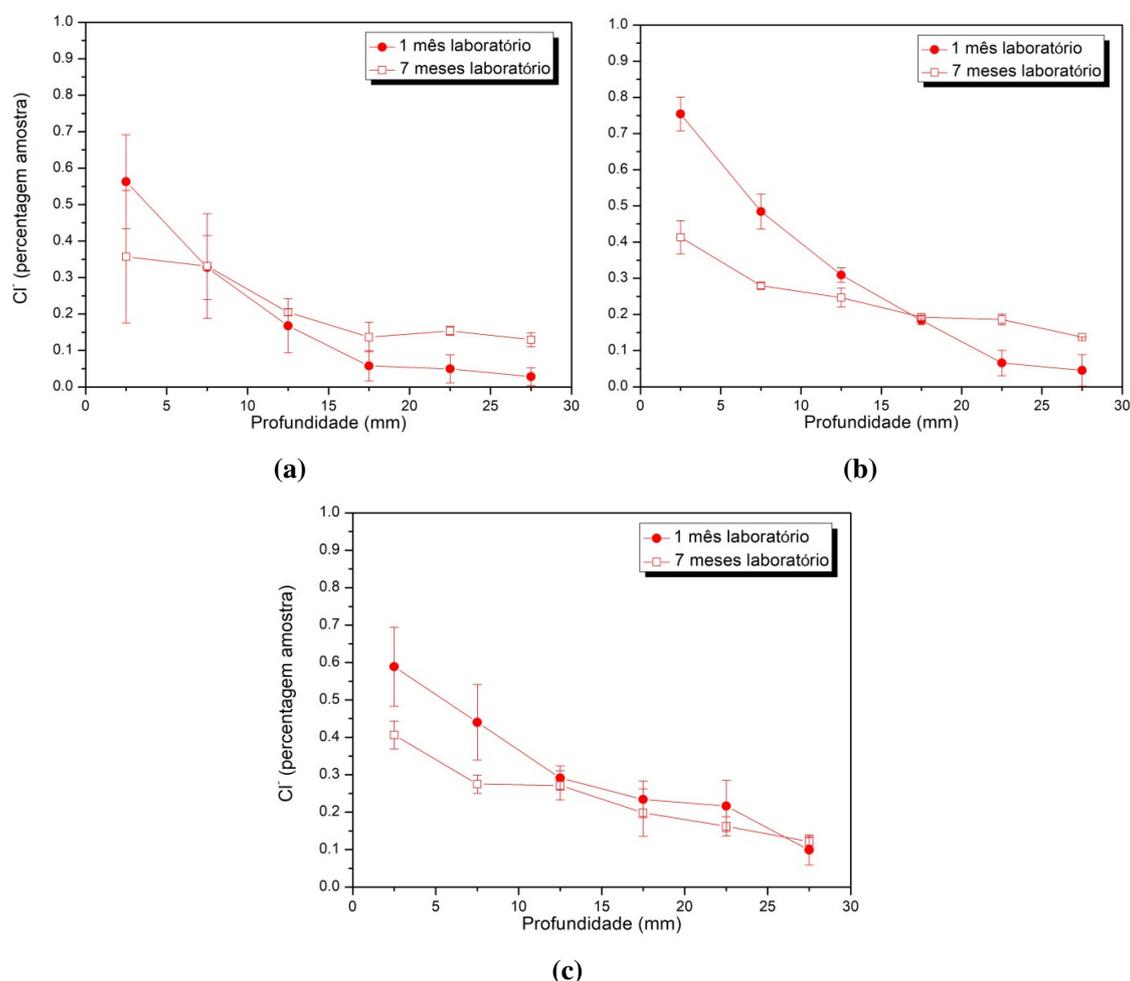


Figura 5.15 - FR2 - Perfis de cloretos totais obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

No caso dos provetes B-CV0-0,40 apresentado na Figura 5.15 (a), observam-se perfis de cloretos com tendência decrescente no sentido superfície-interior e valores aproximados. De maneira geral, os provetes que estiveram em laboratório durante um mês apresentam

percentagens de cloretos inferiores aos que estiveram em laboratório durante sete meses, a exceção está na zona superficial. Contudo, o perfil referente a um mês em laboratório apresenta uma acentuada redução de valores desde a superfície, culminado em valores inferiores a 0,05% Cl⁻ desde os 17,50 mm de profundidade. Já os provetes que estiveram em laboratório durante sete meses apresentam uma redução de valores mais suave ao longo da profundidade, com uma diferença entre superfície e interior nunca superior a 0,23% Cl⁻ contrastando com os 0,53% Cl⁻ referentes à situação de um mês em laboratório.

No caso dos provetes B-CV0-0,50 apresentado na Figura 5.15 (b), observam-se perfis de cloretos com tendência decrescente no sentido superfície-interior. O perfil referente a um mês em laboratório apresenta uma acentuada redução de valores que resulta numa diferença máxima entre superfície e interior igual a 0,71% Cl⁻. Já os provetes que estiveram em laboratório durante sete meses apresentam valores elevados ao longo de toda a profundidade estudada e um perfil marcado por uma redução de valores mais suave, que apresenta uma diferença máxima entre superfície e interior igual a 0,27% Cl⁻.

No caso dos provetes B-CV0-0,60 apresentado na Figura 5.15 (c), observam-se perfis de cloretos com uma acentuada redução de valores desde a superfície até o interior. As percentagens de cloretos apresentadas são elevadas ao longo de todo o perfil, sendo sempre superiores a 0,10% Cl⁻. Contudo, ao contrário do esperado, os valores obtidos para os provetes que estiveram em laboratório por um mês são superiores, ao longo de quase todo o perfil, aos que estiveram em laboratório durante sete meses.

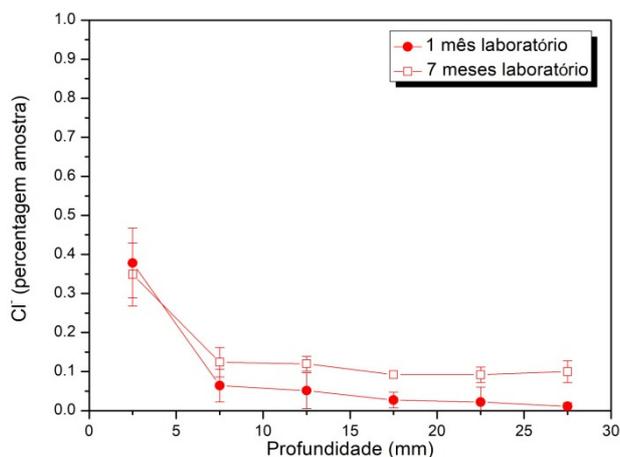


Figura 5.16 - FR2 - Perfis de cloretos totais obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes B-CV40-0,50.

No caso dos provetes B-CV40-0,50 apresentado na Figura 5.16, observam-se perfis de cloretos com tendência decrescente no sentido superfície-interior e valores muito aproximados entre eles sendo que, na região interior, os provetes que estiveram em laboratório durante sete meses possuem maiores percentagens de cloretos do que os que estiveram em laboratório durante apenas um mês.

Cloretos Livres

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam os perfis de cloretos livres obtidos para os provetes da Frente de Referência 2 (FR2), para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de permanência em laboratório.

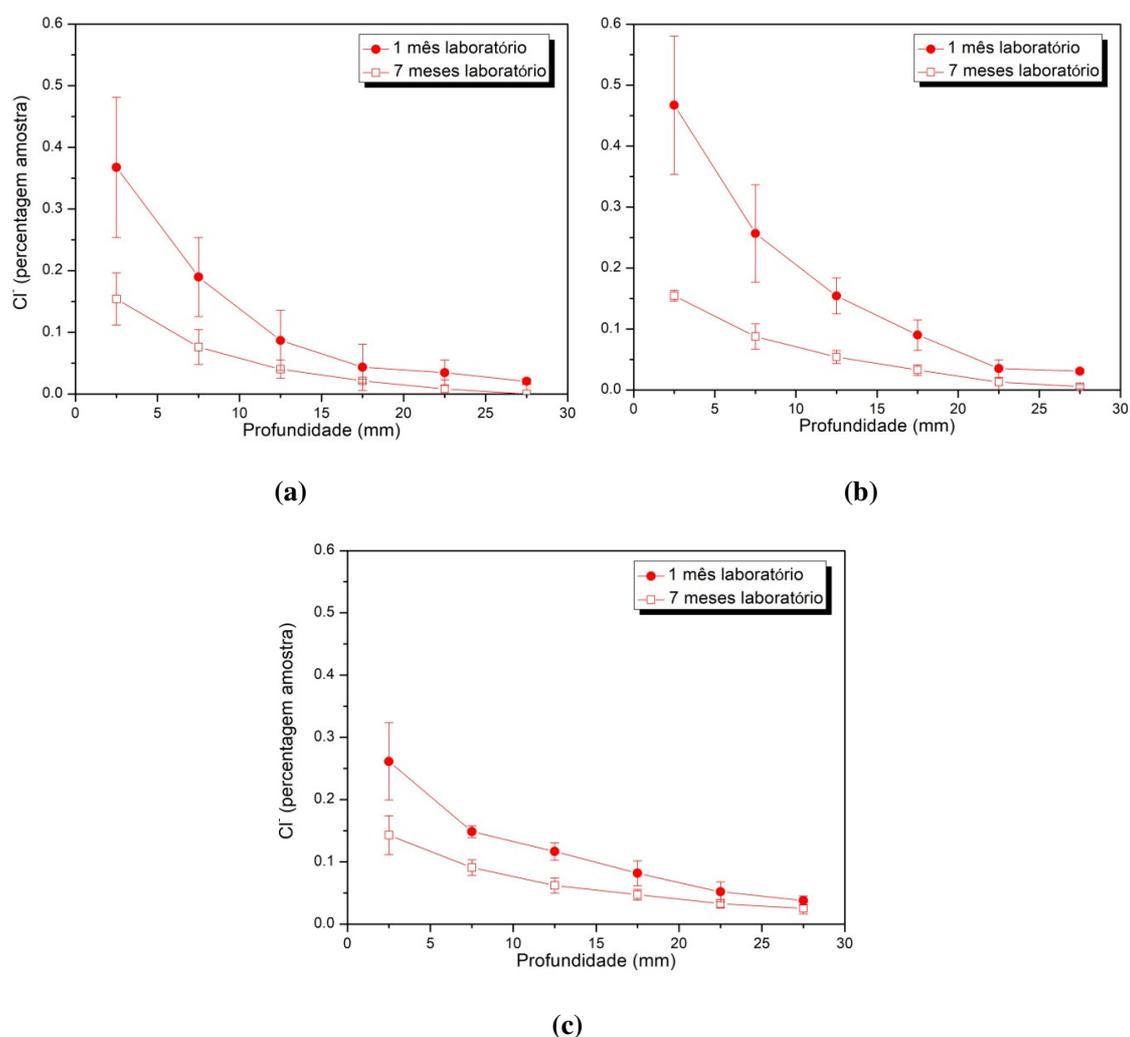


Figura 5.17 - FR2 - Perfis de cloretos livres obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

No caso dos provetes sem CV, apresentados na Figura 5.17, independentemente da relação a/l e do tipo de ensaio, observa-se perfis de cloretos com tendência decrescente no sentido superfície-interior e com um desenvolvimento parabólico bastante similar ao longo da profundidade estudada. No que diz respeito ao período de ensaio, pode-se dizer que os provetes que estiveram em laboratório durante um mês apresentam percentagem de cloretos livres superiores aos que estiveram em laboratório durante sete meses. Sobre a influência da relação a/l nos perfis estudados, não se observa uma tendência clara.

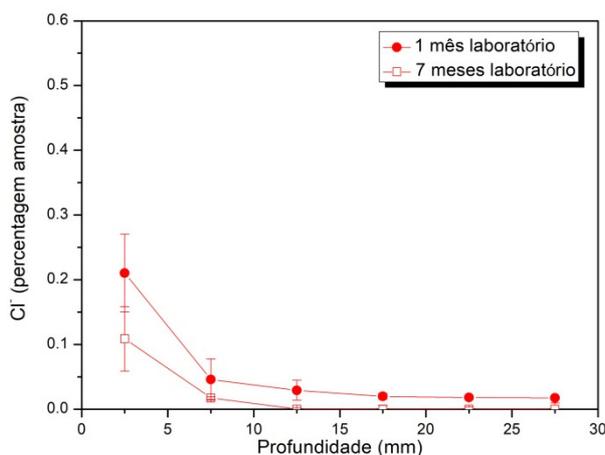


Figura 5.18 - FR2 - Perfis de cloretos livres obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes B-CV40-0,50.

Já os provetes com CV, Figura 5.18, apresentam teores de cloretos livres extremamente reduzidos em sua região interior. No que diz respeito ao período de ensaio, também aqui os provetes que estiveram em laboratório durante um mês apresentam percentagens superiores aos que estiveram em laboratório durante sete meses. Neste caso, a partir dos 12,50 mm de profundidade, os valores são mesmo desprezíveis.

pH

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam os perfis de pH obtidos para os provetes da Frente de Referência 2 (FR2), para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de permanência em laboratório. Neste caso, dada a restrição temporal, analisou-se apenas uma amostra para cada situação. A Figura 5.19 apresenta os resultados obtidos para os provetes sem CV, enquanto a Figura 5.20 aborda o caso com CV.

Os perfis de pH das Figuras 5.19 e 5.20 apresentam valores muito semelhantes desde a superfície até ao interior, com tendência para um perfil linear. Contudo, em alguns casos, valores pontuais são desviados desta trajetória retilínea, como no caso do valor inicial para os provetes B-CV0-0,40 (sete meses). Estes desvios poderão estar relacionados com o facto de apenas uma amostra ter sido estudada para cada situação, o que não permite o cálculo de um valor médio. Além disso, apesar dos cuidados tomados para o acondicionamento das amostras, alguma carbonatação pode ter ocorrido.

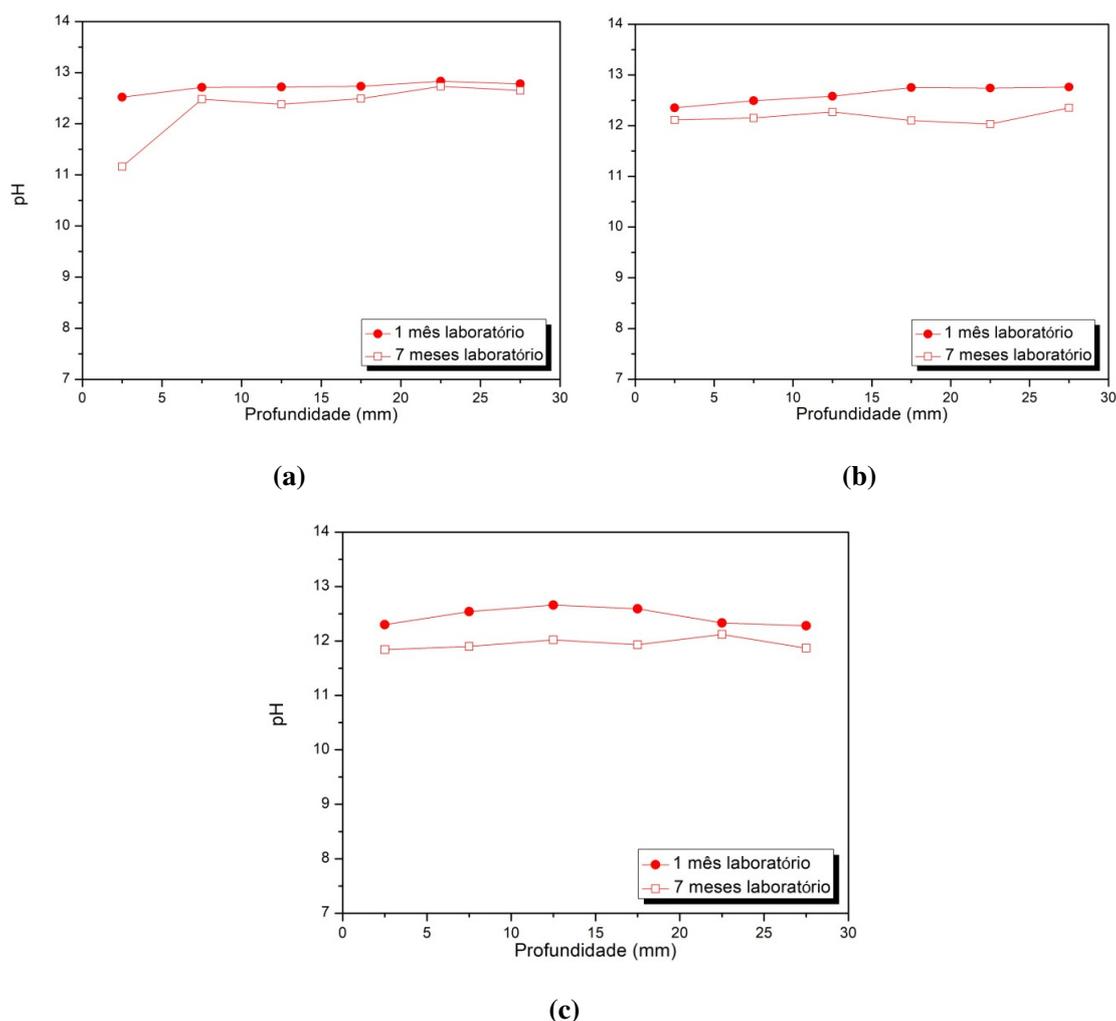


Figura 5.19 - FR2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

Observa-se ainda que, para os betões sem CV, o pH ao longo do perfil encontra-se pouco abaixo dos 13, que é considerado um valor usual para os materiais cimentícios sem adições (Sadovski, 2014). No caso dos betões com CV, os valores alcançados são um pouco inferiores.

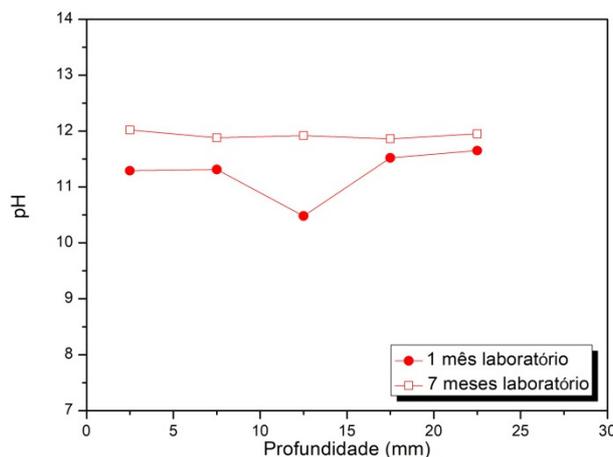


Figura 5.20 - FR2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de permanência em laboratório, para os provetes B-CV40-0,50.

Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Os resultados de intrusão de mercúrio para diferentes composições de betão são apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22 como a relação entre as intrusões incrementais, ml/g, e o diâmetro dos poros, μm . Apenas os resultados válidos são apresentados. Estes resultados representam o valor obtido para uma amostra estudada. A classificação adotada para edição dos gráficos pode ser vista no item 5.1.3.

A Figura 5.21 (a) mostra que no caso dos provetes B-CV0-0,40 a superfície e o interior comportam-se de maneiras bastante semelhantes. A maior diferença reside no incremento máximo de intrusão que, para superfície, ocorre no limite entre os poros capilares grandes e os capilares médios, de forma bastante acentuada, por volta dos 0,025 ml/g. No caso do interior do provete, o incremento máximo ocorre na região dos poros de gel.

Para os provetes B-CV0-0,50, Figura 5.21 (b), pode-se dizer que a superfície e o interior possuem comportamentos e valores de incremento de volume de intrusão bastante similares. Na maior parte da região dos capilares grandes, a superfície do provete apresenta valores de volume de intrusão ligeiramente inferiores aos do interior. É nesta região que tanto a superfície quanto o interior do provete apresentam o incremento máximo de volume de intrusão, em ambos os casos, por volta dos 0,005 ml/g. A partir daí, o incremento de volume de intrusão decresce de maneira brusca no caso do interior do provete, sendo que, a partir do diâmetro aproximado de 0,012 μm , os valores passam mesmo a ser desprezíveis. Já no caso da superfície do provete, o incremento de volume de intrusão apenas passa a ser desprezível a partir do diâmetro aproximado de 0,0105 μm .

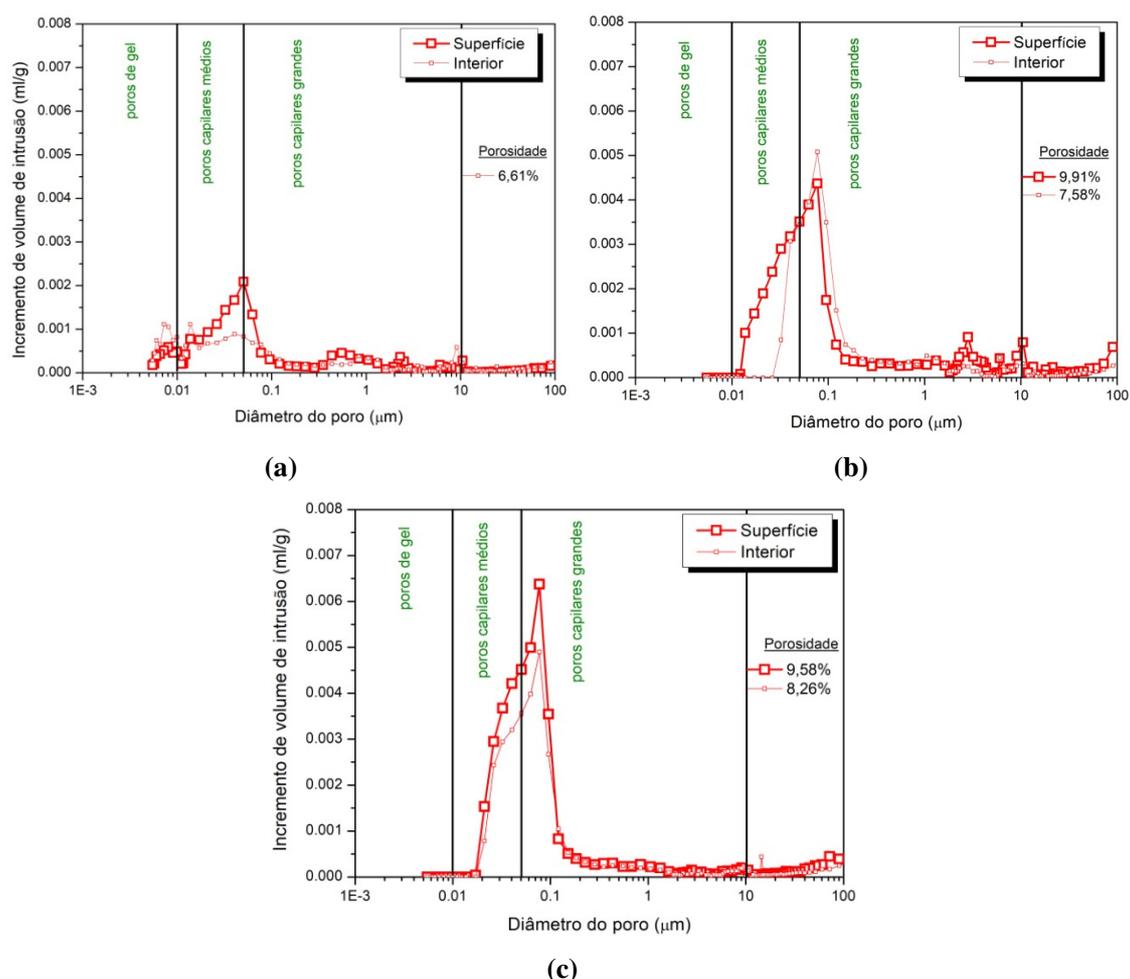


Figura 5.21 - FR2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60, após sete meses de permanência em laboratório. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).

Os provetes B-CV0-0,60, Figura 5.21 (c), apresentam um comportamento bastante semelhante entre a superfície e o interior do provete. O volume de intrusão distribui-se entre a zona dos poros capilares grandes e a zona dos capilares médios.

O incremento máximo de intrusão, em ambos os casos, localiza-se na região dos capilares grandes, por volta dos 0,0065 ml/g, no caso da superfície, e 0,005 ml/g, no caso do interior do provete. A partir daí há uma redução mais suave no incremento de volume de intrusão que culmina em valores desprezíveis no diâmetro aproximado de 0,011 μm .

No caso dos provetes com CV, B-CV40-0,50, apenas a análise da superfície foi considerada válida e está representada na Figura 5.22. Neste caso, o volume de intrusão distribui-se entre a zona dos poros capilares grandes e a zona dos capilares médios, sendo nesta última onde se localiza o pico de incremento de volume de intrusão, que ocorre por

volta dos 0,0055 ml/g, seguido de uma brusca redução que culmina em valores de incremento de intrusão desprezíveis a partir do diâmetro aproximado de 0,012 μm .

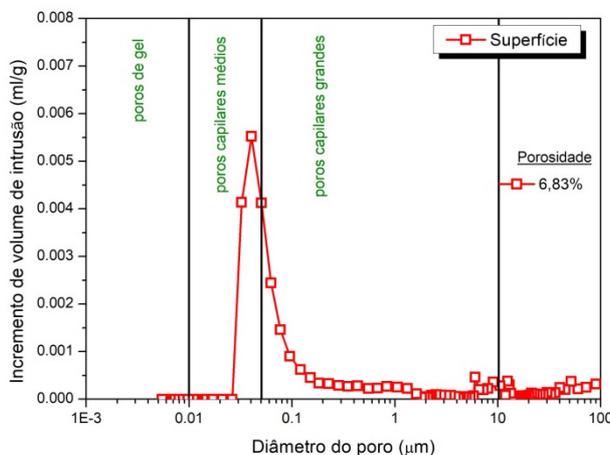


Figura 5.22 - FR2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes B-CV40-0,50, após sete meses de permanência em laboratório. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).

A Tabela 5.8 resume a percentagem de mercúrio intrudido de acordo com os intervalos de diâmetro dos poros. Já a Tabela 5.9 apresenta os valores obtidos através da PIM para a porosidade das argamassas, além de apresentar o volume total de intrusão e o diâmetro médio dos poros.

Tabela 5.8 - FR2 - Incremento de volume de mercúrio intrudido, de acordo com o diâmetro dos poros, para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.

Nome	Localização	Incremento de volume intrudido (%)			
		< 0,01 μm	0,01-0,05 μm	10-0,05 μm	> 10 μm
B-CV0-0,40	Superfície	14,42	57,93	17,94	9,70
	Interior	24,85	42,81	17,35	14,99
B-CV0-0,50	Superfície	0,00	66,74	18,61	14,65
	Interior	0,00	0,00	76,60	11,79
B-CV40-0,50	Superfície	0,00	0,00	48,82	20,17
B-CV0-0,60	Superfície	0,00	81,74	7,63	10,62
	Interior	0,00	81,70	7,64	10,66

De maneira geral, os valores de porosidade apresentados na Tabela 5.8 possuem valores aproximados, dentro de uma mesma ordem de grande, independentemente da adição de CV ou da relação a/l utilizada. Apesar disso, observa-se que, na região superficial, os provetes B-CV40-0,50 apresentam uma porosidade ligeiramente inferior. Observa-se que quanto menor for a porosidade menor também é o volume de intrusão.

O diâmetro crítico do poro não apresenta uma tendência clara.

Tabela 5.9 - FR2 - Dados relativos à intrusão de mercúrio para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.

Nome	Localização	Porosidade (%)	Volume total de intrusão (ml/g)	Diâmetro médio dos poros (μm)
B-CV0-0,40	Superfície	-	0,0226	0,0280
	Interior	7,5822	0,0338	0,1036
B-CV0-0,50	Superfície	9,9166	0,0437	0,0662
	Interior	7,5822	0,0338	0,1036
B-CV40-0,50	Superfície	6,8358	0,0311	0,0811
B-CV0-0,60	Superfície	9,5844	0,0425	0,0669
	Interior	8,2563	0,0337	0,0692

Carbonatação seguida de migração de Cl^- - Frente Combinada 1

Coefficiente de Difusão de Cloretos

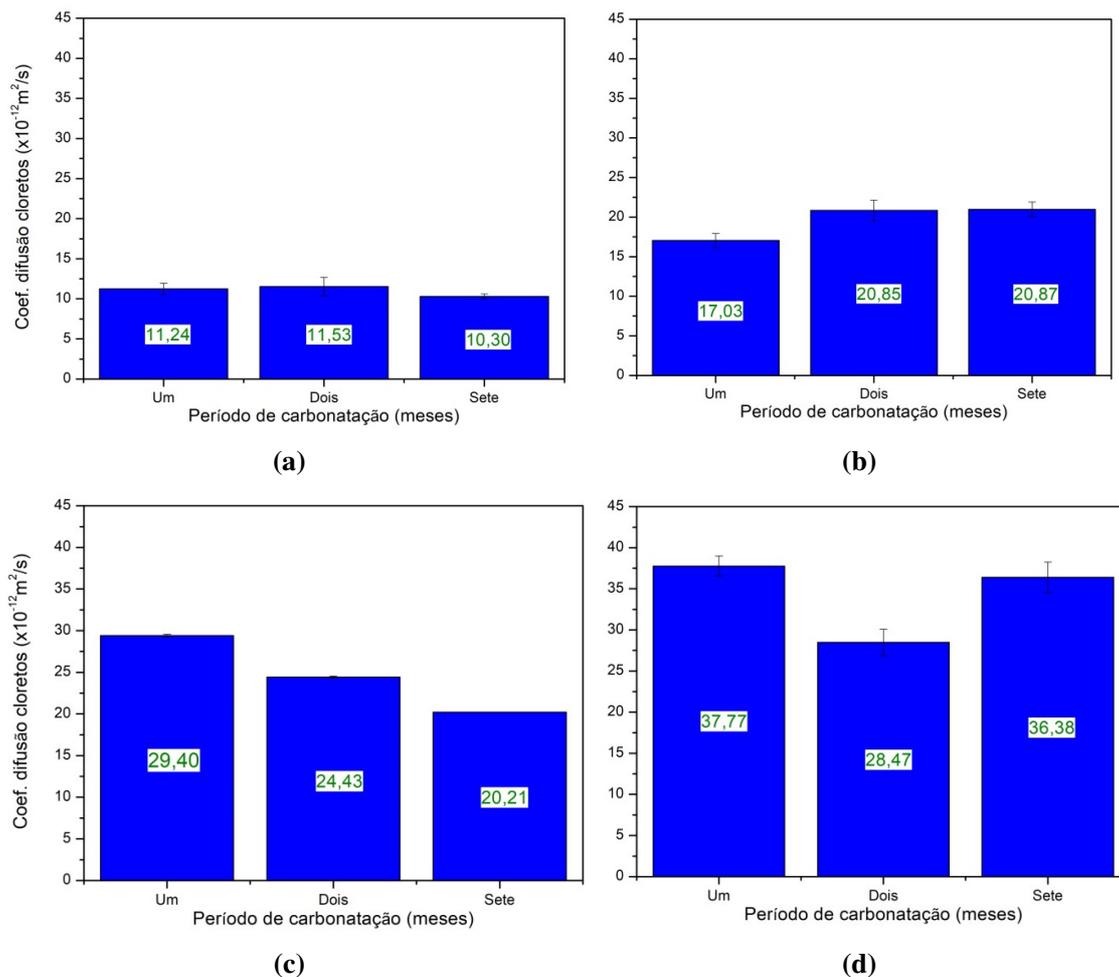


Figura 5.23 - FC1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de carbonatação: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os resultados do ensaio de migração de cloretos obtidos para os provetes da FC1, para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de carbonatação, um e sete meses.

Nas figuras apresentadas acima é bastante evidente que, para os betões sem CV, há um aumento nos valores de D que acompanha o aumento da relação a/l, sendo que os menores valores são apresentados para os provetes B-CV0-0,40 e os maiores para os provetes B-CV0-0,60. A fim de tornar esta situação mais clara, a Figura 5.25 relaciona estes parâmetros e, após o ajuste das curvas através do método dos mínimos quadrados, apresenta uma relação linear de crescimento para todos os períodos estudados.

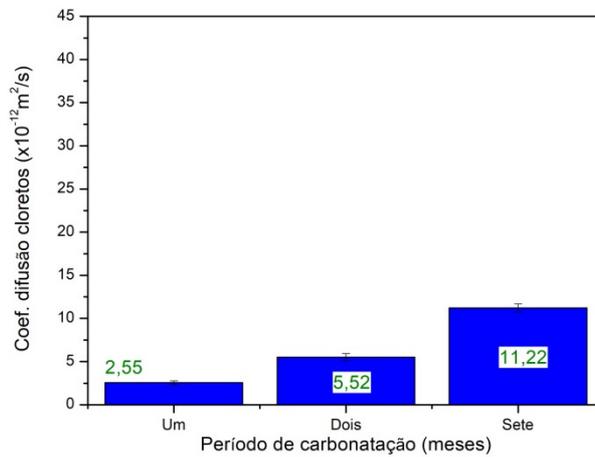


Figura 5.24 - FC1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de carbonatação para os provetes B-CV40-0,50.

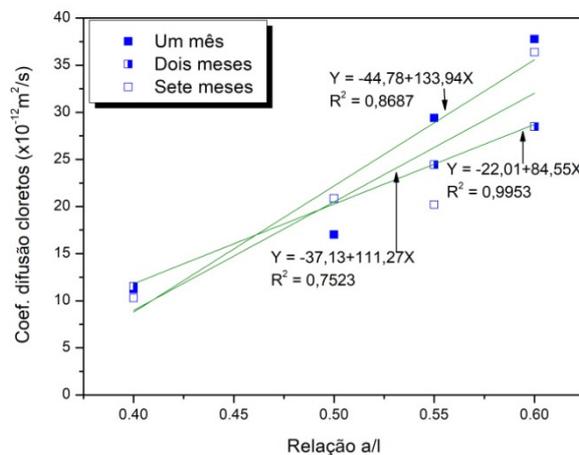


Figura 5.25 - FC1 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e relação a/l obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.

Já para os betões com CV, pode-se dizer que os valores obtidos para D são muito baixos quando comparados aos valores de D obtidos para os provetes sem CV, incluindo a comparação com a menor relação a/l estudada, 0,40. Este facto poderá estar relacionado com a elevada capacidade de combinação de cloretos, própria dos provetes com CV.

Sobre a variação de D com o período de ensaio não há uma tendência clara de comportamento, Figura 5.26. Algumas figuras apresentam uma diminuição no valor de D com o aumento do período estudado, Figura 5.23 (c), outras apresentam um aumento no valor de D com o aumento do período, Figura 5.24, e outras, ainda, apresentam valores muito aproximados para os três períodos estudados, Figura 5.23 (b).

Espera-se que o período de ensaio influencie no valor de D uma vez que, com o passar do tempo, a microestrutura do material sofre alterações devido, por exemplo, ao efeito da hidratação no tempo e, no caso dos provetes com CV, das reações pozolânicas que ocorrem de forma lenta. Contudo, para estes provetes, o passar do tempo está interligado ao aumento do período de carbonatação, podendo ter sido este o fator decisivo para esta variabilidade de comportamento. Esta questão será aprofundada no Capítulo 6.

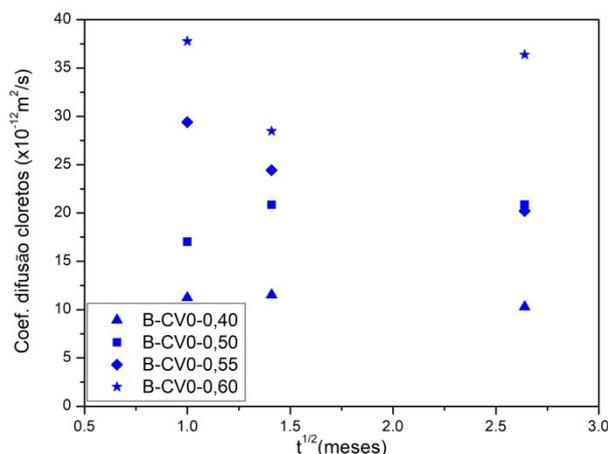


Figura 5.26 - FC1 - Relação entre profundidade e tempo de carbonatação obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.

Profundidade de Carbonatação

A Figura 5.27 apresenta os valores de profundidade de carbonatação obtidos para os provetes sem CV, após diferentes períodos de ensaio. Já a Figura 5.28 apresenta estes resultados, sob as mesmas condições, para os provetes com CV.

Nas Figuras 5.27 e 5.28 observa-se, para os betões sem CV, um aumento no valor da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/l, independentemente do período de ensaio. A fim de tornar esta situação mais clara, a Figura 5.29 relaciona estes parâmetros e, após o ajuste das curvas através do método dos mínimos quadrados, apresenta uma relação linear de crescimento para todos os períodos estudados. Ao analisar o declive das retas observa-se também que quanto maior é o período de ensaio mais acentuada é esta relação de crescimento. Sobre os betões com CV pode-se dizer que apresentam as maiores profundidades de carbonatação quando comparados aos betões sem CV, independentemente do período de ensaio. Este facto converge para os resultados encontrados na literatura (Vagheti, 1999; Younsi, et al., 2003) e está relacionado com o consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provocado pelas reações pozolânicas provenientes da adição das CV. Este tema será discutido de forma mais aprofundada no Capítulo 6.

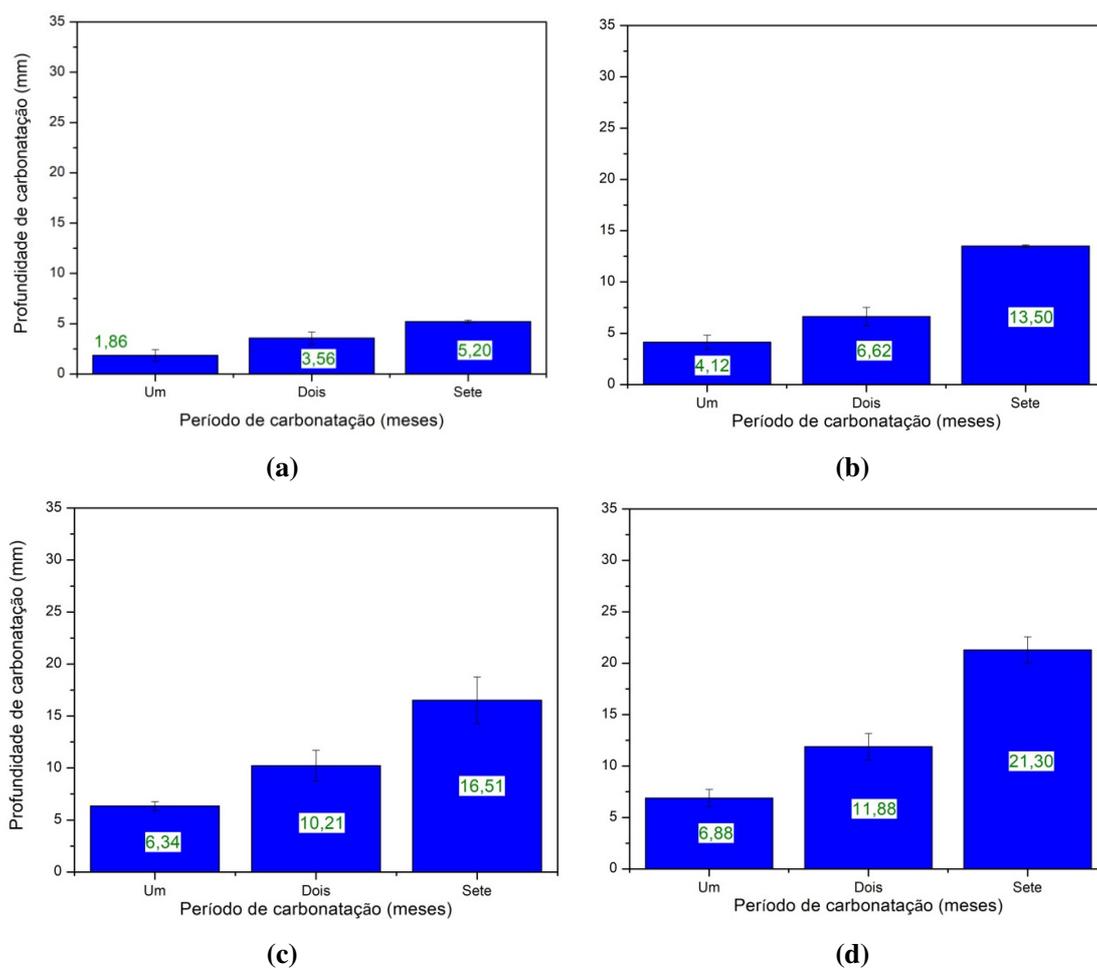


Figura 5.27 - FC1 - Profundidade de carbonatação obtidas após diferentes períodos de ensaio: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.

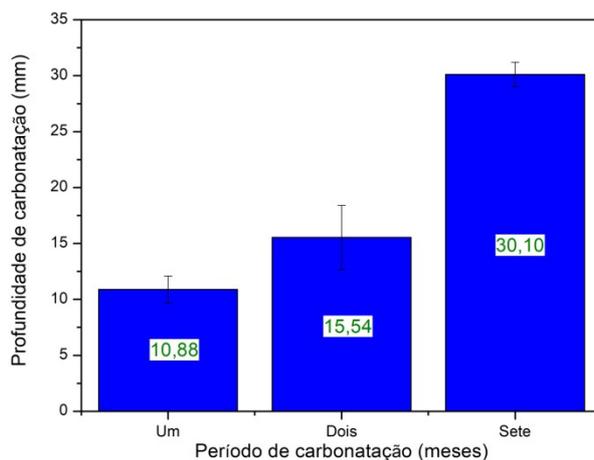


Figura 5.28 - FC1 - Profundidade de carbonatação obtidas após diferentes períodos de ensaio para os provetes B-CV40-0,50.

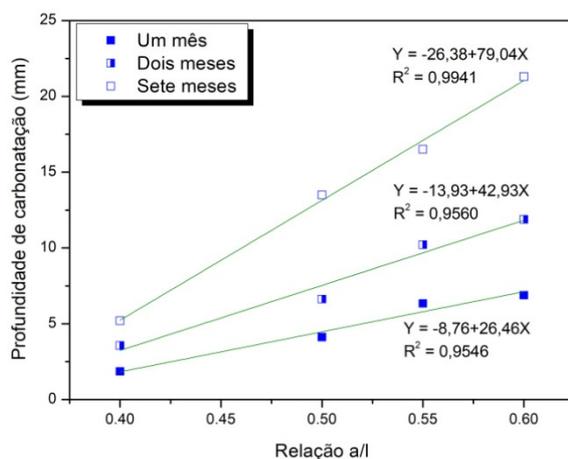


Figura 5.29 - FC1 - Relação entre profundidade de carbonatação e relação a/l obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.

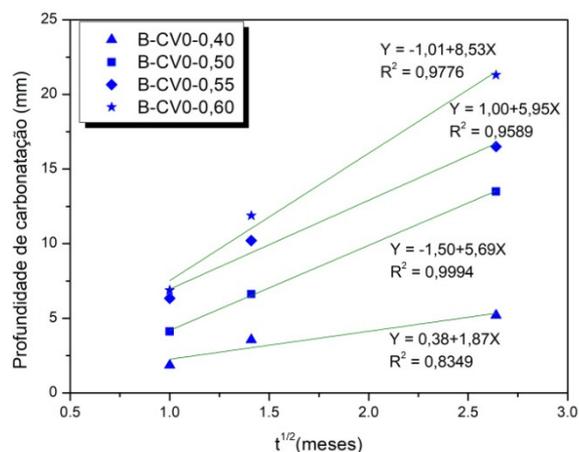


Figura 5.30 - FC1 - Relação entre profundidade e tempo de carbonatação obtida para provetes em betão, sem CV, após submetidos aos ensaios de carbonatação durante um, dois e sete meses e, em seguida, ao ensaio de migração de cloretos.

No que diz respeito à relação entre profundidade de carbonatação e período de ensaio, pode-se dizer que, mais uma vez, há um aumento da profundidade de carbonatação com o aumento do período de ensaio. A Figura 5.30 relaciona estes parâmetros e, após o ajuste das curvas através do método dos mínimos quadrados, apresenta uma relação linear de crescimento para todos os períodos estudados.

Carbonatação seguida de difusão de Cl^- por imersão - Frente Combinada 2

Cloretos Totais

As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam os perfis de cloretos totais obtidos para os provetes da FC2, para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de carbonatação, um e sete meses.

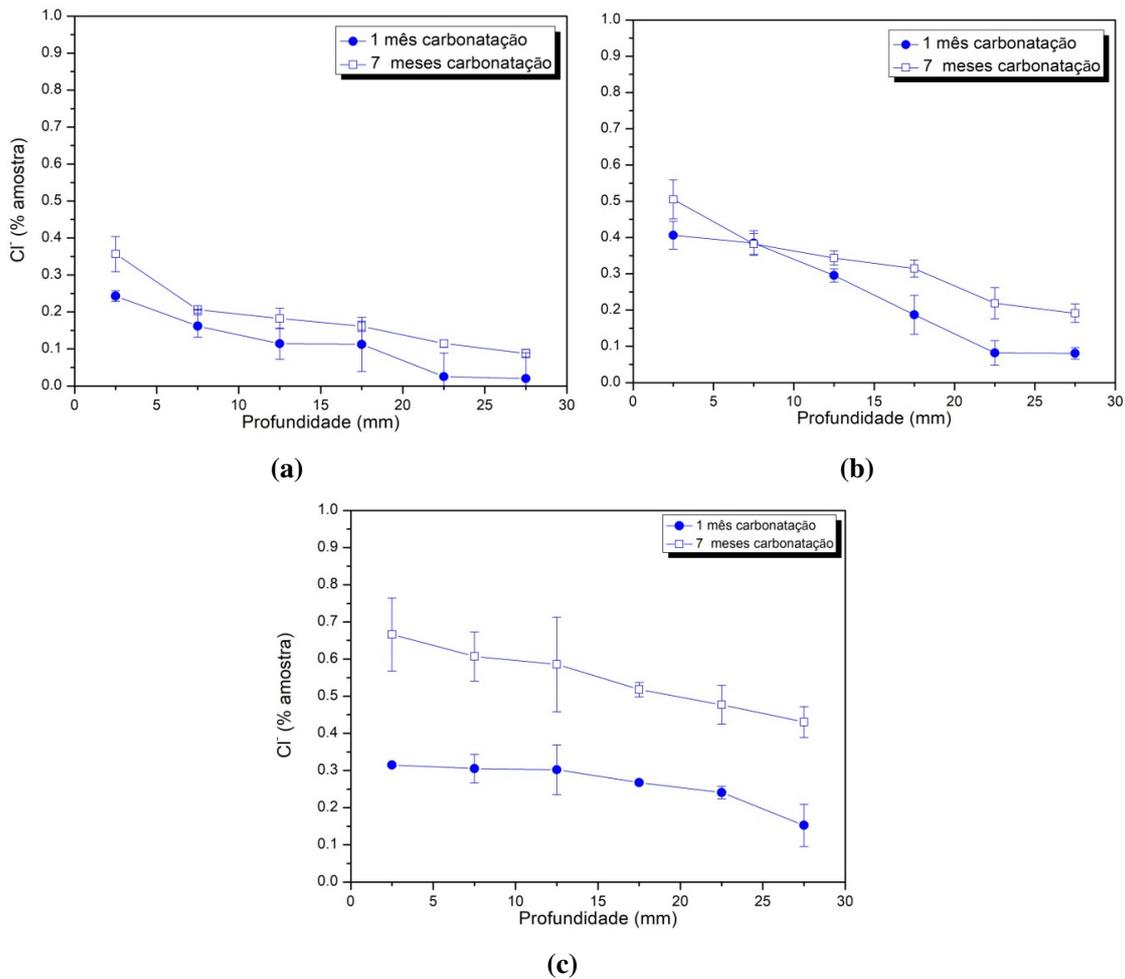


Figura 5.31 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

No caso dos provetes B-CV0-0,40 apresentado na Figura 5.31 (a), observa-se perfis de cloretos com tendência decrescente no sentido superfície-interior e com desenvolvimento bastante similar ao longo da profundidade estudada. Contudo, os provetes que estiveram em ensaio durante sete meses apresentam percentagem de cloretos superior aos que estiveram apenas um mês em ensaio.

Os provetes B-CV0-0,50 (Figura 5.31 (b)), também apresentam uma tendência decrescente no sentido superfície-interior e um desenvolvimento similar ao longo da profundidade. A maior diferença entre eles está no declive que é ligeiramente menos acentuado para o perfil referente aos provetes que estiveram sete meses em ensaio do que para o perfil referente a um mês de ensaio.

Para os perfis apresentados na Figura 5.31 (c), B-CV0-0,60, pode-se dizer que, apesar de haver uma tendência decrescente nos teores de cloreto no sentido superfície-interior, o declive apresentado é bastante reduzido quando comparado às demais situações sem CV. Assim, observa-se um elevado teor de cloretos ao longo de todo o perfil para as duas situações estudadas sendo que os provetes que estiveram em ensaio durante sete meses apresentam percentagem de cloretos superior aos que estiveram apenas um mês.

No caso dos provetes B-CV40-0,50, chama a atenção a grande diferença entre o perfil referente a um mês de ensaio e aquele referente aos sete meses, sendo este o que possui os maiores valores, Figura 5.32.

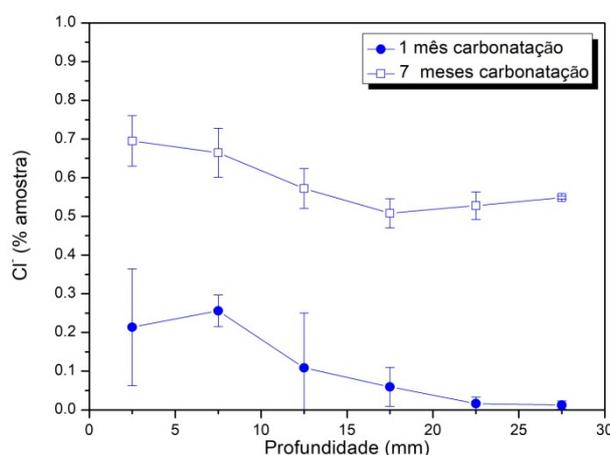


Figura 5.32 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes B-CV40-0,50 após diferentes períodos de carbonatação.

A fim de que se possa analisar a influência da relação a/l nos perfis de cloretos totais, a Figura 5.33 agrupa os perfis de acordo com o período de ensaio.

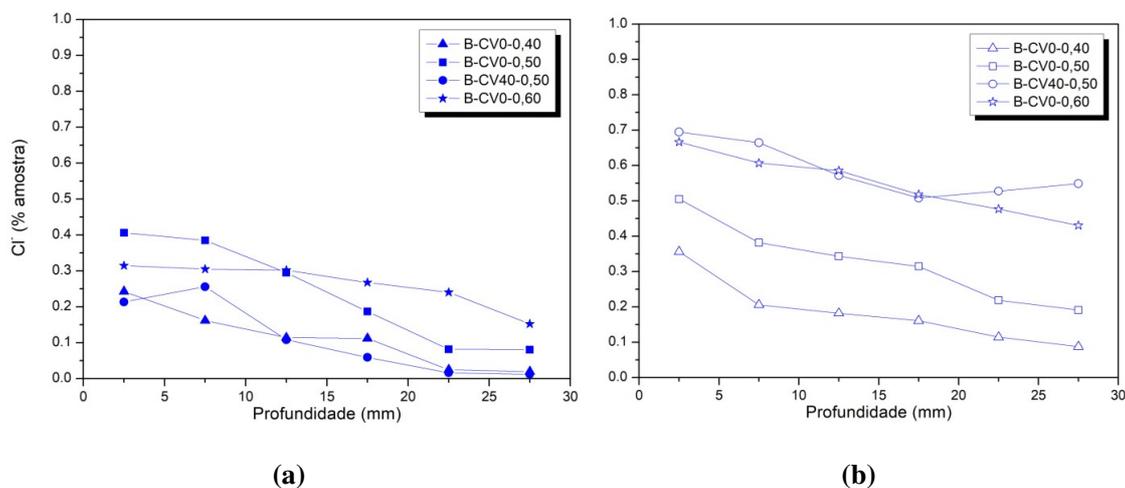


Figura 5.33 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos para provetes com diferentes relações a/l ensaiados durante um mês.

Na Figura 5.33 (a), após um mês de ensaio, é possível observar valores de teor de cloretos relativamente próximos e nunca superiores a 0,45% para todas as relações a/l . Observa-se também a proximidade entre os perfis B-CV0-0,40 e B-CV40-0,50 no que diz respeito ao desenvolvimento e aos valores obtidos, sendo estes perfis os que apresentam as menores percentagens de cloreto entre as situações estudadas. Com o aumento da relação a/l de 0,40 para 0,50 observa-se um aumento nos teores de cloreto ao longo de todo o perfil. Já o perfil B-CV0-0,60 apresenta valores elevados ao longo de toda a profundidade, nunca inferiores a 1,50% Cl⁻.

Já na Figura 5.33 (b), após sete meses de ensaio, observa-se valores elevados para todas as situações estudadas. Os perfis de cloretos para os provetes sem CV apresentam valores bastante distintos entre si apesar de apresentarem um desenvolvimento muito semelhante. Quanto maior é relação a/l mais elevado é o perfil de cloretos. Já os provetes com CV apresentam um perfil com valores elevados e muito próximos do perfil B-CV0-0,60, sendo estes os perfis com percentagens de cloretos mais elevadas, nunca inferior a 0,45%.

Cloretos Livres

As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam os perfis de cloretos livres obtidos para os provetes da FC2, para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de carbonatação.

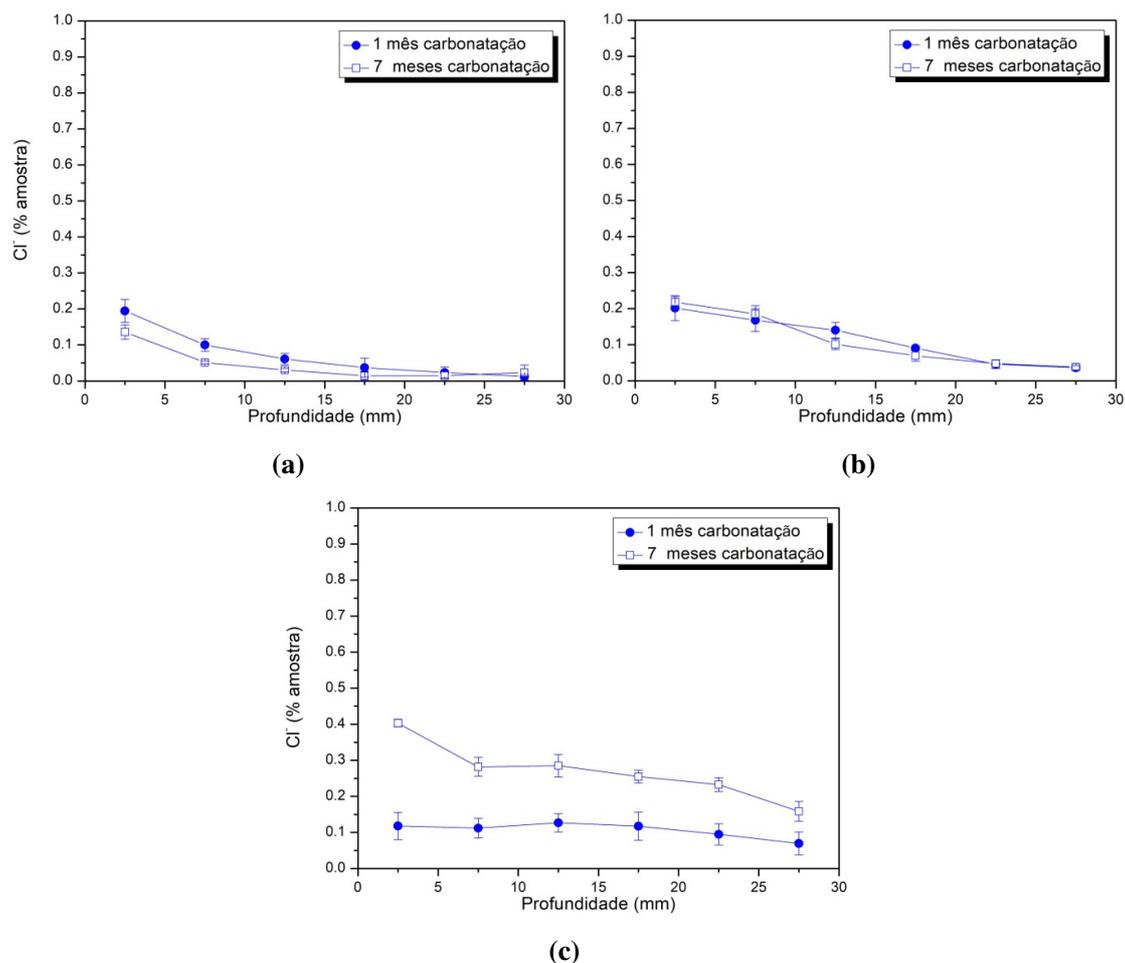


Figura 5.34 - FC2 - Perfis de cloretos livres obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

No caso dos resultados dos provetes B-CV0-0,40 apresentados na Figura 5.34 (a), observa-se perfis de cloretos com tendência decrescente no sentido superfície-interior e com um desenho bastante similar ao longo da profundidade estudada. Além disso, apesar de não apresentarem valores muito diferentes, os provetes que estiveram em ensaio durante um mês apresentam percentagem de cloretos livres superior aos que estiveram em ensaio por sete meses. O cruzamento de dados entre o perfil de cloretos livres, o perfil de cloretos totais, o perfil de pH e a porosidade do betão poderá indicar o motivo provável da redução nos valores de cloretos livres observada no perfil de sete meses de ensaio (ver Capítulo 6). Contudo, a combinação dos cloretos livres ao longo do tempo pode estar na origem deste comportamento.

Os provetes B-CV0-0,50 (Figura 5.34 (b)), também, apresentam perfis de cloretos com uma tendência decrescente no sentido superfície-interior e um desenvolvimento bastante similar ao longo da profundidade. Contudo, o desenvolvimento aqui apresentado possui

uma trajetória mais próxima da linear, diferente do caso anterior. Além disso, os teores de cloretos livres obtidos para os dois períodos de ensaio quase que se sobrepõe sendo, por isso, difícil de verificar alguma tendência no que diz respeito ao período.

Para os perfis apresentados na Figura 5.34 (c), B-CV0-0,60, observa-se valores de teor de cloretos relativamente estáveis, por volta dos 0,10% Cl⁻, ao longo da profundidade estudada para os provetes que estiveram em ensaio durante um mês. Já os provetes que estiveram em ensaio durante sete meses, possuem valores superiores aos que estiveram em ensaio durante um mês e apresentam um perfil ligeiramente decrescente.

No caso dos provetes B-CV40-0,50 os perfis de cloretos também apresentam uma tendência decrescente no sentido superfície-interior. Contudo, este decréscimo nos valores do teor de cloretos é mais pronunciado no caso dos provetes que estiveram em ensaio durante um mês, sendo estes os provetes com as menores percentagens de cloreto, chegando muito próximo de 0% Cl⁻ a partir dos 20 mm de profundidade. Além disso, a diferença de valores entre os dois perfis apresentados é bastante significativa.

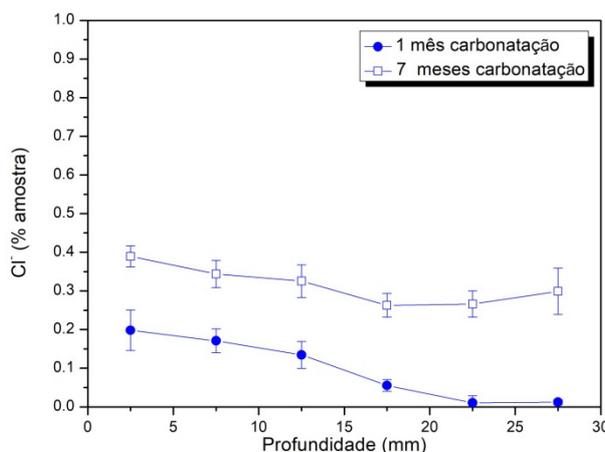


Figura 5.35 - FC2 - Perfis de cloretos livres obtidos para os provetes B-CV40-0,50, após diferentes períodos de carbonatação.

A fim de que se possa analisar a influência da relação a/l nos perfis de cloretos livres, a Figura 5.36 agrupa os perfis de acordo com o período de ensaio.

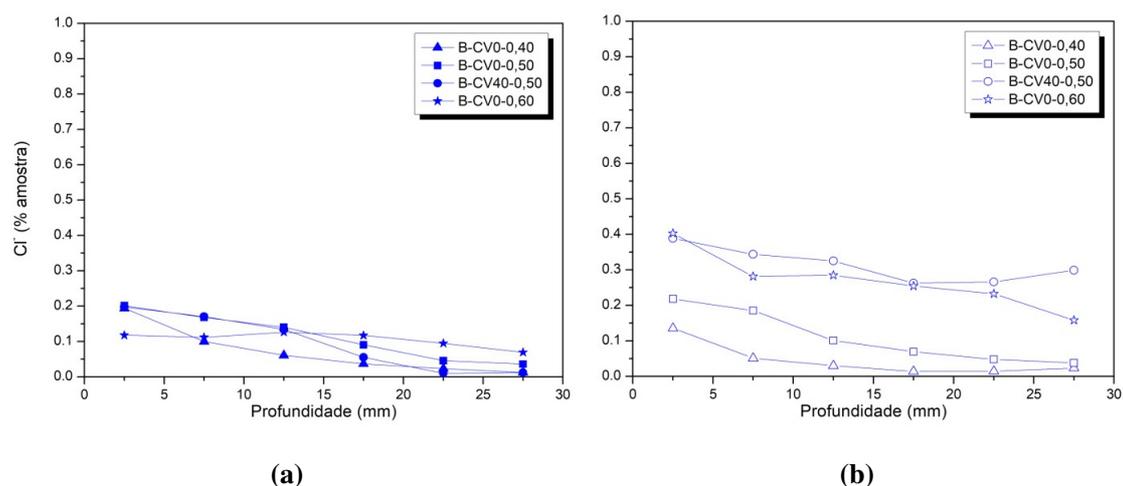


Figura 5.36 - FC2 - Perfis de cloretos livres obtidos para provetes com diferentes relações a/l ensaiados durante um mês.

Na Figura 5.36 (a), após um mês de ensaio, é possível observar valores de teor de cloretos livres relativamente próximos e nunca superiores a 0,20% para todas as relações a/l. Observa-se também a proximidade entre os perfis B-CV0-0,50 e B-CV40-0,50 no que diz respeito ao desenvolvimento e aos valores obtidos. O perfil B-CV0-0,40 apresenta os menores teores de cloreto entre as situações estudadas. Já o perfil B-CV0-0,60 chama atenção por apresentar um desenvolvimento distinto dos demais, com valores elevados e estáveis ao longo do perfil porém, até aos 12,50 mm, estes valores são inferiores aos obtidos para as relações B-CV0-0,50 e B-CV40-0,50.

Assim, é possível afirmar-se que a relação a/l influencia na formação dos perfis de cloretos livres. Contudo, esta influência não acontece de forma clara. Com o aumento da relação a/l de 0,40 para 0,50 há um aumento no teor de cloretos livres ao longo de todo o perfil e a tendência de decréscimo nos valores ao longo da profundidade estudada mantém-se. Este comportamento não se repete quando há um aumento na relação a/l de 0,50 para 0,60.

Na Figura 5.36 (b), após sete meses de ensaio, para os provetes sem CV, observa-se uma relação clara entre a/l e a formação dos perfis de cloretos livres. Com o aumento da relação a/l há um aumento no teor de cloretos livres ao longo do perfil estudado. Este aumento é mais significativo para os valores de a/l mais elevados. Já os provetes com CV apresentam um perfil com valores muito aproximados ao perfil B-CV0-0,60, sendo estes os perfis com percentagens de cloretos mais elevadas, nunca inferior a 0,15%.

Profundidade de Carbonatação

As Figuras 5.37 e 5.38 apresentam as profundidades de carbonatação obtidas para os provetes da FC2, para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de carbonatação.

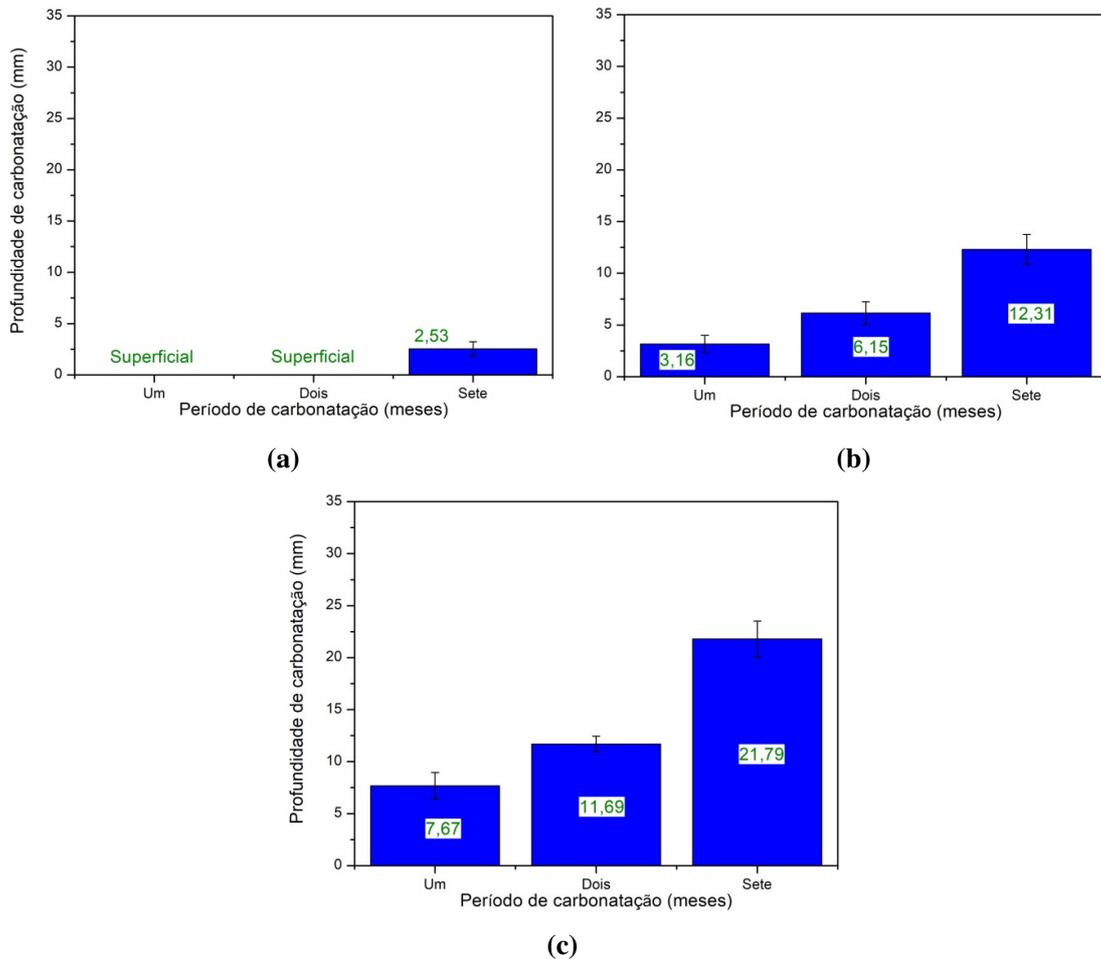


Figura 5.37 - FC2 - Profundidades de carbonatação obtidas após diferentes períodos de ensaio, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

Na Figura 5.37 observa-se um aumento no valor da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/l, independentemente do período de ensaio. Já os provetes com CV, Figura 5.38, são os que apresentam maior profundidade de carbonatação para os três períodos estudados.

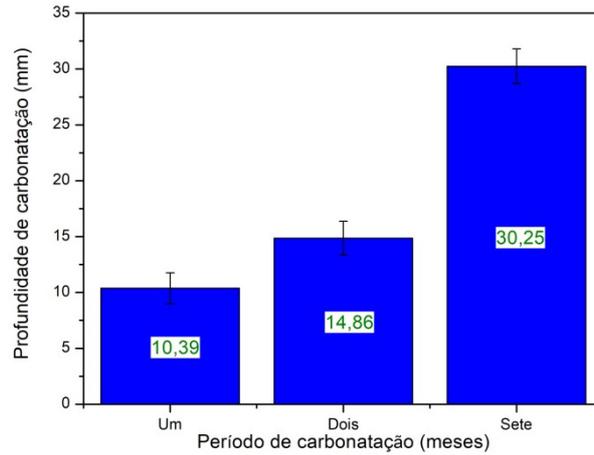


Figura 5.38 - FC2 - Profundidades de carbonatação obtidas para os provetes B-CV40-0,50, após diferentes períodos de ensaio.

pH

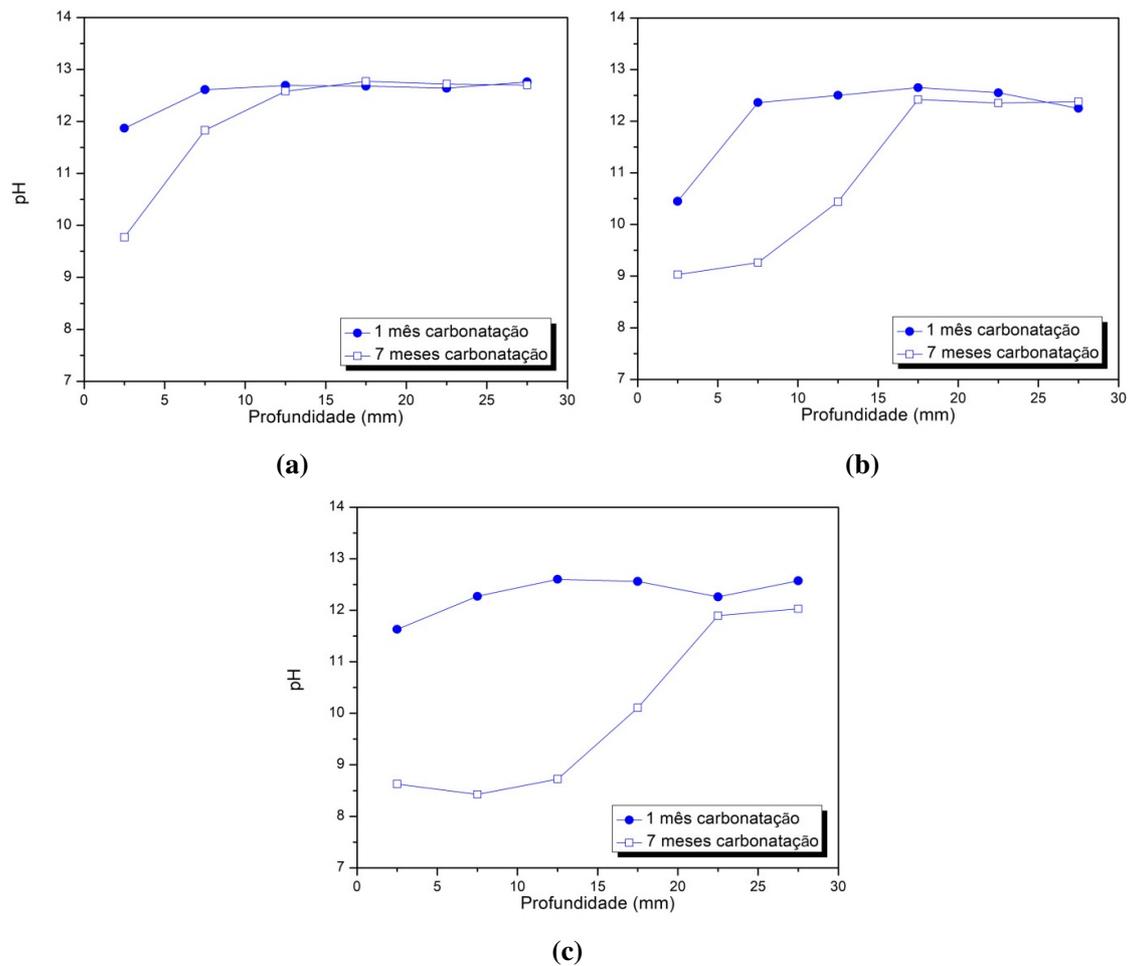


Figura 5.39 - FC2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60.

As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam os perfis de pH obtidos para os provetes da FC2, para as diferentes composições de betão, após diferentes períodos de carbonatação. Neste caso, dada a restrição temporal, analisou-se apenas uma amostra para cada situação.

Ao analisar os gráficos acima é possível verificar que, independentemente da adição de CV, os provetes que estiveram sete meses em ensaio apresentam os menores valores de pH. Este comportamento é mais evidente quanto maior for a relação a/l.

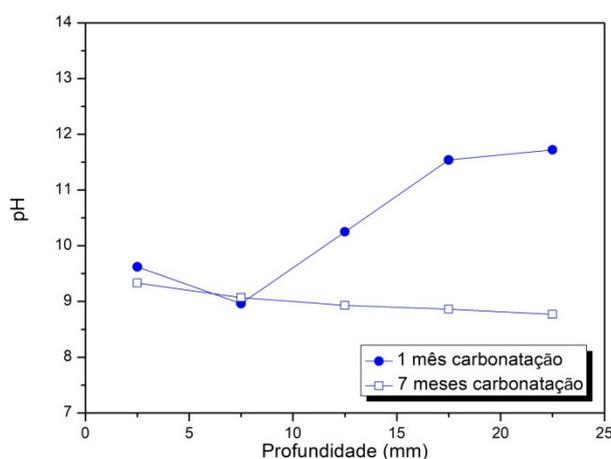


Figura 5.40 - FC2 - Valores de pH obtidos após diferentes períodos de carbonatação, para os provetes: B-CV40-0,50.

Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

A fim de melhor compreender o efeito da carbonatação na penetração de cloretos, optou-se por utilizar a PIM nos provetes FC2 e FR2. A situação que combina carbonatação mais imersão, FC2, foi escolhida em detrimento à situação que combina carbonatação mais migração, FC1, por considerar o ensaio de difusão de cloretos por imersão o que mais se assemelha à situação natural e que possui menos interferências externas durante o ensaio. Além disso, optou-se por estudar apenas o período mais longo de ensaio, sete meses, por considerar que a ação da carbonatação na penetração de cloretos seria mais perceptível.

Assim como para as argamassas, os resultados da PIM para as diferentes composições de betão estudadas são apresentados nas Figuras 5.41 e 5.42 como a relação entre as intrusões incrementais, ml/g, e o diâmetro dos poros, μm . Também aqui são apresentados apenas os resultados válidos. Estes resultados representam o valor obtido para uma amostra estudada. A Figura 5.41 (a) mostra que no caso dos provetes B-CV0-0,40 a superfície e o interior possuem comportamentos bastante distintos. A superfície do

provetes apresenta valores de volume de intrusão iguais ou inferiores aos do interior do provete em quase todo o desenvolvimento do gráfico.

Os valores obtidos para porosidade corroboram este comportamento uma vez que apresentam um betão menos poroso na região superficial em detrimento a região interior do provete. Este facto que poderá estar relacionado com um refinamento dos poros proporcionado pela carbonatação na superfície do provete. Além disso, a superfície do provete não apresenta nenhum pico de volume de intrusão distinto mas pode-se dizer que o volume máximo ocorre por volta dos 0,0012 ml/g, na zona dos capilares médios. Por outro lado, o interior do provete apresenta um pico bastante evidente, com volume máximo de intrusão próximo dos 0,0035 ml/g, localizado na transição entre os capilares médios e os capilares grandes. Vale destacar que tanto na superfície quanto no interior do provete os poros de gel parecem assumir alguma relevância.

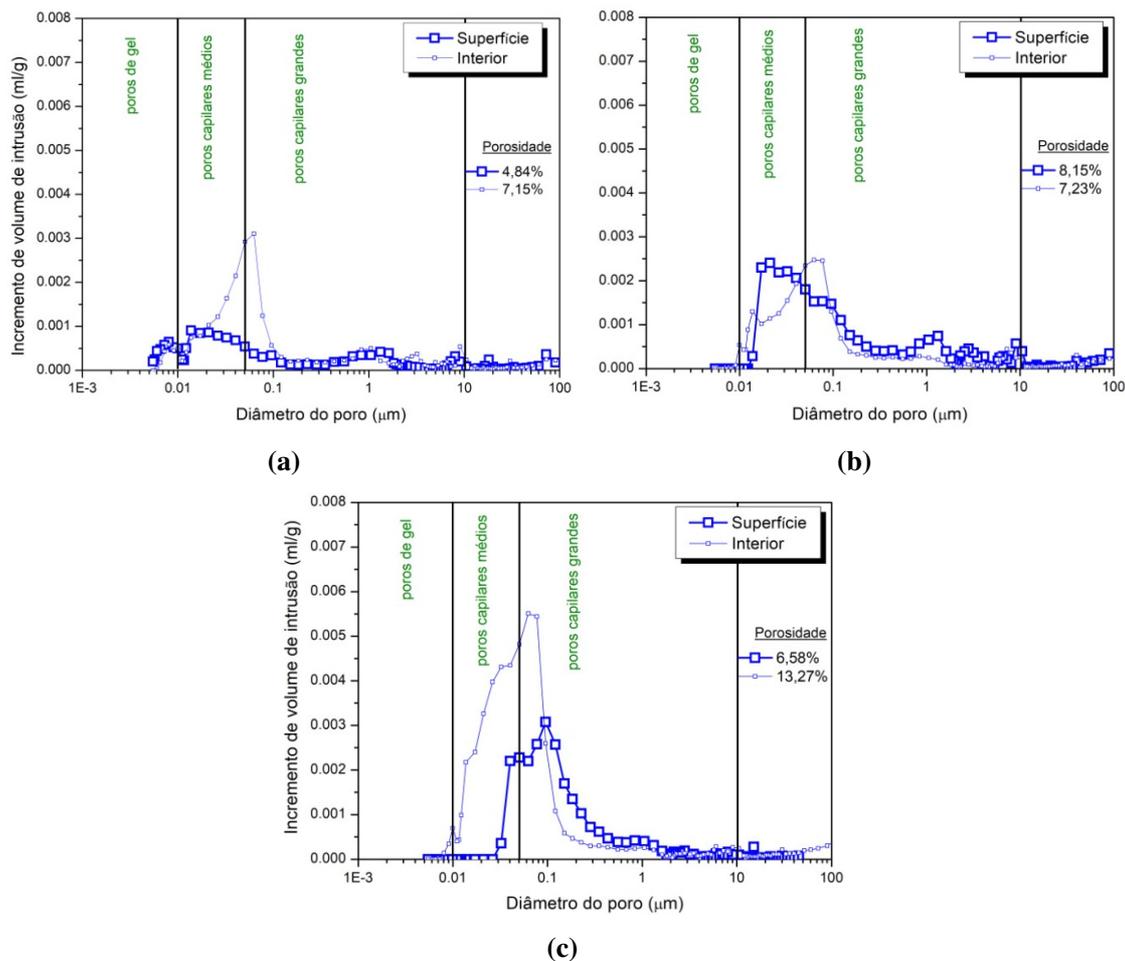


Figura 5.41 - FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes: a- B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50 e c - B-CV0-0,60, após sete meses de carbonatação. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).

No caso dos provetes B-CV0-0,50, Figura 5.41 (b), a superfície do provete apresenta valores de volume de intrusão superiores aos do interior do provete em quase toda a região dos poros capilares grandes. Na região dos capilares médios ocorre o incremento máximo de volume de intrusão para a superfície, por volta dos 0,0025 ml/g. A partir deste pico, o volume de intrusão diminui e próximo do diâmetro 0,0105 μm , o volume de intrusão torna-se desprezível. No caso do interior do provete, o incremento máximo de volume de intrusão também ocorre por volta dos 0,0025 ml/g, porém na região dos capilares grandes. A partir daí o volume intrusão diminui, passando a ser desprezível na região dos poros de gel. Os valores de porosidade apontam para porosidades semelhantes entre a superfície e interior do provete, tendo o interior a porosidade um pouco inferior à superfície.

Já a Figura 5.41 (c) mostra que no caso dos provetes B-CV0-0,60 a superfície e o interior possuem comportamentos semelhantes porém os valores de volume de intrusão alcançados são bastante distintos. Os valores de porosidade comprovam isso mesmo, com valores de porosidade no interior que são, aproximadamente, o dobro do valor obtido para a superfície.

A superfície do provete apresenta valores de volume de intrusão superiores aos do interior do provete em quase toda a região dos poros capilares grandes. É nesta região que acontece o incremento máximo de volume de intrusão para a superfície, por volta dos 0,003 ml/g e, a partir daí, o volume intrusão diminui, passando a ser desprezível, ainda na região dos capilares médios, próximo do diâmetro 0,012 μm . No caso do interior do provete, o incremento máximo de volume de intrusão ocorre por volta dos 0,0055 ml/g ainda na região dos capilares grandes e, a partir daí, o volume intrusão diminui, passando a ser desprezível apenas na região dos poros de gel.

No caso dos provetes com CV, B-CV40-0,50, apenas a análise do interior foi considerada válida e está representada na Figura 5.42. Neste caso, o volume de intrusão distribui-se entre a zona dos poros capilares grandes e a zona dos capilares médios, sendo nesta última onde se localiza o pico de incremento de volume de intrusão, que ocorre por volta dos 0,0045 ml/g. A partir daí, há uma redução nos valores dentro da zona dos capilares médios, atingindo valores desprezíveis na região dos poros de gel.

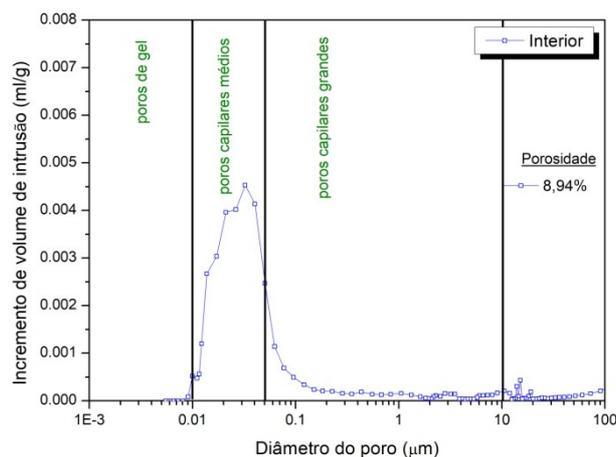


Figura 5.42 - FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para os provetes B-CV40-0,50, após sete meses de carbonatação. Zona carbonatada (superfície) e zona não carbonatada (interior).

A Tabela 5.10 resume a percentagem de mercúrio intrudido de acordo com os intervalos de diâmetro dos poros. Já a Tabela 5.11 apresenta os valores obtidos através da PIM para a porosidade das argamassas, além de apresentar o volume total de intrusão e o diâmetro médio dos poros.

Tabela 5.10 - FR2 - Incremento de volume de mercúrio intrudido, de acordo com o diâmetro dos poros, para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.

Nome	Localização	Incremento de volume intrudido (%)			
		< 0,01μm	0,01-0,05 μm	10-0,05 μm	> 10μm
B-CV0-0,40	Superfície	19,28	44,71	21,12	14,89
	Interior	7,59	61,47	19,46	11,47
B-CV0-0,50	Superfície	0,00	65,81	22,87	11,31
	Interior	2,10	0,00	51,30	12,64
B-CV40-0,50	Interior	1,59	80,89	6,85	10,66
B-CV0-0,60	Superfície	0,00	74,71	15,06	10,23
	Interior	2,19	81,66	7,45	8,70

De maneira geral, os valores de porosidade apresentados na Tabela 5.11 possuem ordem de grandeza semelhantes, independentemente da adição de CV ou da localização da amostra ensaiada. Contudo, para os betões sem CV, observa-se que há um aumento da porosidade no interior do provete que acompanha o aumento da relação a/l. Além disso, observa-se que os menores valores de porosidade são verificados na superfície dos provetes, com exceção do provete B-CV0-0,50 onde o valor da superfície é superior ao do interior porém com valores aproximados.

Tabela 5.11 - FR2 - Dados relativos à intrusão de mercúrio para as diferentes composições de betão submetidas à ação dos cloretos.

Nome	Localização	Porosidade (%)	Volume total de intrusão (ml/g)	Diâmetro médio dos poros (μm)
B-CV0-0,40	Superfície	4,8378	0,0188	0,0240
	Interior	7,1496	0,0289	0,0405
B-CV0-0,50	Superfície	8,1554	0,0335	0,0629
	Interior	7,2290	0,0293	0,0452
B-CV40-0,50	Interior	8,9367	0,0382	0,0325
B-CV0-0,60	Superfície	6,5796	0,0283	0,1199
	Interior	13,2755	0,0539	0,0417

O volume total de intrusão segue a tendência dos dados de porosidade, ou seja, menor porosidade está relacionada com menor volume total de intrusão. Sobre o diâmetro médio dos poros pode-se dizer que, para os provetes sem CV, independentemente da relação a/l, os poros do interior do provete possuem um diâmetro médio bastante semelhante, aproximadamente 0,0400 μm .

Ensaio de absorção de água por capilaridade

As Figuras 5.43 e 5.44 apresentam os resultados obtidos para os provetes de referência, FR1 (laboratório seguido de migração) e FR2 (laboratório seguido de imersão), após sete meses em ambiente de laboratório, respetivamente. Já as Figuras 5.44 e 5.45 apresentam as curvas de absorção capilar para os provetes submetidos à ação combinada, FC1 (carbonatação seguida de migração) e FC2 (carbonatação seguida de imersão), respetivamente, após sete meses de carbonatação. Em todas estas figuras também está representado, em pormenor, o período de ensaio considerado para o cálculo dos coeficientes de absorção de água por capilaridade (S), bem como o respetivo valor de S ($\text{kg/m}^2/(\text{min})^{1/2}$).

A Figura 5.43 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos à ação dos cloretos, através do ensaio de difusão de cloretos por migração (FR1), tendo sido o ensaio realizado após sete meses acondicionados, devidamente isolados, em ambiente de laboratório. No caso dos provetes sem CV, observa-se um aumento da absorção capilar com o aumento da relação a/l. Já os provetes com CV,

possuem um comportamento similar ao dos provetes B-CV0-0,50, ao longo de todo período estudado.

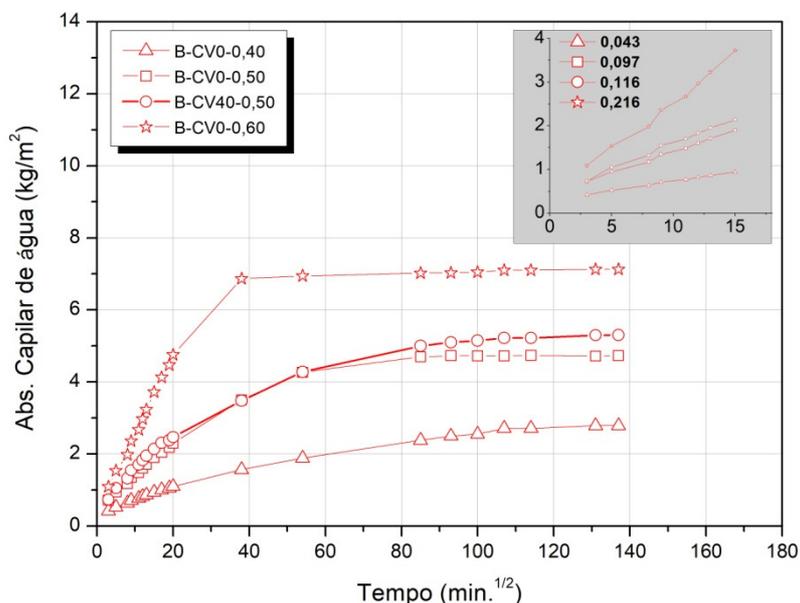


Figura 5.43 - FR1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões submetidos à ação dos Cl-após sete meses de condicionamento em ambiente de laboratório.

Para todas as situações estudadas, observa-se uma absorção capilar mais significativa na fase inicial do ensaio. Para os provetes B-CV0-0,60, após a fase inicial, observa-se uma estabilização de valores quase imediata formando um patamar bastante evidente. Além disso, estes provetes possuem valores de absorção capilar superiores aos demais, ao longo de todo o período de ensaio. Nas primeiras horas de ensaio, este comportamento reflete-se no valor de S que chega a ser cinco vezes superior ao S calculado para os provetes B-CV0-0,40. Para os demais provetes, após a fase inicial, observa-se um ritmo mais lento de absorção que, gradualmente, conduz a um patamar de estabilização de valores.

A Figura 5.44 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos à ação dos cloretos, através do ensaio de difusão de cloretos por imersão (FR2), tendo sido o ensaio realizado após sete meses acondicionados, devidamente isolados, em ambiente de laboratório. Aqui, mais uma vez, as curvas obtidas vão ao encontro do que se espera para este tipo de ensaio. Para os provetes sem CV, na fase inicial de ensaio, observa-se um aumento da absorção capilar com o aumento da relação a/l. Contudo, passada esta fase, os provetes B-CV0-0,40 e B-CV0-0,50 apresentam valores e comportamento muito semelhantes entre si e bastante distintos dos provetes B-

CV0-0,60. Já os provetes com CV, na fase inicial de ensaio, apresentam um comportamento bastante similar aos provetes B-CV0-0,50. Contudo, passada esta fase, passam a apresentar valores e comportamento muito semelhante ao dos provetes B-CV0-0,60.

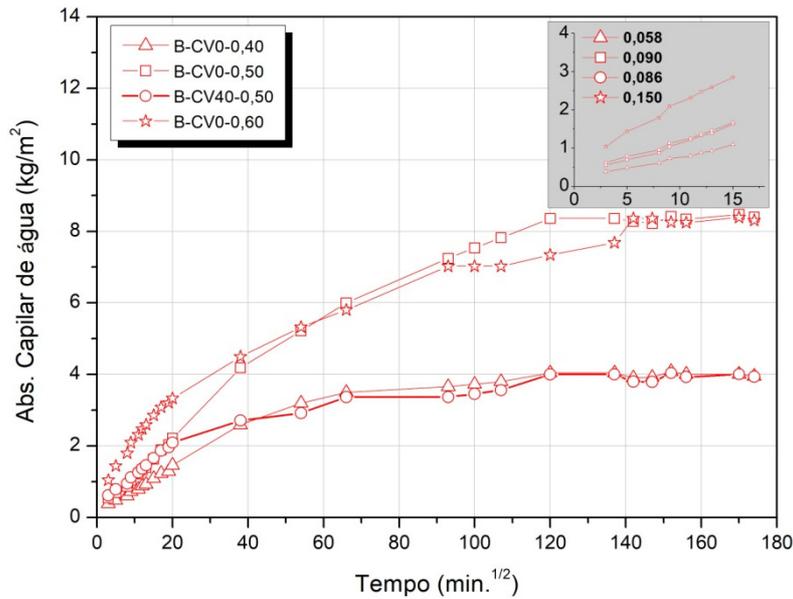


Figura 5.44 - FR2 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões submetidos à ação dos Cl após sete meses de condicionamento em ambiente de laboratório.

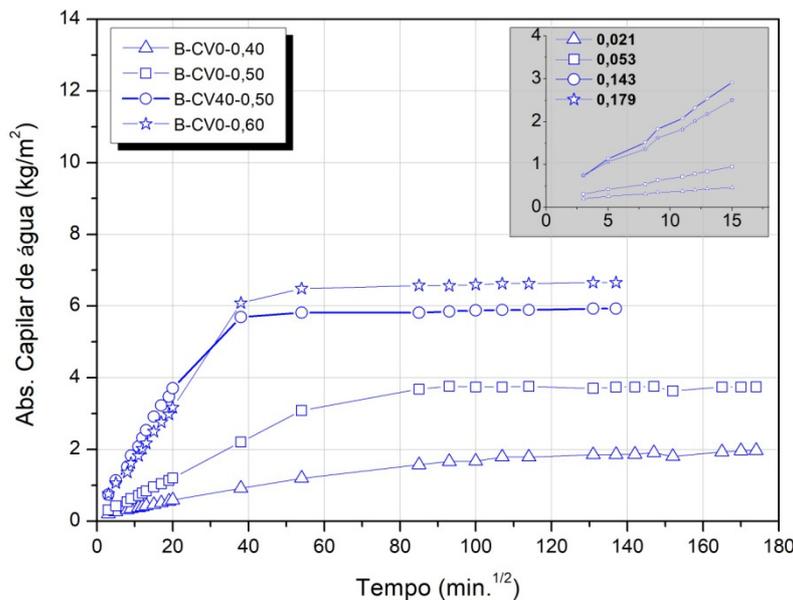


Figura 5.45 - FC1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após sete meses de carbonatação e submissão ao ensaio de migração.

A Figura 5.45 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos à ação combinada, carbonatação seguida de difusão de cloretos por migração (FC1), tendo o ensaio de carbonatação ocorrido durante sete meses e o ensaio de migração ocorrido logo em seguida. No caso dos provetes sem CV, observa-se um aumento da absorção capilar com o aumento da relação a/l. Já os provetes com CV, possuem um comportamento similar ao dos provetes B-CV0-0,60, ao longo de todo período estudado.

As curvas apresentadas seguem o comportamento esperado, com uma absorção rápida nas primeiras horas de ensaio e uma diminuição no ritmo após este período inicial. No caso dos provetes B-CV0-0,40 e B-CV0-0,50, após a fase inicial, observa-se um ritmo mais lento de absorção que, gradualmente, conduz a um patamar de estabilização de valores bastante evidente. Já para os provetes B-CV40-0,50 e B-CV0-0,60, após a fase inicial, observa-se uma estabilização de valores quase imediata formando um patamar que, também aqui, é bastante evidente. Além disso, os provetes B-CV40-0,50 e B-CV0-0,60 possuem valores de absorção capilar superiores, ao longo de todo o ensaio. Nas primeiras horas de ensaio, este comportamento reflete-se em S que apresenta valores bastante superiores às demais composições. Uma das explicações para este comportamento poderá estar relacionada com os poros capilares de maior diâmetro, que proporcionam uma absorção muito rápida da água e, neste caso, parece existirem em maior quantidade.

A Figura 5.46 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos à ação combinada, carbonatação seguida de difusão de cloretos por imersão (FC2), tendo o ensaio de carbonatação ocorrido durante sete meses e o ensaio de imersão ocorrido nos três meses seguintes. Aqui, mais uma vez, as curvas obtidas vão ao encontro do que se espera para este tipo de ensaio. Para os provetes sem CV observa-se um aumento da absorção capilar com o aumento da relação a/l. Neste caso, após a fase inicial de ensaio, observa-se valores muito próximos para as três composições estudadas. Assim, é possível que a maior diferença entre estas composições esteja relacionada com a quantidade de capilares de maior diâmetro que são os responsáveis pelo traçado do gráfico na fase inicial. Já os provetes com CV apresentam um comportamento distinto, com valores superiores aos dos provetes sem CV ao longo de todo o período estudado.

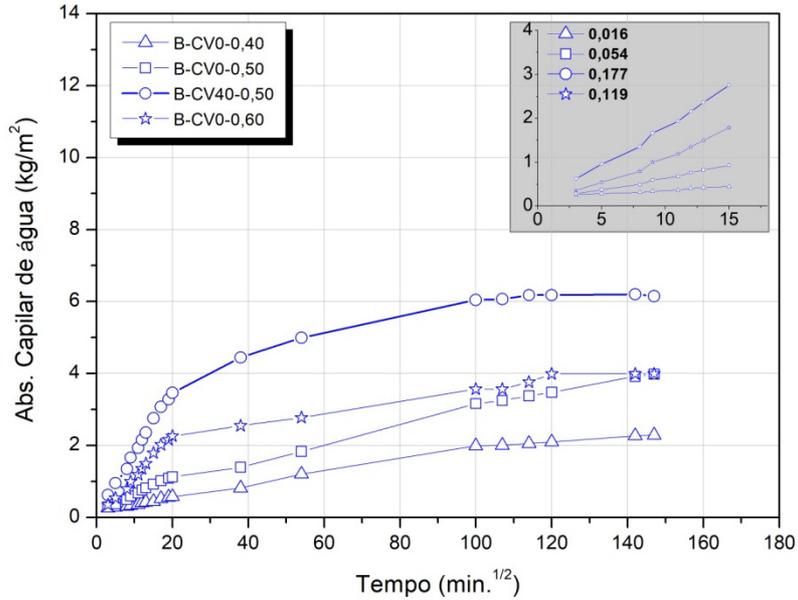


Figura 5.46 - FC2 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após sete meses de carbonatação e três meses de difusão por imersão.

A fim de obter uma visão geral dos valores de S alcançados para as diferentes situações estudadas, a Tabela 5.12 sintetiza os valores de S apresentados nas figuras acima e apresenta os respetivos coeficientes de determinação, R².

Tabela 5.12 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido após 7 meses de ensaio para os provetes FC1, FC2, FR1 e FR2.

Frente	Nome	S (kg/m ² / (min) ^{1/2})	R ² (%)
FC1 (carbonatação+migração)	B-CV0-0,40	0,0213	99,28
	B-CV0-0,50	0,0532	99,21
	B-CV40-0,50	0,1787	99,43
	B-CV0-0,60	0,1431	99,24
FC2 (carbonatação+imersão)	B-CV0-0,40	0,0160	95,14
	B-CV0-0,50	0,0541	98,89
	B-CV40-0,50	0,1767	99,28
	B-CV0-0,60	0,1190	98,57
FR1 (laboratório+migração)	B-CV0-0,40	0,0431	99,02
	B-CV0-0,50	0,0973	99,16
	B-CV40-0,50	0,116	99,56
	B-CV0-0,60	0,216	99,59
FR2 (Laboratório+imersão)	B-CV0-0,40	0,0577	98,43
	B-CV0-0,50	0,0902	98,56
	B-CV40-0,50	0,0864	98,87
	B-CV0-0,60	0,1502	99,17

Estes valores mostram-se consistentes, com valores para R^2 próximos aos 0,9800 para todas as situações estudadas. Além disso, para os provetes sem CV, observa-se um aumento no valor de S com o aumento da relação a/l. Observa-se, também, a proximidade entre os valores obtidos para S nos provetes B-CV0-0,40 e B-CV0-0,50, estando sempre na mesma ordem de grandeza. Já os provetes B-CV0-0,60 apresentam valores de uma ordem de grandeza superior aos valores obtidos para os demais.

No caso dos provetes com CV, para as frentes combinadas, o valor de S é sempre o valor mais elevado entre os valores estudados. No caso das frentes de referência, o valor de S nunca é superior ao valor dos provetes B-CV0-0,60 e está sempre mais próximo ao valor de S obtido para B-CV0-0,50.

5.2.1. Influência da ação combinada sobre o desenvolvimento da frente de carbonatação em betões com e sem cinzas volantes

Frentes de referência

Frente de Referência 3

A FR3 está relacionada com a realização do ensaio de carbonatação, de forma isolada, para que, posteriormente, os resultados possam ser comparados com os resultados dos ensaios da FC3 (migração de cloretos seguida por carbonatação).

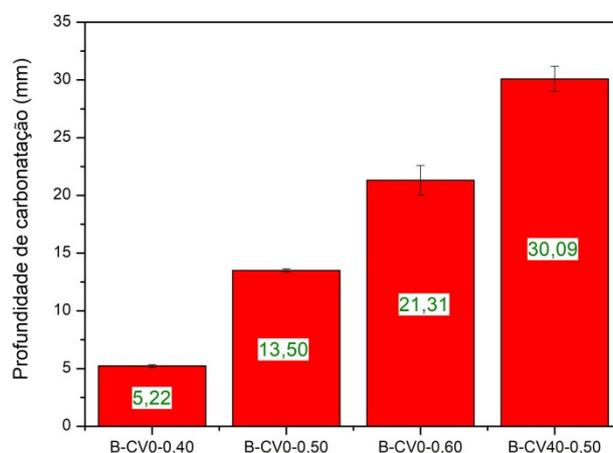


Figura 5.47 - FR3 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes com diferentes relações a/l, após sete meses de carbonatação.

A Figura 5.47 apresenta os valores de profundidade de carbonatação obtidos para os provetes da FR3, após sete meses de carbonatação, com diferentes relações a/l. Para os provetes sem CV, observa-se um aumento da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/l. Além disso, os provetes com CV, B-CV40-0,50, apresentam a maior profundidade de carbonatação entre as composições estudadas, 30,09 mm, sendo 1,41 vezes superior ao valor alcançado para os provetes com a maior relação a/l entre os provetes sem CV, B-CV0-0,60.

Frente de Referência 4 (FR4)

A FR4 está relacionada com a realização do ensaio de carbonatação, de forma isolada, para que, posteriormente, os resultados possam ser comparados com os resultados obtidos para FC4 (imersão de cloretos seguida de carbonatação). Vale lembrar que durante o período de imersão de cloretos da FC4, três meses, os provetes da FR4 estiveram acondicionados em ambiente de laboratório e, apenas depois, foram submetidos ao ensaio de carbonatação durante sete meses. A Figura 5.48 apresenta estes resultados.

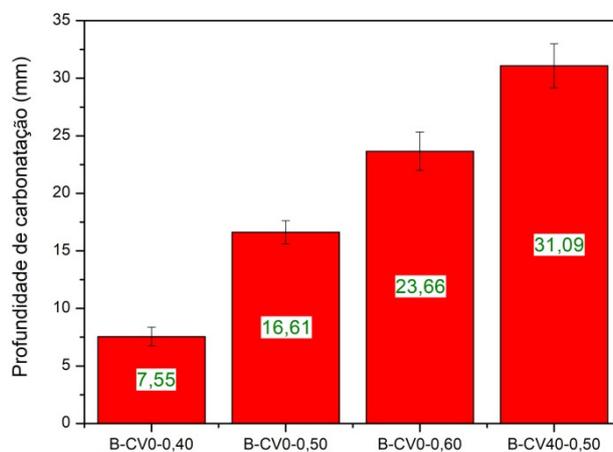


Figura 5.48 - FR4 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes com diferentes relações a/l, após três meses em ambiente de laboratório seguidos por sete meses de carbonatação.

Mais uma vez, observa-se um aumento da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/l para os provetes sem CV. Também neste caso, os provetes com CV apresentam a maior profundidade de carbonatação entre as composições estudadas, 31,09 mm, sendo 1,31 vezes superior ao valor alcançado para os provetes com a maior relação a/l entre os provetes sem CV, B-CV0-0,60.

Migração de cloretos seguida de carbonatação - Frente Combinada 3

A Figura 5.49 apresenta os valores de profundidade de carbonatação obtidos para os provetes da FC3, migração de cloretos seguida por sete meses de carbonatação, com diferentes relações a/l.

Para os provetes sem CV observa-se um aumento da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/l, sendo mais evidente a diferença de valores alcançada entre os provetes B-CV0-0,40 e B-CV0-0,50. Já os provetes com CV, B-CV40-0,50 são os que apresentam a maior profundidade de carbonatação entre as composições estudadas, 24,17 mm, sendo 1,37 vezes superior ao valor alcançado para os provetes com a maior relação a/l entre os provetes sem CV, B-CV0-0,60.

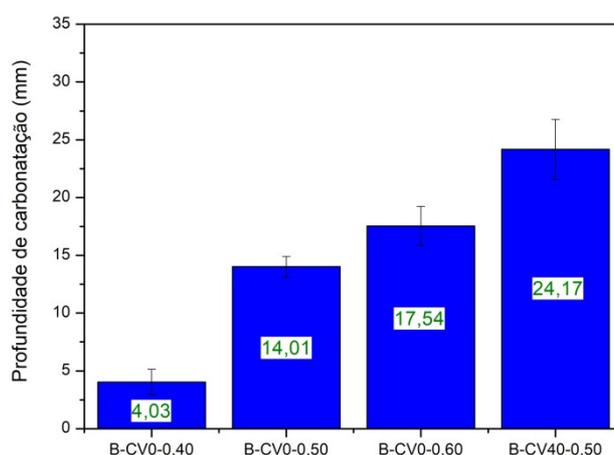


Figura 5.49 - FC3 - Profundidades de carbonatação obtidas, após o ensaio de migração de cloretos seguido de sete meses de carbonatação, para provetes com diferentes relações a/l.

Difusão de Cl⁻ por imersão seguida de carbonatação - Frente Combinada 4

A Figura 5.50 apresenta os valores de profundidade de carbonatação obtidos para os provetes da FC4, três meses de imersão em cloretos seguidos por sete meses de carbonatação, com diferentes relações a/l.

Para os provetes sem CV observa-se um aumento da profundidade de carbonatação com o aumento da relação a/l. Neste caso, FC4, os provetes sem CV apresentam valores muito baixos de profundidade de carbonatação sendo que, para o provete B-CV0-0,40, mesmo após sete meses de ensaio, a carbonatação foi apenas superficial. Este comportamento traduz-se numa elevada resistência à carbonatação para estes provetes quando submetidos

à FC4. Já os provetes com CV, B-CV40-0,50, assim como para FC3, são os que apresentam a maior profundidade de carbonatação entre as composições estudadas, 23,32 mm. A profundidade de carbonatação alcançada para estes provetes é 3,60 vezes superior ao valor obtido para os provetes com a maior relação a/l entre os provetes sem CV, B-CV0-0,60.

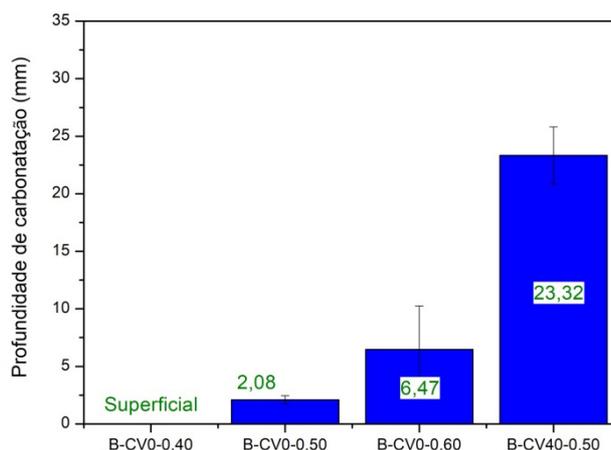


Figura 5.50 - FC4 - Profundidades de carbonatação obtidas, após o ensaio de difusão por imersão seguido de sete meses de carbonatação, para provetes com diferentes relações a/l.

Ensaio de absorção de água por capilaridade

As curvas que representam o ensaio de absorção capilar são apresentadas nas figuras a seguir. São apresentados os resultados relativos aos provetes FR3 (carbonatação), Figura 5.51, e FC4 (imersão de cloretos seguida de carbonatação), Figura 5.52. Nestas figuras também está representado, em pormenor, o período de ensaio considerado para o cálculo do S ($\text{kg}/\text{m}^2/(\text{min})^{1/2}$), bem como o seu respetivo valor.

Em relação a FR4 (laboratório seguido de carbonatação), uma vez que apresenta o mesmo período de carbonatação que a FR3 (sete meses), optou-se por não realizar o ensaio. Já os provetes relativos à FC3 (migração seguida de carbonatação) apresentaram resultados inválidos e, por isso, não estão aqui representados.

A Figura 5.51 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos à FR3. Aqui, mais uma vez, as curvas obtidas vão ao encontro do que se espera para este tipo de ensaio. No caso dos provetes sem CV, observa-se um aumento da

absorção capilar com o aumento da relação a/l, resultando em valores de absorção bastante distintos durante todo o ensaio. Já os provetes com CV, B-CV40-0,50, apresentam um comportamento bastante similar aos provetes B-CV0-0,60 na fase inicial de ensaio e, na fase seguinte, apresentam uma redução nos valores de absorção.

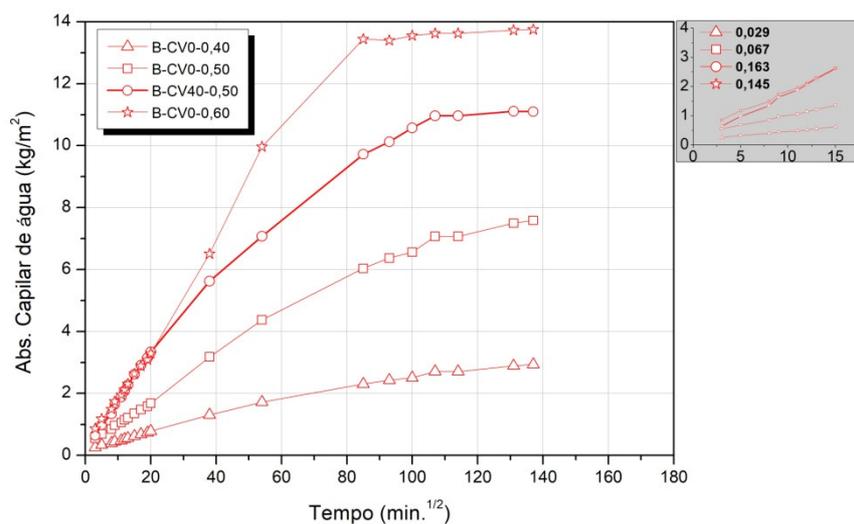


Figura 5.51 - FR3 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após 7 meses de carbonatação.

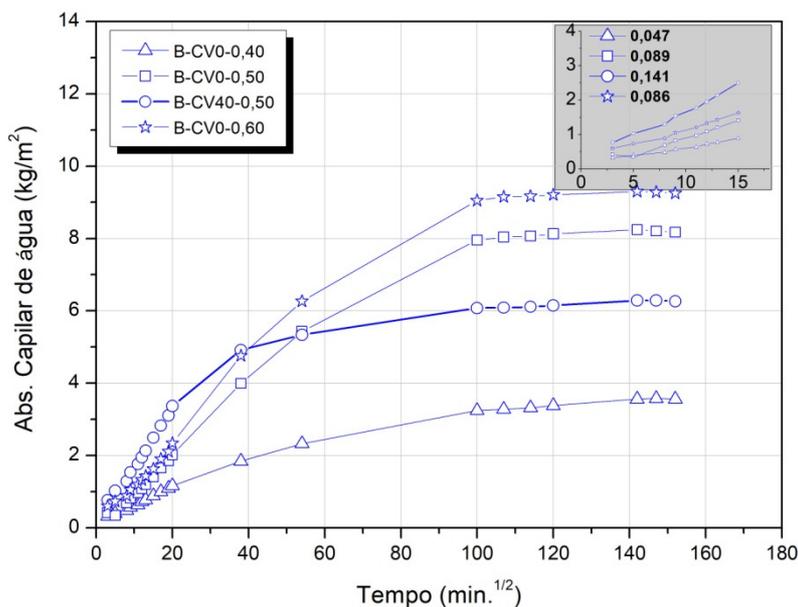


Figura 5.52 - FC4 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os betões após três meses de imersão em cloretos e sete meses de carbonatação.

A Figura 5.52 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos para os provetes da FC4, tendo o ensaio de imersão a duração de três meses e a carbonatação a duração de sete meses. As curvas obtidas vão ao encontro do que se espera para este tipo de ensaio. Pode-se dizer que, para os provetes sem CV, há um aumento da absorção capilar com o aumento da relação a/l , estando os valores dos provetes B-CV0-0,50 e B-CV0-0,60 muito próximos entre si, principalmente na primeira fase do ensaio. Já os provetes com CV, B-CV40-0,50, possuem um comportamento diferenciado, apresentando os maiores valores de absorção dentre as composições estudadas durante a primeira fase do ensaio.

A fim de obter uma visão geral dos valores de S alcançados para as diferentes situações estudadas, a Tabela 5.13 sintetiza os valores de S apresentados nas Figuras 5.51 e 5.52 e apresenta os respectivos coeficientes de determinação, R^2 .

Os valores de S mostram-se consistentes com valores para R^2 próximos aos 98,00% para todas as situações estudadas. Além disso, para os provetes sem CV, no caso da FR3, observa-se um aumento no valor de S com o aumento da relação a/l . Já na FC4, tal também se verifica, mas observa-se valores de S semelhantes para os provetes B-CV0-0,50 e B-CV0-0,60. No caso dos provetes com CV, o valor de S é sempre o valor mais elevado entre os valores estudados.

Tabela 5.13 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S , obtido após sete meses de ensaio para os provetes FR3 e FC4.

Frente	Nome	S (kg/m²/ (min)^{1/2})	R^2 (%)
FR3 (migração)	B-CV0-0,40	0,0293	99,18
	B-CV0-0,50	0,0666	99,55
	B-CV40-0,50	0,1628	99,39
	B-CV0-0,60	0,1445	99,31
	B-CV0-0,40	0,0473	97,89
FC4 (imersão+carbonatação)	B-CV0-0,50	0,0896	95,51
	B-CV40-0,50	0,1413	98,28
	B-CV0-0,60	0,0864	97,95

5.3. ESTABILIDADE DO SAL DE FRIEDEL FACE À AÇÃO DA CARBONATAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO

Nesta fase da investigação os provetes foram contaminados com cloretos, através da imersão em solução contendo NaCl, durante 50 dias, a fim de proporcionar a formação

do sal de Friedel. Em seguida, para analisar a estabilidade deste sal, os provetes foram submetidos à carbonatação acelerada durante 60 dias, tendo sido analisados em duas fases, a cada 30 dias. Os resultados obtidos através do DTA e DRX são apresentados para as diferentes profundidades analisadas, de acordo com o estado de contaminação das amostras e com a composição da pasta. Para cada situação estudada apenas uma amostra foi analisada.

5.3.1. Resultados de DTA obtidos para diferentes profundidades

Referência: provetes após 90 dias de cura, sem contaminação

No caso das amostras de referência, supõe-se uma composição homogênea em toda a pasta. Assim, não foram realizados ensaios para diferentes profundidades, apenas uma análise foi executada para cada composição. A Figura 5.53 (a) apresenta o DTA do provete sem CV, P-CV0-0,50, e a Figura 5.53 (b) apresenta o DTA do provete com CV, P-CV40-0,50.

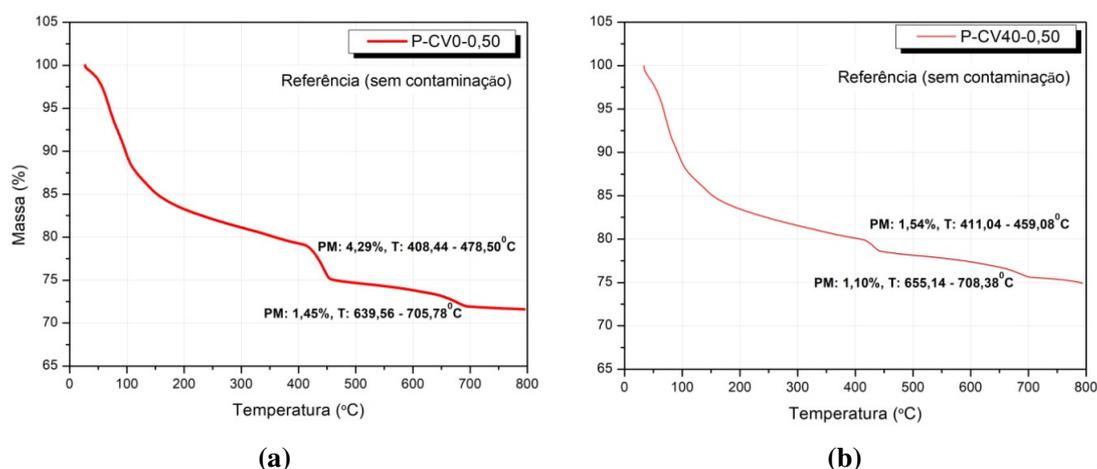


Figura 5.53 - DTA relativo às amostras de referência (sem contaminação): a - P-CV0-0,50 e b - P-CV40-0,50.

Já a Tabela 5.14 resume os valores de perda de massa obtidos para os provetes apresentados na Figura 5.53.

A análise dos resultados obtidos para as amostras de referência mostram um teor de Ca(OH)_2 superior para o provete sem CV, P-CV0-0,50, quando comparado com o obtido para o provete com CV, P-CV40-0,50. Este comportamento era esperado uma vez que, como visto no Capítulo 2 (ver 2.3.1), a incorporação de CV na matriz cimentícia, por

substituição do cimento, resulta numa redução na quantidade de Ca(OH)_2 uma vez que parte é consumida pelas reações pozolânicas.

Tabela 5.14 - Perda de massa para os provetes de referência (sem contaminação).

Nome	Perdas de massa (%)	
	Ca(OH)_2 (425 - 550°C)	CaCO_3 (600 - 725°C)
P-CV-0,50	4,29	1,45
P-CV40-0,50	1,54	1,10

Contaminação com cloretos (formação do sal de Friedel)

A Figura 5.54 apresenta o DTA do provete sem CV, P-CV0-0,50, para diferentes profundidades, após 50 dias em imersão numa solução com 30% NaCl.

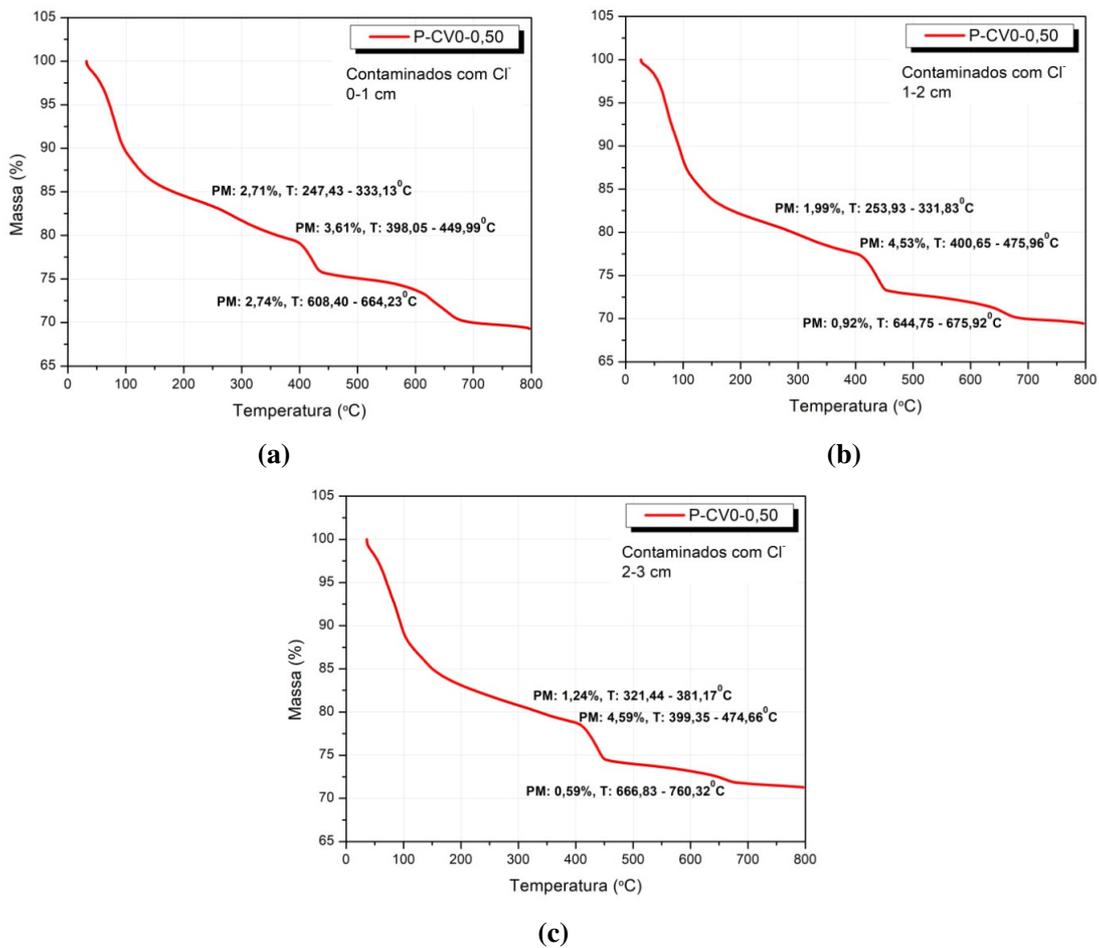


Figura 5.54- DTA relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com Cl⁻, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.

Já a Figura 5.55 apresenta estes mesmos resultados para os provetes com CV, P-CV40-0,50.

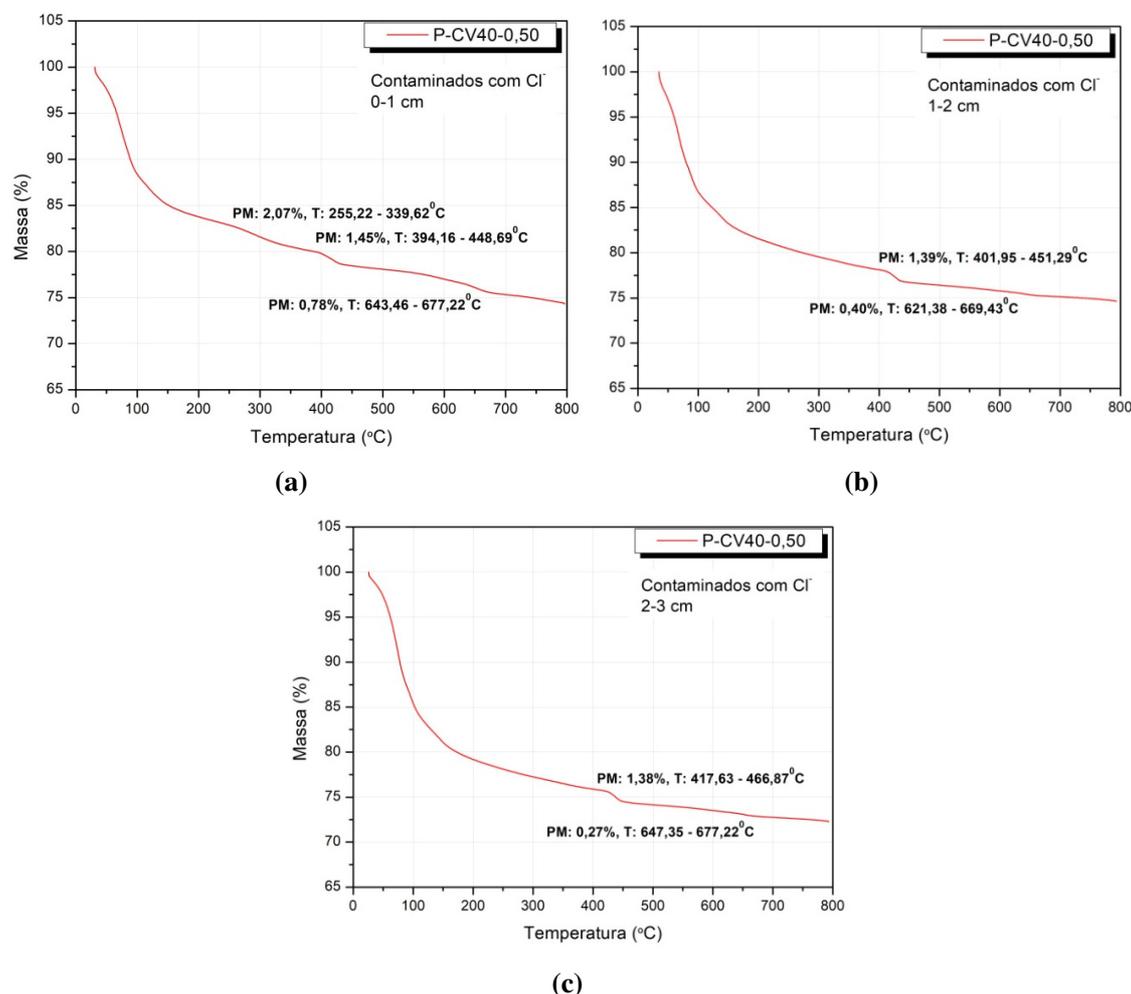


Figura 5.55 - DTA relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com Cl⁻, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.

A Tabela 5.15 resume os valores de perda de massa obtidos para estas situações. Os resultados apresentados confirmam a formação do sal de Friedel nas amostras, após 50 dias de imersão em solução contendo 30% NaCl. No caso dos provetes P-CV0-0,50, observa-se uma maior quantidade deste sal na região mais externa dos provetes e a sua diminuição à medida que a profundidade aumenta. Já para os provetes P-CV40-0,50, o sal de Friedel é identificado apenas na região mais externa do provete. Este comportamento é esperado uma vez que a adição de CV em materiais cimentícios contribui para redução no transporte de cloretos em ambientes com ação exclusiva deste agente agressor (Papadakis, 2000; Dal Ri, 2002; Jung, et al., 2007; Chalee, et al., 2010).

Tabela 5.15 - Perda de massa para os provetes contaminados com cloretos durante 50 dias, para diferentes profundidades.

Nome	Intervalo de profundidade (cm)	Perdas de massa (%)		
		Sal de Friedel (290 - 350°C)	Ca(OH) ₂ (425 - 550°C)	CaCO ₃ (600 - 725°C)
P-CV-0,50	0-1	2,71	3,61	2,74
	1-2	1,99	4,53	0,92
	2-3	1,24	4,59	0,59
P-CV40-0,50	0-1	2,07	1,45	0,78
	1-2	-	1,39	0,40
	2-3	-	1,38	0,27

Assim como para os provetes de referência, observa-se aqui uma maior quantidade de Ca(OH)₂ para os provetes P-CV0-0,50. Além disso, no intervalo 0-1 cm, há uma redução na quantidade de Ca(OH)₂ e um aumento da quantidade de CaCO₃ quando comparadas com profundidades mais interiores. Este facto poderá estar relacionado com alguma carbonatação sofrida na amostra no período entre a retirada da amostra e a realização da análise.

Trinta dias de carbonatação

A Figura 5.56 apresenta o DTA da amostra P-CV0-0,50, para diferentes profundidades, após as amostras terem permanecido 50 dias em imersão em solução contendo Cl⁻ e 30 dias em câmara de carbonatação.

A Tabela 5.16 resume os valores de perda de massa obtidos para estas situações.

Tabela 5.16 - Perda de massa para os provetes contaminados com cloretos durante 50 dias e carbonatados durante 30 dias, para diferentes profundidades.

Nome	Profundidade estudada (cm)	Perdas de massa (%)		
		Sal de Friedel (290 - 350°C)	Ca(OH) ₂ (425 - 550°C)	CaCO ₃ (600 - 725°C)
P-CV-0,50	0-1	2,13	3,28	1,47
	1-2	1,94	3,79	1,88
	2-3	1,91	4,09	1,04
P-CV40-0,50	0-1	1,37	-	1,34
	1-2	-	0,85	0,48
	2-3	-	1,10	0,14

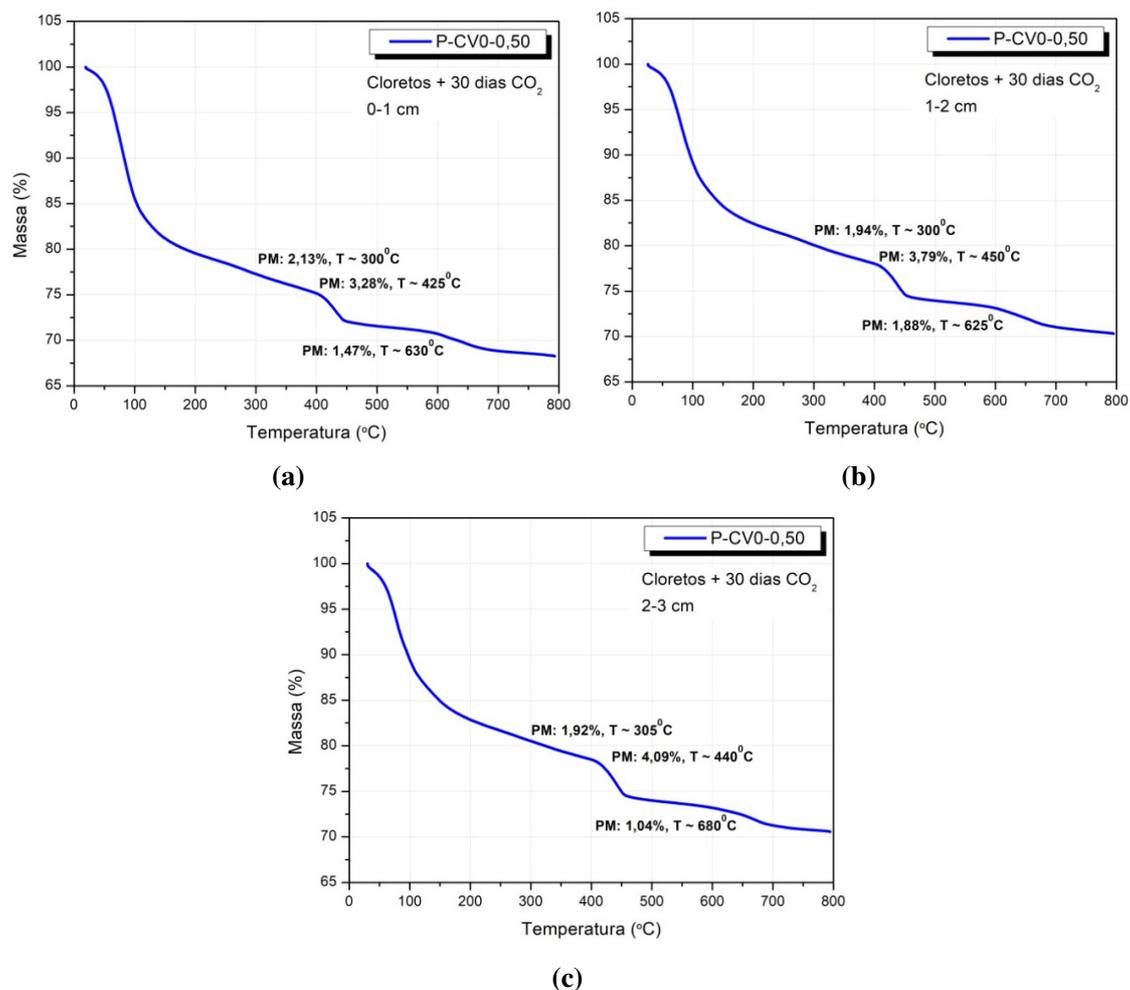


Figura 5.56 - DTA relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com Cl⁻ e carbonatados durante 30 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.

Já a Figura 5.57 apresenta o resultado da amostra P-CV40-0,50 sob as mesmas condições. Os dados apresentados nas figuras acima e sintetizados na Tabela 5.16 mostram a presença do sal de Friedel, apesar dos 30 dias em ensaio de carbonatação, em todos os intervalos de profundidade estudados para o provete P-CV0-0,50. Os valores de perda de massa apresentados para este sal são inferiores aos valores apresentados na Tabela 5.15, com exceção do último intervalo de profundidade estudado, 2-3 cm, que, neste caso, apresenta um valor um pouco superior, facto que poderá estar relacionado com o erro do ensaio uma vez que era esperado um valor também inferior.

Para os provetes com CV, P-CV40-0,50, apesar da carbonatação, o sal de Friedel é identificado no intervalo de profundidade entre 0-1 cm. Nesta profundidade, também chama atenção a ausência de Ca(OH)₂ e o aumento no teor de CaCO₃, quando comparado aos valores obtidos para as maiores profundidades. Este comportamento sugere um

consumo total do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela reação de carbonatação que, como é sabido (Neville, 1997), ocorre de maneira mais acelerada nos provetes com CV (ver item 2.3.2).

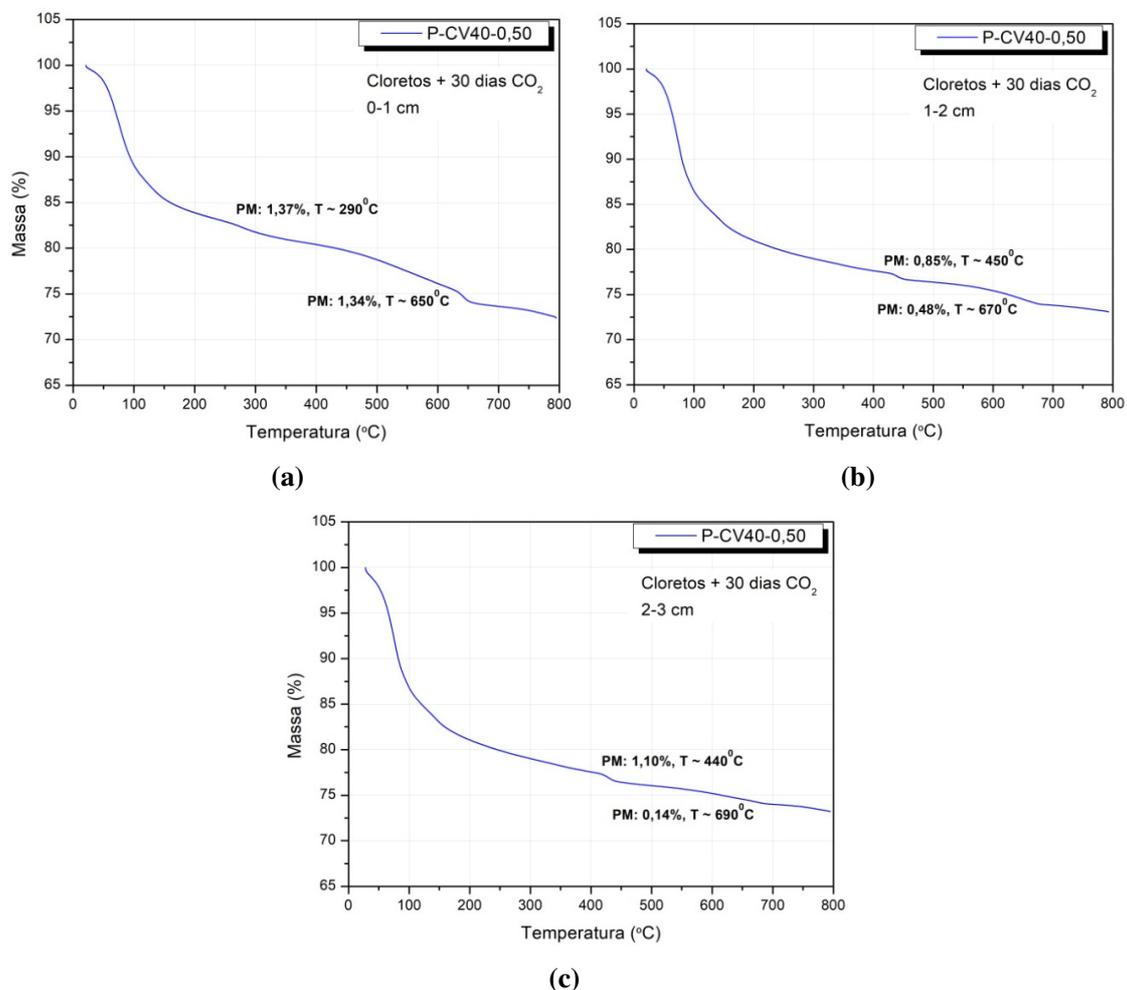


Figura 5.57 - DTA relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com Cl^- e carbonatados durante 30 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.

Sessenta dias de carbonatação

A Figura 5.58 apresenta o DTA da amostra P-CV0-0,50, para diferentes intervalos de profundidade, após as amostras terem permanecido 50 dias em imersão em solução contendo Cl^- e 60 dias em câmara de carbonatação. Já a Figura 5.59 apresenta o resultado da amostra P-CV40-0,50 sob as mesmas condições.

A Tabela 5.17 resume os valores de perda de massa obtidos para estas situações.

Tabela 5.17 - Perda de massa para os provetes contaminados com cloretos durante 50 dias e carbonatados durante 60 dias, para diferentes profundidades.

Nome	Profundidade estudada (cm)	Perdas de massa (%)		
		Sal de Friedel (290 - 350°C)	Ca(OH) ₂ (425 - 550°C)	CaCO ₃ (600 - 725°C)
P-CV-0,50	0-1	-	2,03	6,81
	1-2	-	3,85	1,57
	2-3	-	3,67	1,49
P-CV40-0,50	0-1	-	-	8,62
	1-2	-	0,93	2,95
	2-3	-	0,96	2,63

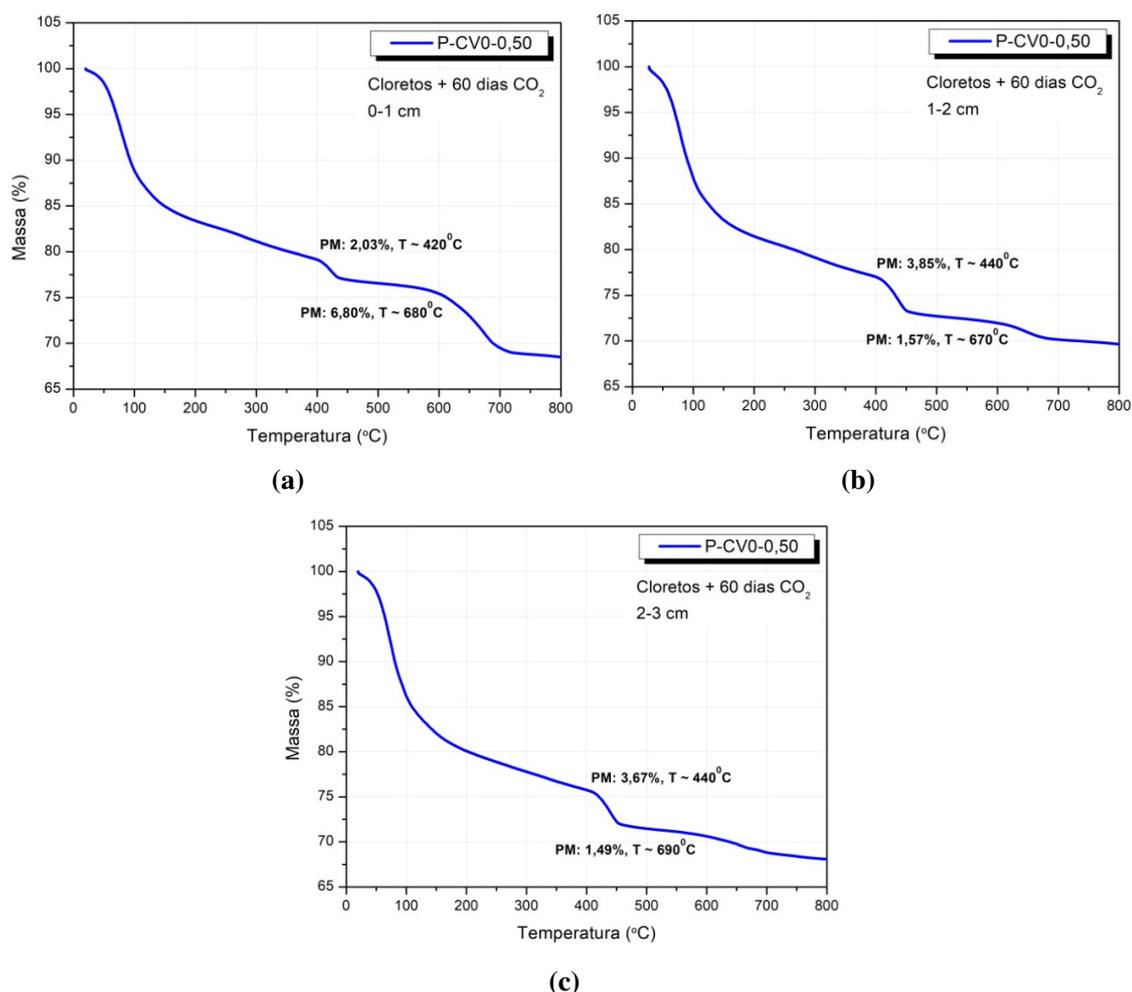


Figura 5.58 - DTA relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com Cl e carbonatados durante 60 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.

Como se pode verificar na Tabela 5.17, tanto para os provetes P-CV0-0,50 quanto para os P-CV40-0,50, o sal de Friedel não foi identificado nas curvas do DTA apresentadas nas figuras acima. Além disso, para os provetes P-CV0-0,50, observa-se uma diminuição no valor da perda de massa atribuída ao Ca(OH)₂ no intervalo de 0-1 cm de profundidade,

e um aumento expressivo no valor da perda de massa atribuída ao CaCO_3 , para o mesmo intervalo de profundidade, quando comparados aos valores apresentados na Tabela 5.16. No caso dos provetes P-CV40-0,50, no intervalo de profundidade entre 0-1 cm, não se identificou a presença do Ca(OH)_2 e, ao contrário, verificou-se um aumento bastante expressivo no valor de perda de massa de CaCO_3 , quando comparado aos valores obtidos na Tabela 5.16. Este aumento expressivo também foi verificado nos demais intervalos de profundidade estudados.

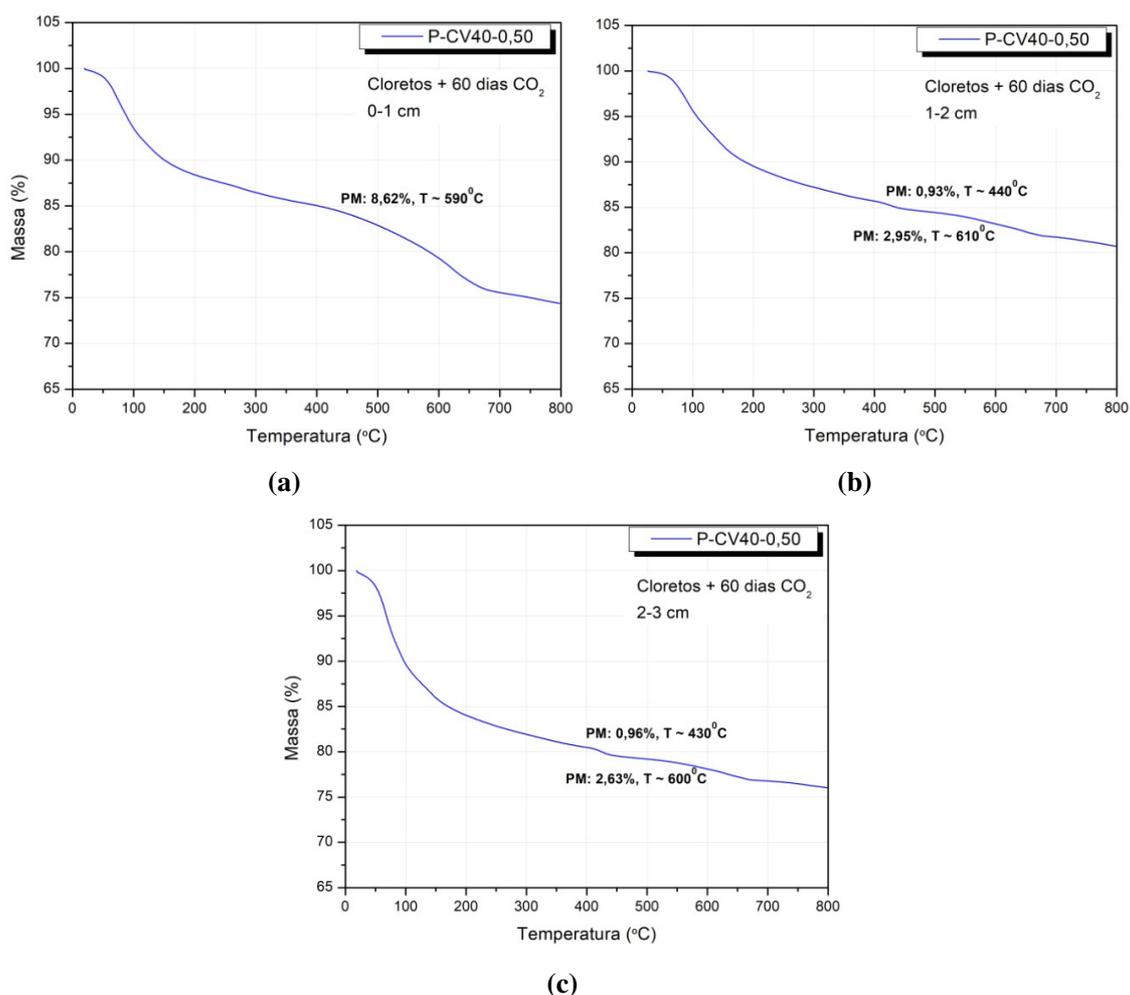


Figura 5.59 - DTA relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com Cl^- e carbonatados durante 60 dias, para diferentes intervalos de profundidade: a - 0-1 cm, b - 1-2 cm e c - 2-3 cm.

5.3.2. Resultados de DRX obtidos para diferentes profundidades

A identificação das fases dos DRX apresentados nas figuras seguintes é feita com o auxílio da Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Identificação das fases do DRX.

Nome	Fase	Fórmula química
F	Sal de Friedel	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
E	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
P	Portlandita (hidróxido de cálcio)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
C	Calcita (carbonato de cálcio)	CaCO_3
Ca	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4
S	Óxido de silício	SiO_2

No caso das análises de DRX a carbonatação dos provetes foi estudada apenas no período de 30 dias.

Referência: provetes após 90 dias de cura, sem contaminação

No caso das amostras de referência, supõe-se uma composição homogênea em toda a pasta. Assim, apenas uma análise foi executada para cada composição. A Figura 5.60 apresenta o espectro de DRX da amostra de referência sem CV, P-CV0-0,50, e a Figura 5.61 apresenta o espectro da amostra de referência com CV, P-CV40-0,50.

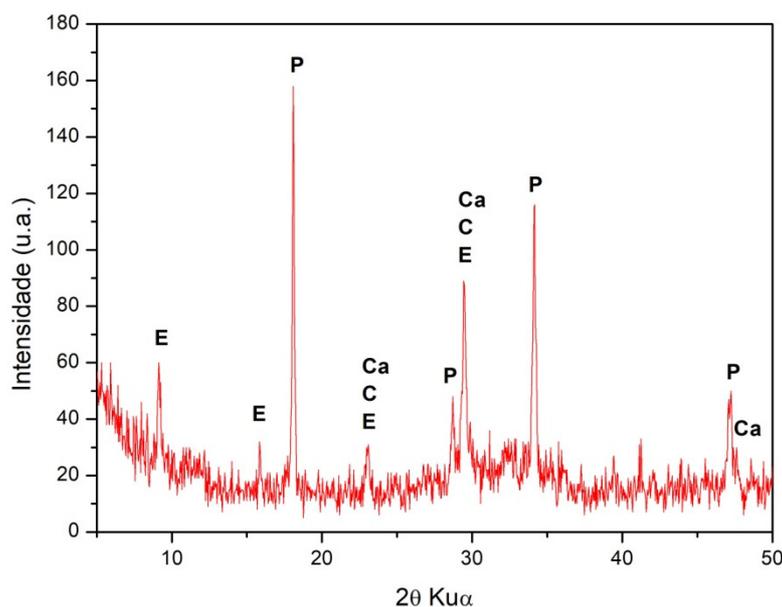


Figura 5.60 - DRX relativo à amostra de referência (sem contaminação), provete sem CV, P-CV0-0,50.

A diferença mais evidente entre os difratogramas dos provetes com e sem CV apresentados acima, são os picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que, para os provetes P-CV0-0,50, são

muito maiores do que para os provetes P-CV40-0,50. Comportamento semelhante foi verificado nos resultados apresentados para o DTA.

Outra diferença importante é a presença de pico de SiO₂ nos provetes P-CV40-0,50, facto esperado uma vez que este óxido representa 55,10% da composição das CV estudadas (Tabela 3.2).

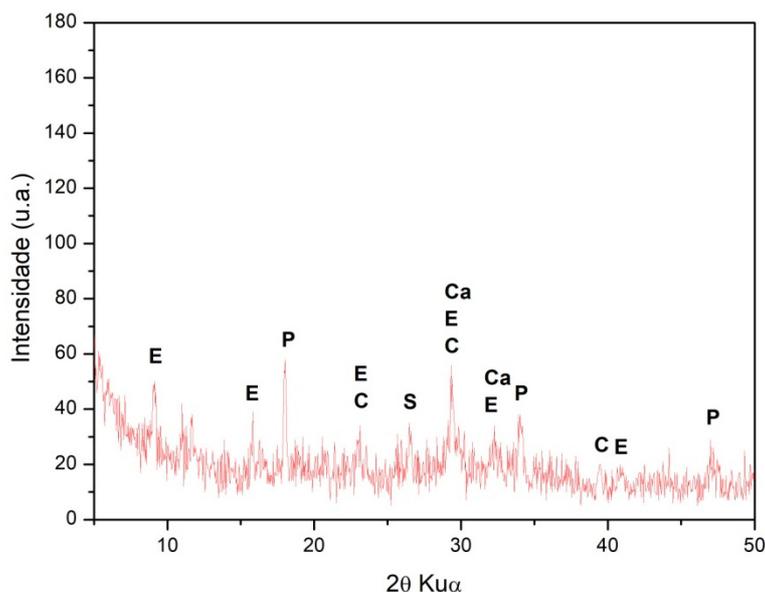


Figura 5.61 - DRX relativo à amostra de referência (sem contaminação), provete com CV, P-CV40-0,50.

Contaminação com cloretos (formação do sal de Friedel)

A Figura 5.62 apresenta o espectro de DRX da amostra P-CV0-0,50, para diferentes profundidades, após 50 dias em imersão numa solução com 30% NaCl.

Assim como nas análises de DTA, também aqui observa-se a formação do sal de Friedel em todas as profundidades estudadas do provete P-CV0-0,50. São identificados três picos deste sal no intervalo de profundidade entre 0-1 cm.

Na profundidade seguinte, 1-2 cm, os mesmos picos são identificados, porém um pouco menos intensos do que os verificados na profundidade anterior. Na profundidade entre 2-3 cm observa-se uma redução mais acentuada da presença do sal de Friedel, com apenas um pico identificado.

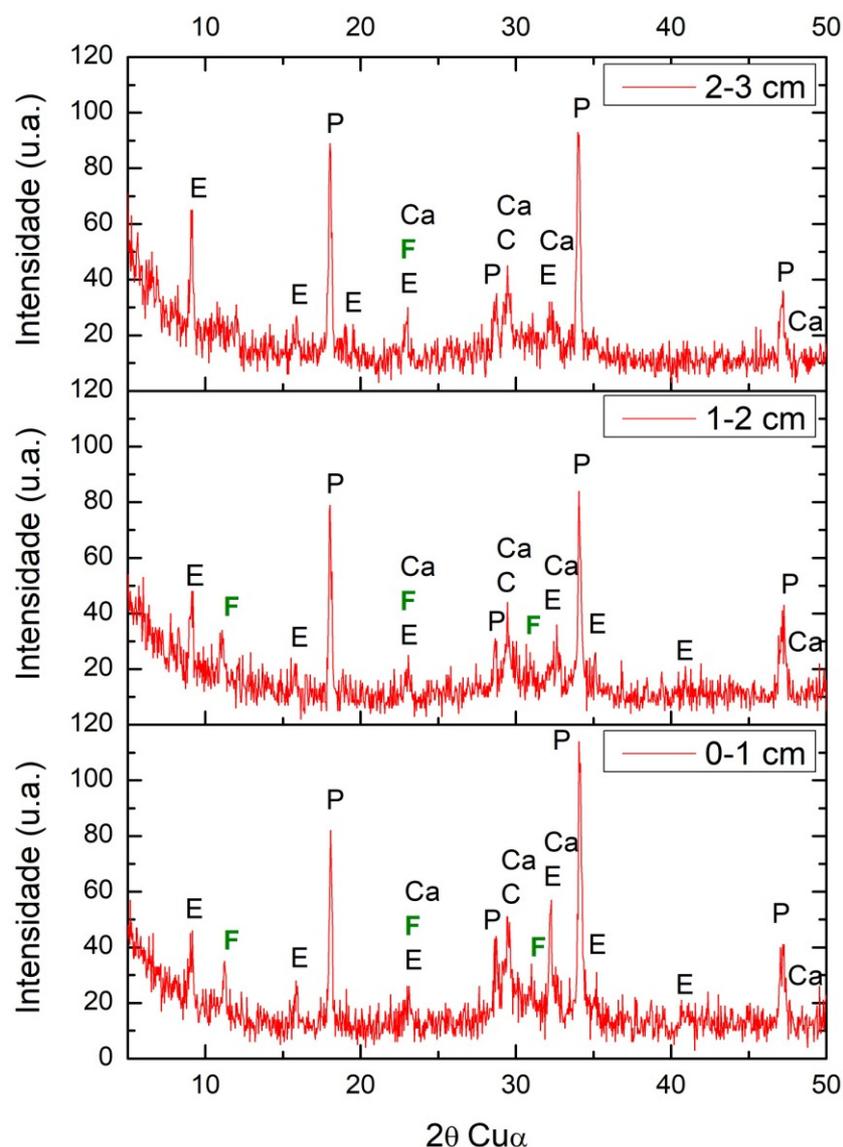


Figura 5.62 - DRX relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com cloretos, para diferentes intervalos de profundidade: 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm.

A Figura 5.63 apresenta o espectro de DRX da amostra P-CV40-0,50, para diferentes profundidades, após 50 dias em imersão numa solução com 30% NaCl.

No caso dos provetes com CV, P-CV40-0,50, o sal de Friedel só é identificado no intervalo de profundidade entre 0-1 cm, um pico de fraca intensidade quando comparado com os picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por exemplo.

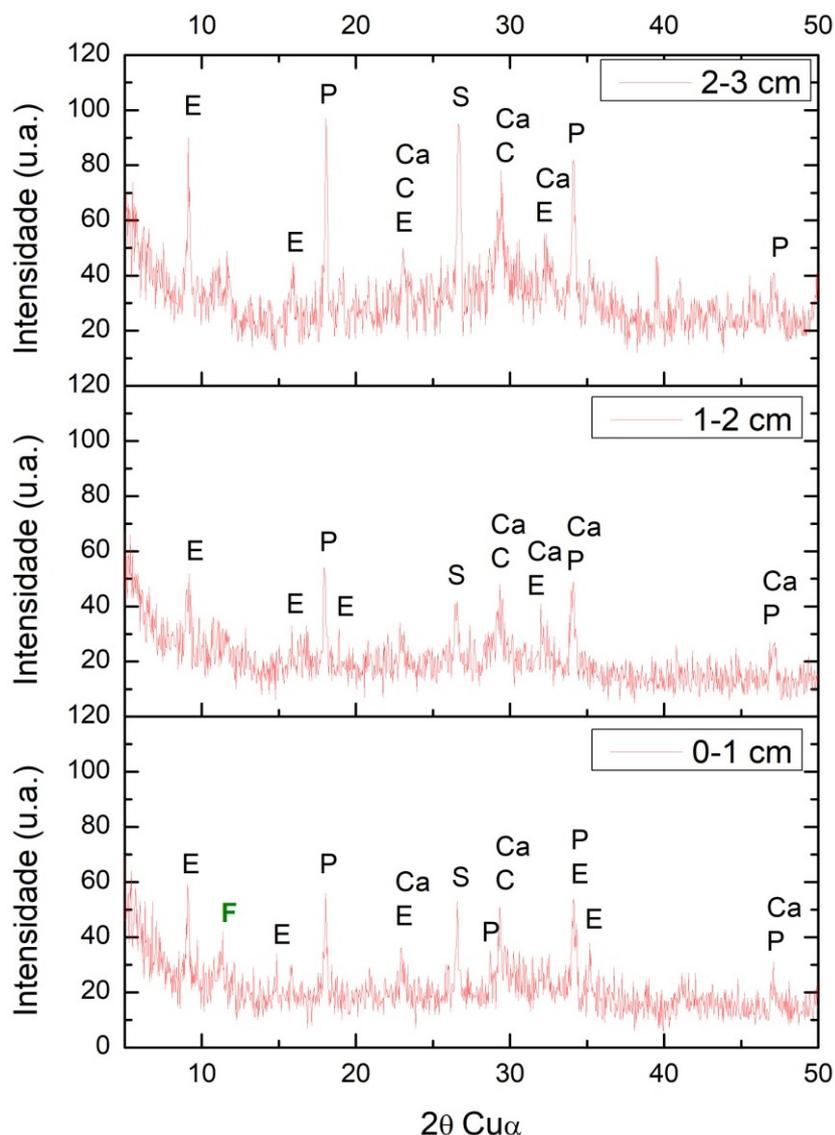


Figura 5.63 - DRX relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com cloretos, para diferentes intervalos de profundidade: 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm.

Trinta dias de carbonatação

A Figura 5.64 apresenta o espectro de DRX da amostra P-CV0-0,50, para os diferentes intervalos de profundidade. O DRX foi realizado após a amostra ter permanecido 50 dias em imersão em solução contendo Cl^- e 30 dias em câmara de carbonatação.

Já a Figura 5.65 apresenta o espectro de DRX da amostra P-CV40-0,50, sob as mesmas condições. Neste caso, apenas o difratograma relativo ao intervalo de profundidade compreendido entre 0-1 cm é apresentado uma vez que, apenas a esta profundidade se verificou a presença do sal de Friedel na fase de contaminação com Cl^- , Figura 5.63.

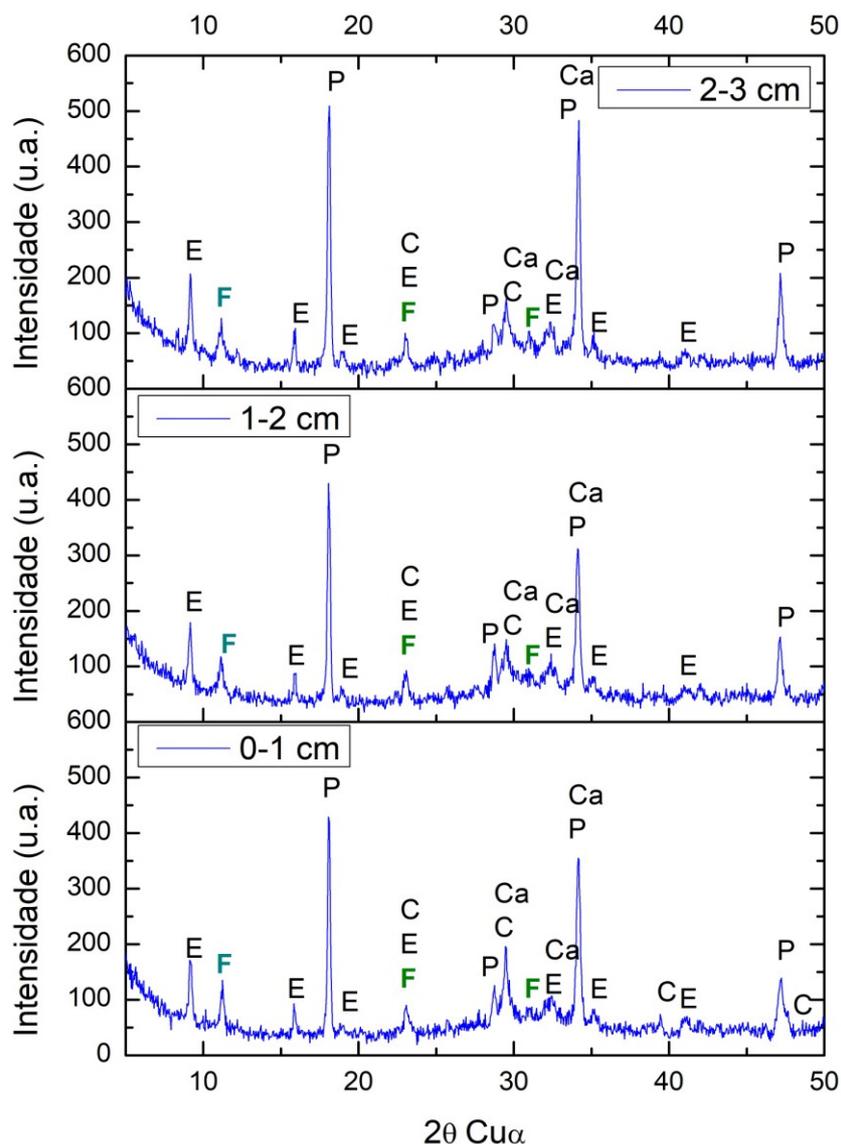


Figura 5.64 - DRX relativo ao provete P-CV0-0,50, contaminado com cloretos e submetido a 30 dias de carbonatação, para diferentes intervalos de profundidade: 0-1 cm, 1-2 cm e 2-3 cm.

Para os provetes P-CV0-0,50, Figura 5.64, apesar terem sido submetidos durante 30 dias ao ensaio de carbonatação acelerada, foram identificados picos de sal de Friedel nos três intervalos de profundidade estudados. Além disso, no intervalo de profundidade compreendido entre 0-1 cm, observa-se um aumento na quantidade de picos de CaCO₃ quando comparado à situação de referência que, provavelmente, estará relacionado com o fenómeno da carbonatação.

No caso dos provetes P-CV40-0,50, Figura 5.65, não foram identificados picos de sal de Friedel mas, por outro lado, identifica-se um aumento na quantidade de picos de CaCO₃ quando comparado com a situação sem carbonatação.

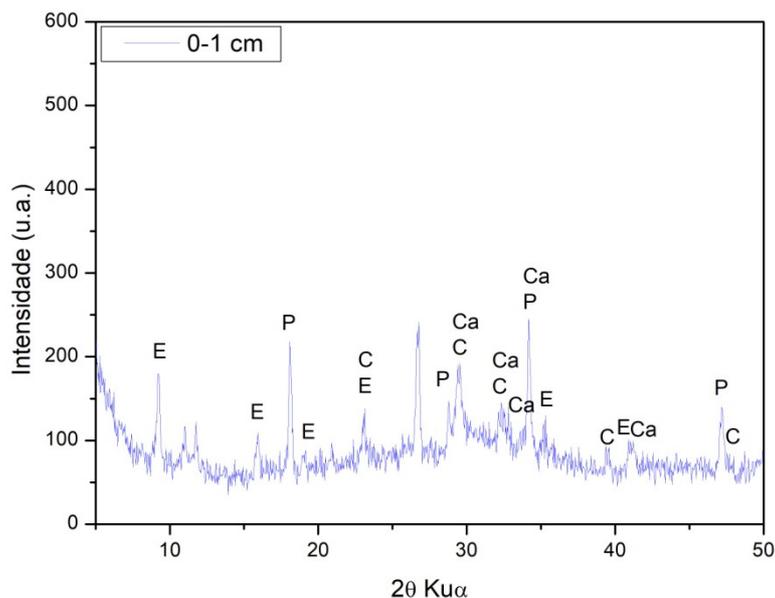


Figura 5.65 - DRX relativo ao provete P-CV40-0,50, contaminado com cloretos e submetido a 30 dias de carbonatação, para o intervalo de profundidade compreendido entre 0-1 cm.

5.4. INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR

5.4.1. Comparação entre procedimentos utilizados para realização de ensaios cíclicos de imersão e secagem em materiais cimentícios

Ciclo I

A Figura 5.66 apresenta a profundidade média de penetração de cloretos obtida para as diferentes condições estudadas. Sendo um ciclo completo composto por sete dias, dentro do período total estudado, dois meses, foram realizados oito ciclos IS. Para a situação E (3,50% de NaCl na solução de imersão e 4,00% de CO₂ no ambiente de secagem) também se apresenta a profundidade de carbonatação alcançada, c.

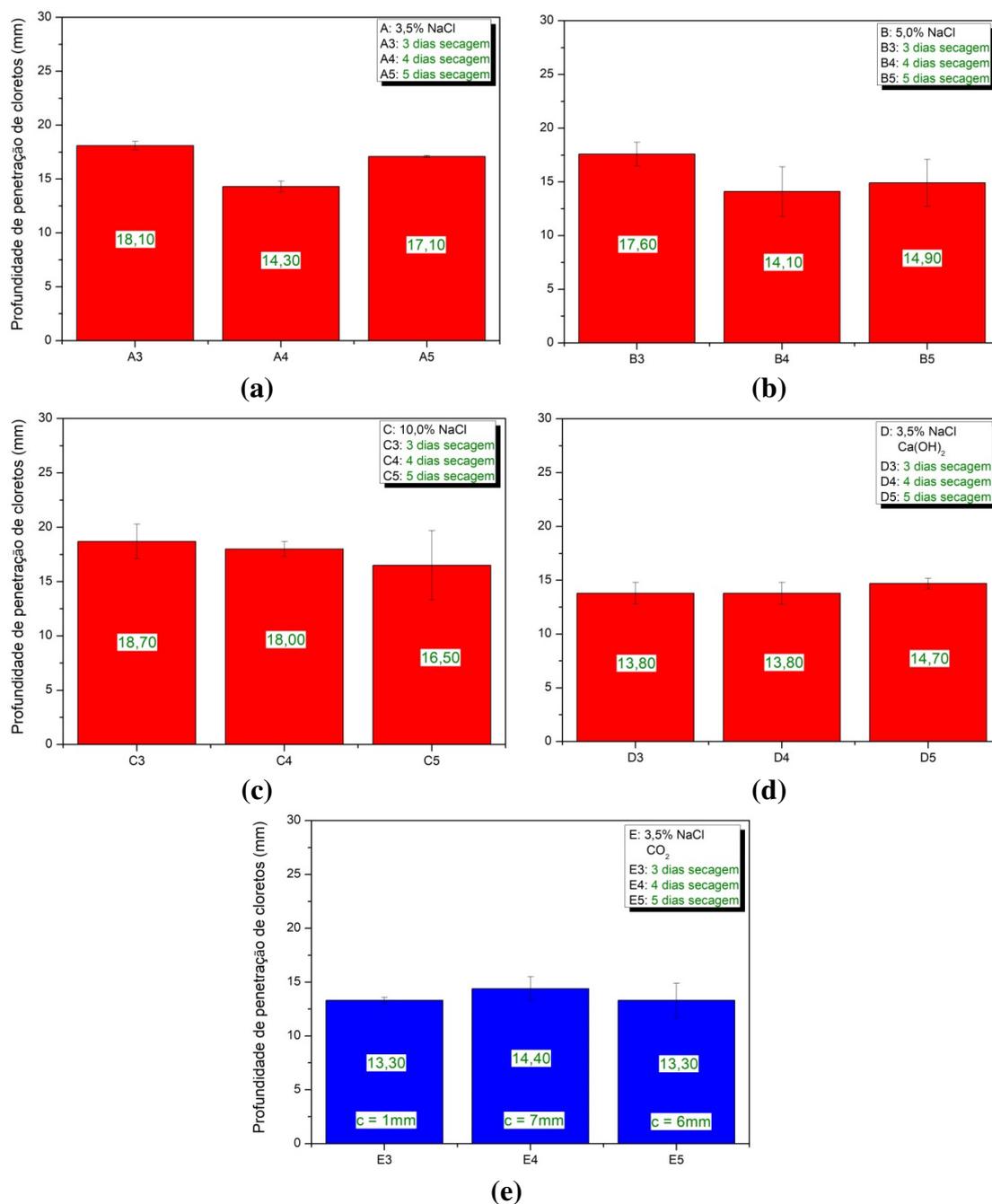


Figura 5.66 - Ciclo I - Profundidade de penetração de cloretos alcançada pelos provetes submetidos aos ciclos de sete dias, para diferentes situações: a - situação A, b - situação B, c - situação C, d - situação D e e - situação E.

A Figura 5.66 mostra, ainda, que, para o Ciclo I, não há uma relação clara entre o período de secagem e a profundidade de penetração de cloretos alcançada. Assim, para auxiliar a interpretação dos resultados, optou-se por executar a análise de variância (ANOVA). Estes resultados são apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - ANOVA para ciclo I.

Situação	Fonte de variação	SQ	gl	MQ	Teste F	Significância P	F crítico	ISg																																															
A (3,5% NaCl)	Entre grupos	1,4034	2	0,7017	25,3956	0,0022	3,1787	Sim																																															
	Dentro de grupos	1,4091	51	0,0276					B (5% NaCl)	Entre grupos	1,1933	2	0,5966	9,0605	0,0004	3,1787	Sim	Dentro de grupos	3,3585	51	0,0658	C (10% NaCl)	Entre grupos	0,4545	2	0,2272	3,2082	0,0487	3,1787	Sim	Dentro de grupos	3,6125	51	0,0708	D (3,5% NaCl Ca(OH)₂)	Entre grupos	0,0948	2	0,0474	1,8820	0,16269	3,1787	Não	Dentro de grupos	1,2846	51	0,0251	E (3,5% NaCl CO₂)	Entre grupos	0,0704	2	0,0352	1,2044	0,31735	3,4028
B (5% NaCl)	Entre grupos	1,1933	2	0,5966	9,0605	0,0004	3,1787	Sim																																															
	Dentro de grupos	3,3585	51	0,0658					C (10% NaCl)	Entre grupos	0,4545	2	0,2272	3,2082	0,0487	3,1787	Sim	Dentro de grupos	3,6125	51	0,0708	D (3,5% NaCl Ca(OH)₂)	Entre grupos	0,0948	2	0,0474	1,8820	0,16269	3,1787	Não	Dentro de grupos	1,2846	51	0,0251	E (3,5% NaCl CO₂)	Entre grupos	0,0704	2	0,0352	1,2044	0,31735	3,4028	Não	Dentro de grupos	0,7016	24	0,0292								
C (10% NaCl)	Entre grupos	0,4545	2	0,2272	3,2082	0,0487	3,1787	Sim																																															
	Dentro de grupos	3,6125	51	0,0708					D (3,5% NaCl Ca(OH)₂)	Entre grupos	0,0948	2	0,0474	1,8820	0,16269	3,1787	Não	Dentro de grupos	1,2846	51	0,0251	E (3,5% NaCl CO₂)	Entre grupos	0,0704	2	0,0352	1,2044	0,31735	3,4028	Não	Dentro de grupos	0,7016	24	0,0292																					
D (3,5% NaCl Ca(OH)₂)	Entre grupos	0,0948	2	0,0474	1,8820	0,16269	3,1787	Não																																															
	Dentro de grupos	1,2846	51	0,0251					E (3,5% NaCl CO₂)	Entre grupos	0,0704	2	0,0352	1,2044	0,31735	3,4028	Não	Dentro de grupos	0,7016	24	0,0292																																		
E (3,5% NaCl CO₂)	Entre grupos	0,0704	2	0,0352	1,2044	0,31735	3,4028	Não																																															
	Dentro de grupos	0,7016	24	0,0292																																																			

SQ - soma quadrada, gl - grau de liberdade, MQ - média quadrada e ISg - influência significativa.

Sempre que o valor do "teste F" for maior do que o valor de "F crítico", pode-se dizer que há significância. Assim, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.19, a diferença entre os dias de secagem utilizados para as diferentes situações estudadas, ciclo com sete dias, conduziu a uma influência significativa, com um índice de confiança igual a 95%, para as situações onde há variação na quantidade de NaCl utilizada na solução de imersão, ou seja, situações A, B e C.

Por outro lado, a variação nos dias de secagem do ciclo I, não exerce influência significativa sobre a situação onde há presença de Ca(OH)₂ na solução de imersão e na situação onde há presença de CO₂ no ambiente de secagem. Para as situações onde foi detetada uma influência significativa da variação nos dias de secagem dos ciclos sobre o resultado da penetração de cloretos, optou-se por realizar o teste de Tukey. Este teste é

indicado para comparar variáveis significativas com mais de dois subconjuntos (Ferreira, 2015). A Tabela 5.20 apresenta o resultado deste teste para as situações A, B e C.

Tabela 5.20 - Teste de Tukey para as situações significativas do ciclo I.

Situação	Dias de secagem	5	4	3
A (3,5% NaCl)	5		1,293 x 10 ⁻⁵	0,2134
	4	7,27		2,854 x 10 ⁻⁸
	3	2,411	9,68	
B (5% NaCl)	5		0,6694	0,00691
	4	1,212		0,000522
	3	4,501	5,713	
C (10% NaCl)	5		0,2115	0,04349
	4	2,418		0,7266
	3	3,498	1,08	

Na Tabela 5.20, as células sombreadas indicam as médias que são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey. Assim, pode-se dizer que, para a situação A, há dois cenários significativamente diferentes:

1. Quando se compara cinco dias de secagem com quatro dias de secagem, ou seja, observa-se uma diferença significativa na penetração de cloretos ao utilizar um período de secagem de cinco dias ou utilizar um período de quatro dias;
2. Quando se compara quatro dias de secagem com três dias de secagem, ou seja, observa-se uma diferença significativa na penetração de cloretos ao utilizar um período de secagem igual a quatro dias ou utilizar o período de três dias.

Para a situação B também foram identificados dois cenários significativamente diferentes:

1. Quando se compara cinco dias de secagem com três dias de secagem;
2. Quando se compara quatro dias de secagem com três dias de secagem, também se observa uma diferença significativa na penetração de cloretos.

Já para situação C, apenas um cenário foi identificado como significativamente diferente, nomeadamente, quando se compara cinco dias de secagem com três dias de secagem.

Ciclo II

A Figura 5.67 apresenta a profundidade média de penetração de cloretos obtida para as diferentes condições estudadas. Sendo um ciclo completo composto por 14 dias, dentro do período total estudado foram realizados quatro ciclos IS.

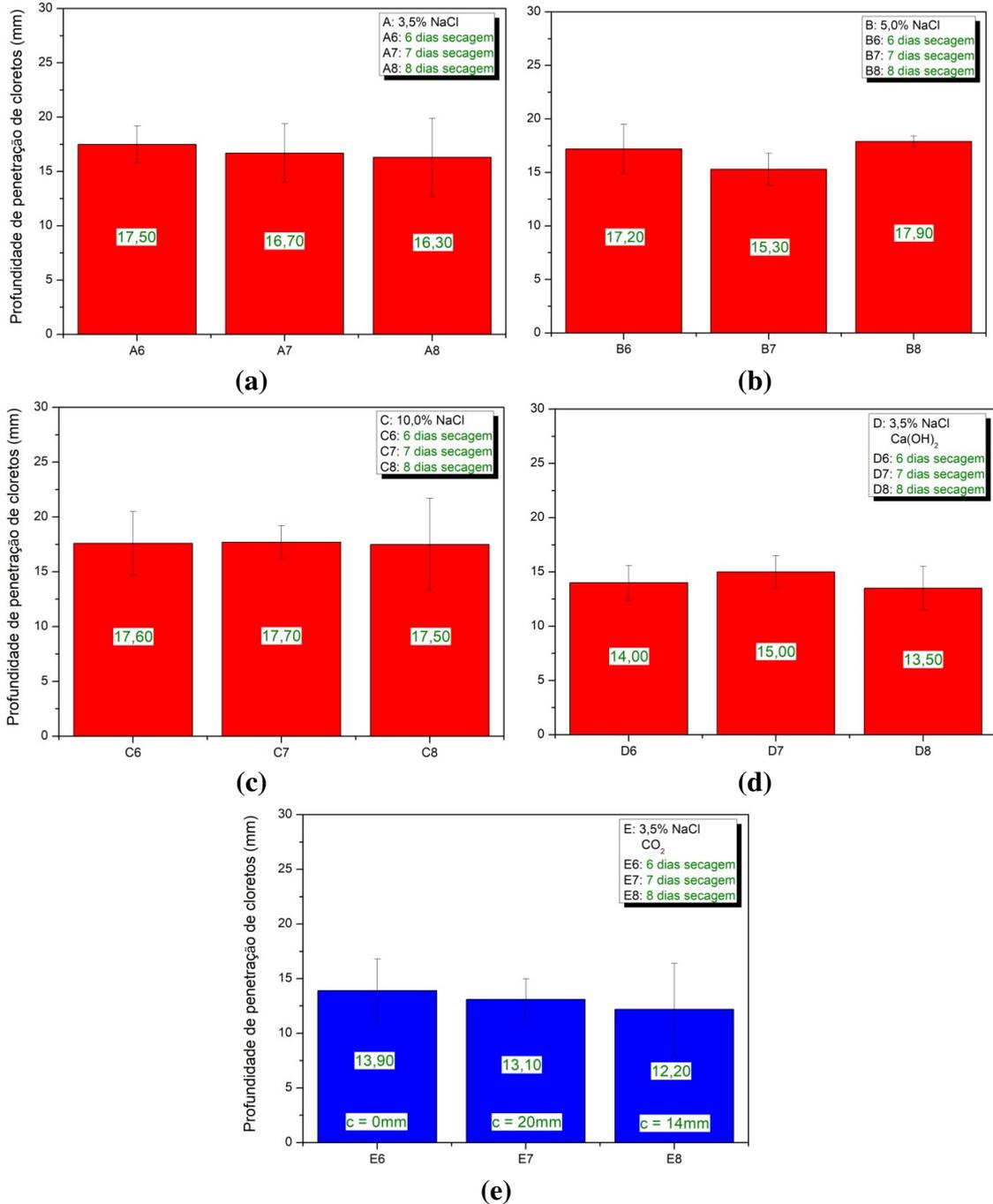


Figura 5.67 - Ciclo II - Profundidade de penetração de cloretos alcançada pelos provetes submetidos aos ciclos de catorze dias, para diferentes situações: a - situação A, b - situação B, c - situação C, d - situação D e e - situação E.

Para a situação E também se apresenta a profundidade de carbonatação alcançada (c).

Assim como para o ciclo I, também no ciclo II é possível perceber que não há uma relação clara entre o período de secagem e a profundidade de penetração de cloretos alcançada. Assim, a ANOVA foi novamente utilizada e os seus resultados são apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 - ANOVA para ciclo II.

Situação	Fonte de variação	SQ	gl	MQ	Teste F	Significância P	F crítico	ISg
A (3,5% NaCl)	Entre grupos	0,1453	2	0,0727	0,8797	0,4211	3,1788	Não
	Dentro de grupos	4,2120	51	0,0826				
B (5% NaCl)	Entre grupos	0,6789	2	0,3395	5,4148	0,0074	3,1788	Sim
	Dentro de grupos	3,1972	51	0,0627				
C (10% NaCl)	Entre grupos	0,0030	2	0,0015	0,0308	0,9697	3,1788	Não
	Dentro de grupos	2,5058	51	0,0491				
D (3,5% NaCl Ca(OH)₂)	Entre grupos	0,2181	2	0,1091	2,1437	0,1277	3,1788	Não
	Dentro de grupos	2,5948	51	0,0509				
E (3,5% NaCl CO₂)	Entre grupos	0,1359	2	0,0680	0,7501	0,4831	3,4028	Não
	Dentro de grupos	2,1746	24	0,0906				

SQ - soma quadrada, gl - grau de liberdade, MQ - média quadrada e ISg - influência significativa.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.21, a diferença entre os dias de secagem utilizados para as diferentes situações estudadas, ciclo com 14 dias, conduziu a uma influência significativa, com um índice de confiança igual a 95%, apenas para a situação B, ou seja, para os ciclos onde a solução de imersão contém 5,0% de NaCl. Neste caso, o teste de Tukey foi realizado e os seus resultados são apresentados na Tabela 5.22 De acordo com o teste, existe, apenas um cenário significativamente diferente, nomeadamente, quando se compara cinco dias de secagem com quatro dias de secagem.

Tabela 5.22 - Teste de Tukey para as situações significativas do ciclo II.

Situação	Dias de secagem	5	4	3
B (5%NaCl)	5		0,007051	0,6809
	4	4,49		0,05973
	3	1,186	3,304	

Deste modo, pode-se dizer que, entre todas as diferentes situações estudadas no âmbito do ciclo II, 14 dias, apenas se observa uma diferença significativa na penetração de cloretos quando se compara a utilização do período de secagem igual a cinco dias com o período de secagem igual a quatro dias.

Ciclo III

A Figura 5.68 apresenta a profundidade média de penetração de cloretos obtida para os provetes que estiveram em imersão total, durante dois meses, sob diferentes condições: A - 3,5% NaCl, B - 5,0% NaCl, C - 10,0% NaCl, D - 3,5% NaCl e presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

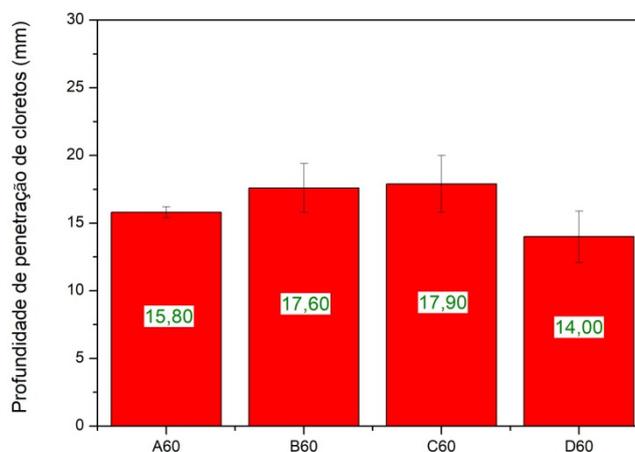


Figura 5.68 - Ciclo III - Profundidade de penetração de cloretos alcançada pelos provetes submetidos à imersão total durante 60 dias.

No caso dos provetes que estiveram em imersão, de acordo com a Figura 5.68, percebe-se que, mesmo que de forma ténue, a profundidade de penetração de cloretos aumenta com o aumento da percentagem de NaCl na solução de imersão. Além disso, observa-se também que a introdução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na solução de imersão, D60, parece reduzir de maneira bastante subtil a penetração de cloretos nas argamassas estudadas. A análise de

variância vem, mais uma vez, ajudar a perceber se há diferenças significativas nestes resultados, Tabela 5.23.

Tabela 5.23 - ANOVA para ciclo III.

Situação	Fonte de variação	SQ	gl	MQ	Teste F	Significância P	F crítico	ISg
Imersão	Entre grupos	1,7615	3	0,5872	11,1094	0,00001	2,7395	Sim
	Dentro de grupos	3,5941	68	0,0529				

SQ - soma quadrada, gl - grau de liberdade, MQ - média quadrada e ISg - influência significativa.

Uma vez que, de acordo com a Tabela 5.23, há influência significativa das situações estudadas (A60, B60, C60 e D60) sobre a penetração de cloretos, optou-se por realizar o teste de Tukey, Tabela 5.24.

Tabela 5.24 - Teste de Tukey para o ciclo III.

Situações	A60	B60	C60	D60
A60 (3,5% NaCl)		0,09564	0,03492	0,1036
B60 (5,0% NaCl)	3,332		0,9748	$8,332 \times 10^{-5}$
C60 (10,00% NaCl)	3,927	0,5946		$1,738 \times 10^{-5}$
D60 (3,5% NaCl + Ca(OH)₂)	3,281	6,613	7,207	

De acordo com o teste de Tukey, Tabela 5.24, há três cenários significativamente diferentes:

1. Quando se compara a situação A60 com a situação C60, ou seja, observa-se uma diferença significativa na penetração de cloretos ao utilizar 3,5% de NaCl na solução de imersão ou utilizar 10,0% de NaCl;
2. Quando se compara a situação B60 com a situação D60, ou seja, observa-se uma diferença significativa na penetração de cloretos ao utilizar uma solução com 5,0% de NaCl ou uma solução saturada de Ca(OH)₂ com 3,50% de NaCl;
3. Quando se compara a situação C60 com a situação D60, ou seja, observa-se uma diferença significativa na penetração de cloretos ao utilizar uma solução com 10,0% de NaCl ou uma solução saturada de Ca(OH)₂ com 3,50% de NaCl;

5.4.2. Avaliação do efeito da carbonatação na penetração de cloretos em argamassas contendo diferentes teores de cinzas volantes

Carbonatação

A Tabela 5.19 apresenta os valores de profundidade de carbonatação obtidos para as diferentes composições estudadas, após 90 dias de ensaio³.

Tabela 5.25 - Profundidade de carbonatação obtida para provetes em argamassa com incorporação de CV (por substituição) após 90 dias de ensaio.

Nome	Profundidade de carbonatação (mm)					
	0,5 mês	Cov (%)	2 meses	Cov (%)	3 meses	Cov (%)
A-CV0-0,54	6,44	19,25	8,45	7,69	10,29	11,66
A-CV20-0,51	5,98	19,06	9,82	10,69	13,67	11,99
A-CV40-0,50	12,37	10,51	17,59	8,81	21,53	8,55
A-CV60-0,69	19,60	15,25	26,74	5,28	33,51	5,22

Os valores de profundidade de carbonatação apresentados na Tabela 5.19 deixam claro que, independentemente da quantidade de CV utilizada, há um aumento na profundidade de carbonatação com o aumento do período de exposição ao CO₂. Este comportamento vai ao encontro dos resultados encontrados na literatura (Vagheti, 1999; Younsi, et al., 2003).

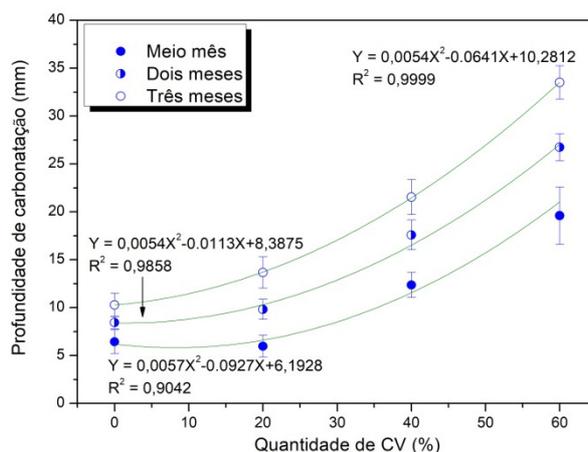


Figura 5.69 - Relação entre profundidade de carbonatação e quantidade de CV incorporada (por substituição) alcançada para argamassas após 90 dias de ensaio.

³ Referência à nomenclatura pode ser vista na Tabela 3.11.

A relação entre profundidade de carbonatação e quantidade de CV foi representada graficamente na Figura 5.69 a fim de evidenciar o aumento sustentado e significativo na profundidade de carbonatação com o aumento da quantidade de CV que ocorre de maneira muito similar para os três períodos estudados.

Coeficiente de difusão de cloretos

Migração

A Figura 5.70 apresenta os valores de coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário, D , obtidos após os provetes terem estado meio, dois e três meses acondicionados em ambiente de laboratório e, em seguida, terem ensaio submetidos ao ensaio de migração de cloretos.

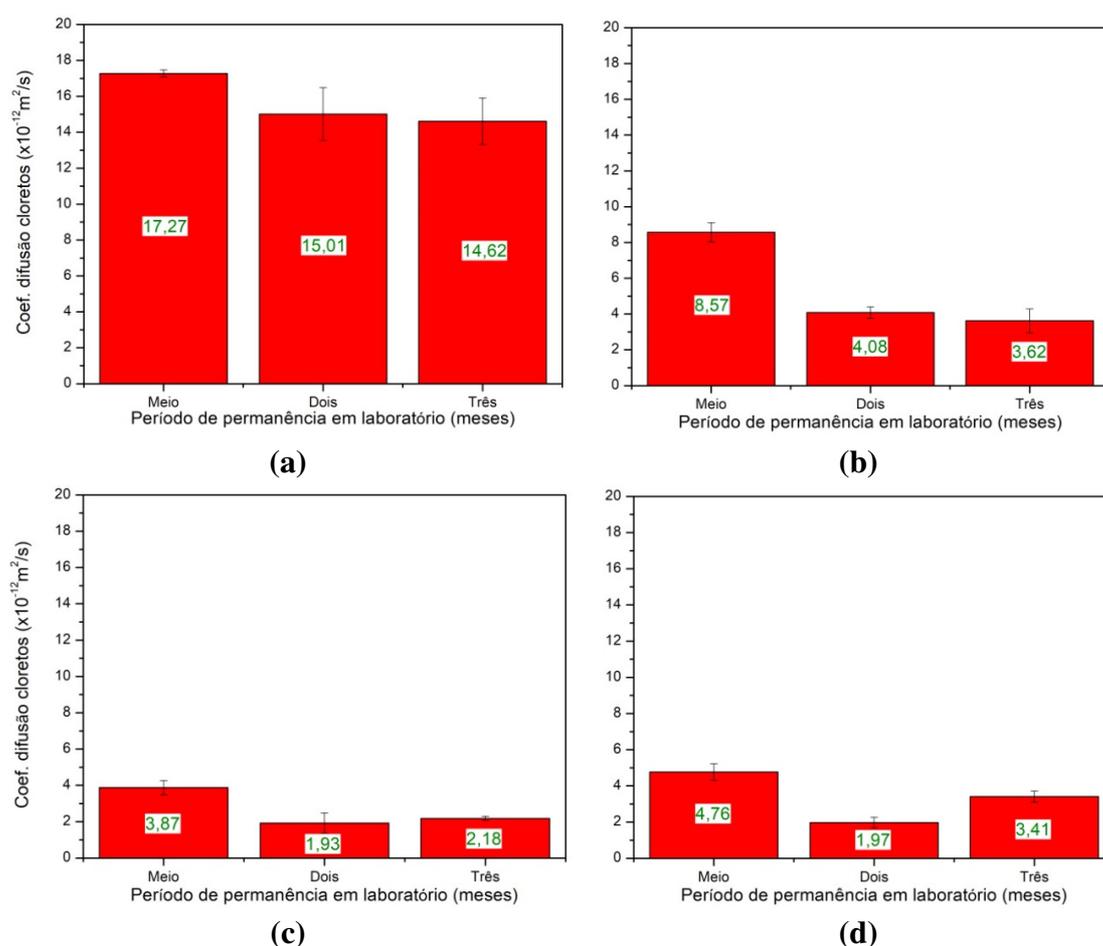


Figura 5.70 - Migração - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para os provetes com diferentes percentagens de CV, após diferentes períodos de permanência em laboratório: a - A-CV0-0,54, b - A-CV20-0,51, c - A-CV40-0,50 e d - A-CV60-0,69.

A Figura 5.70 deixa, também, evidente que a incorporação de CV diminui o coeficiente de difusão de cloretos para todos os períodos estudados. Há uma redução de mais de 7 vezes no valor de D obtido para os provetes A-CV40-0,50 quando comparado aos valores dos provetes A-CV0-0,54, por exemplo, para o período de dois meses de ensaio.

No caso específico das composições com CV, observa-se uma redução nos valores de D que se relaciona de maneira não linear com o aumento da percentagem de CV incorporada, sendo este comportamento mais perceptível para o período de 15 dias de ensaio (meio mês). A Figura 5.71 clarifica esta situação.

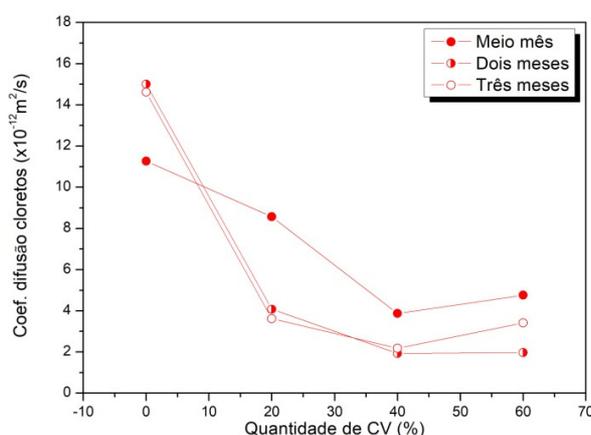


Figura 5.71 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e quantidade de CV incorporada (por substituição) alcançada para argamassas submetidas ao ensaio de migração após diferentes períodos de permanência em laboratório.

Sobre a variação de D com o período de ensaio, observa-se uma redução nos valores de D obtidos para dois e três meses de ensaio quando comparados aos valores obtidos para 15 dias de ensaio. Este comportamento verifica-se para todas as composições estudadas apesar de ser mais evidente para os provetes A-CV20-0,51, onde a diferença de valores verificada entre 15 dias e 3 meses de ensaio é de aproximadamente $5,00 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Ação combinada (carbonatação seguida de migração)

A Figura 5.72 apresenta os valores de coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário, D, obtidos para provetes, com diferentes percentagens de CV, submetidos à ação combinada, após diferentes períodos de carbonatação: meio, dois e três meses.

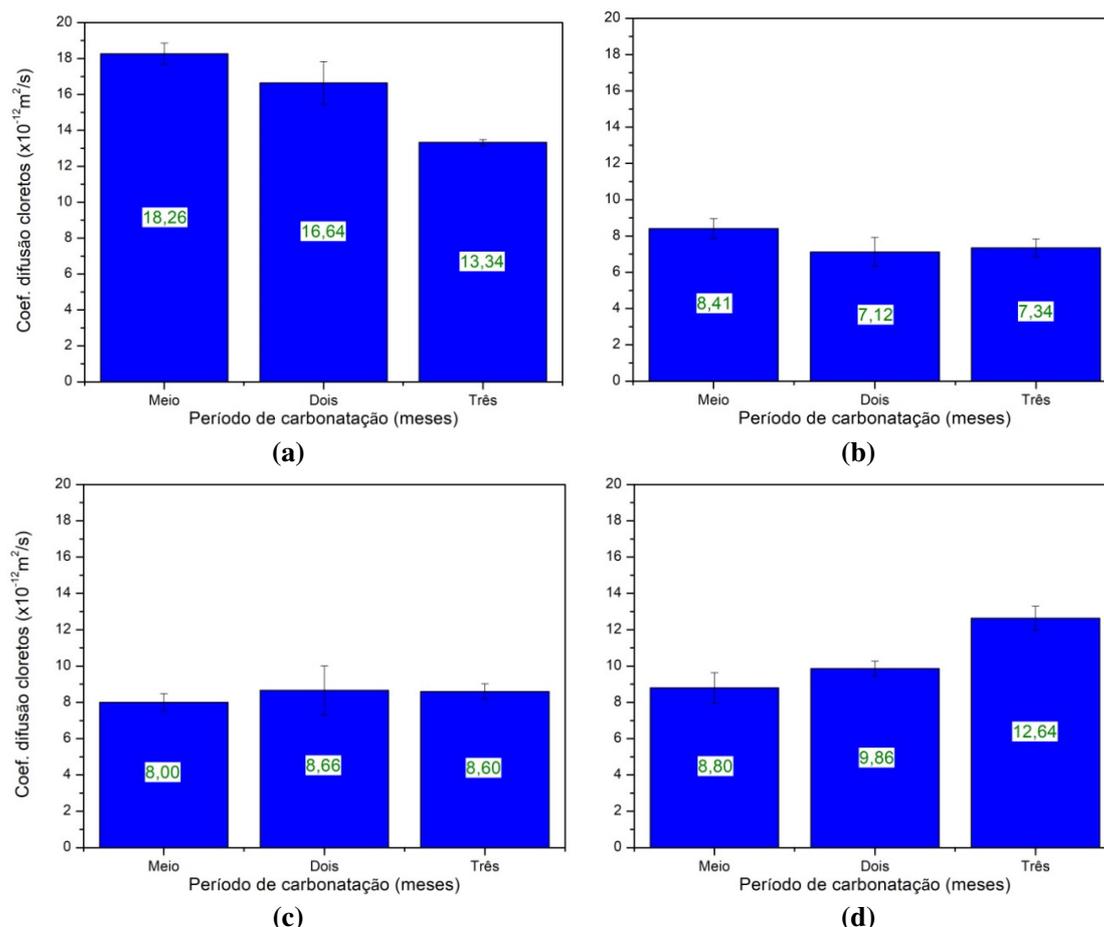


Figura 5.72 - Ação combinada - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para os provetes com diferentes percentagens de CV, após diferentes períodos de carbonatação: a - A-CV0-0,54, b - A-CV20-0,51, c - A-CV40-0,50 e d - A-CV60-0,69.

Na figura apresentada, observa-se que a incorporação de CV diminui o coeficiente de difusão de cloretos para todos os períodos estudados. Há uma redução de mais de 50% nos valores dos provetes A-CV20-0,51 com relação aos valores dos provetes A-CV0-0,54 em todos os períodos. Dentre as composições com CV, ao contrário do esperado, observa-se uma diferença pouco significativa nos valores de D obtidos para as diferentes percentagens de incorporação de CV.

A Figura 5.73 relaciona os valores de D com a percentagem de incorporação de CV, para os diferentes períodos estudados. Analisando-a consegue-se perceber que há uma redução acentuada nos valores de D quando se compara os provetes sem CV e aqueles com 20% de incorporação das cinzas. Contudo, esta tendência inverte-se e, a partir deste ponto, há um aumento nos valores de D, relacionado com o aumento na percentagem de incorporação de CV. Este aumento acentua-se com o aumento do período de carbonatação.

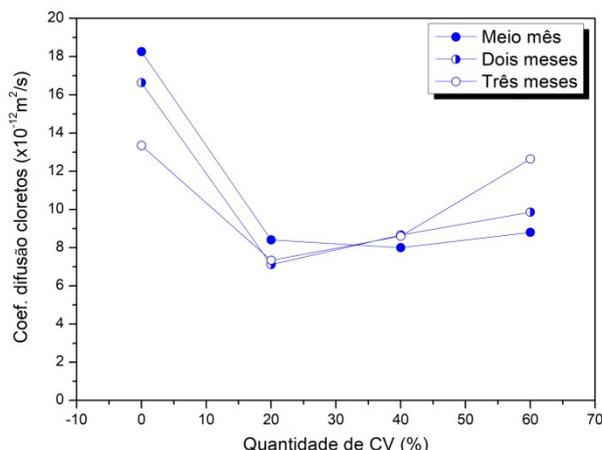


Figura 5.73 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e quantidade de CV incorporada (por substituição) alcançada para argamassas submetidas à ação combinada após diferentes períodos de carbonatação.

Sobre a variação de D com o período de ensaio, observa-se na Figura 5.72 uma diminuição neste valor com o aumento do período de ensaio para os provetes sem CV. Já para os provetes com CV pode-se dizer que não há uma tendência clara de comportamento. Na verdade, os valores mantêm-se algo estáveis ao longo dos períodos estudados. Os valores obtidos para os provetes A-CV60-0,69 são os que apresentam uma maior diferença de valores, que não ultrapassa $4,00 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ dos 15 dias para os três meses de carbonatação. O pequeno intervalo de tempo entre os períodos estudados poderá estar na causa deste comportamento de proximidade entre valores. Contudo, esta questão será melhor discutida no Capítulo 6.

Ensaio de absorção de água por capilaridade

Este ensaio foi realizado após a finalização dos ensaios de migração e dos ensaios combinados, carbonatação seguido de migração. Seguindo o exemplo dos itens anteriores, as curvas que representam o ensaio de absorção capilar são apresentadas nas figuras a seguir. A Figura 5.74 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem estado três meses acondicionados em ambiente de laboratório e, em seguida, terem ensaio submetidos ao ensaio de migração de cloretos. Já a Figura 5.75 apresenta os resultados de absorção capilar obtidos após os provetes terem sido submetidos à ação combinada, neste caso, três meses de carbonatação seguido do ensaio de migração de cloretos.

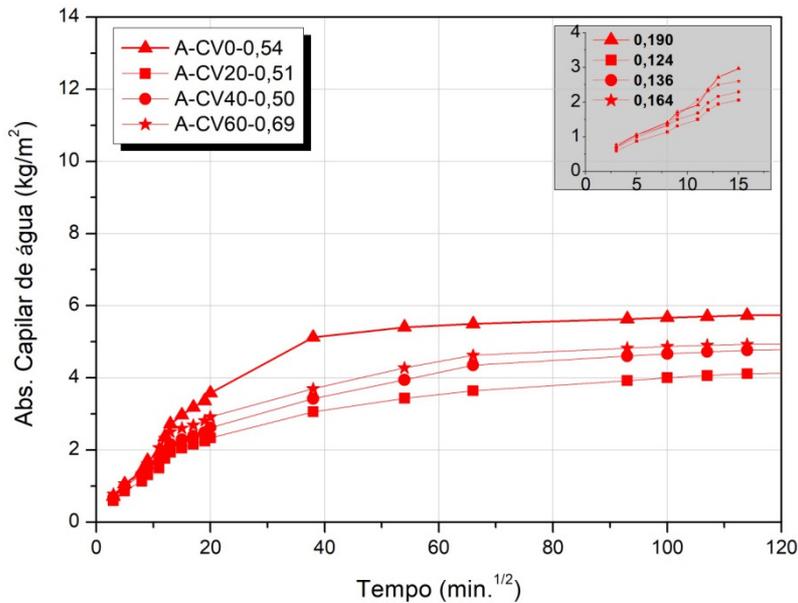


Figura 5.74 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas CM após três meses acondicionados em ambiente de laboratório seguido do ensaio de difusão de cloretos por migração.

As curvas apresentadas na Figura 5.74 estão de acordo com o comportamento esperado e já descrito nos itens anteriores. Além disso, a curva referente aos provetes sem CV destaca-se por apresentar valores de absorção capilar superiores durante todo o período de ensaio sendo que, na fase inicial, apresenta uma semelhança de valores com os provetes A-CV60-0,69. Já os provetes com CV apresentam valores de absorção próximos entre si. Apesar disso, durante todo o período de ensaio, verifica-se um aumento nos valores de absorção capilar com o aumento da percentagem de CV incorporada.

As curvas apresentadas na Figura 5.75 estão de acordo com o comportamento esperado. Na fase inicial do ensaio, observa-se um aumento na absorção capilar a medida que a percentagem de CV incorporadas aumenta. Esta relação reflete-se nos valores de S obtidos. Contudo, passada a fase inicial, os provetes A-CV0-0,54 e A-CV20-0,51 passam a apresentar um comportamento muito próximo entre si sendo os valores de A-CV0-0,54 superiores aos valores de A-CV20-0,51 durante a maioria do período de ensaio. Já os provetes A-CV40-0,50 e A-CV60-0,69, assim como na fase inicial, continuam a apresentar um comportamento semelhante sendo os valores de A-CV60-0,69 sempre superiores aos valores de A-CV40-0,50.

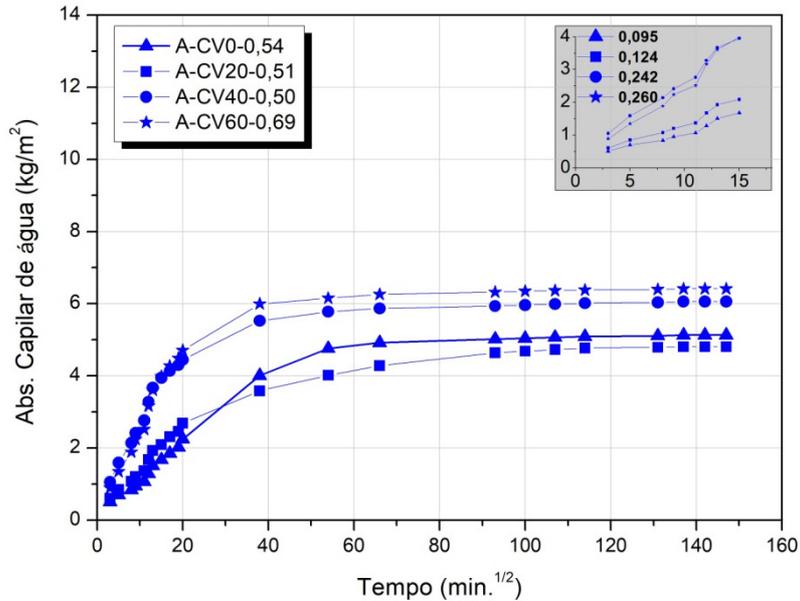


Figura 5.75 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas CM após três meses de carbonatação.

A fim de obter uma visão geral dos valores de S alcançados para as diferentes situações estudadas, a Tabela 5.26 sintetiza os valores de S apresentados nas Figuras 5.74 e 5.75 e apresenta os respectivos coeficientes de determinação, R^2 .

Os valores de S apresentados na Tabela 5.26 mostram-se consistentes, com valores para R^2 próximos aos 97,00% para todas as situações estudadas. Além disso, para os provetes com CV, independentemente da situação a que foram submetidos, observa-se um aumento no valor de S com o aumento da relação a/l.

Tabela 5.26 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade, S, obtido para provetes em argamassa com diferentes percentagens de CV.

Nome	Situação	S (kg/m ² / (min) ^{1/2})	R ² (%)
A-CV0-0,54	Ação combinada	0,0954	96,21
	Migração	0,1901	98,13
A-CV20-0,51	Ação combinada	0,1236	98,94
	Migração	0,1244	98,94
A-CV40-0,50	Ação combinada	0,242	98,93
	Migração	0,1365	99,04
A-CV60-0,69	Ação combinada	0,2595	98,12
	Migração	0,1643	97,33

Capítulo 6

ANÁLISE DOS RESULTADOS

O Capítulo 6 discute a ação combinada entre a carbonatação e os íons cloreto de maneira a clarificar o efeito que esta sinergia exerce sobre, primeiro, a penetração de cloretos e, segundo, mas não menos importante, o desenvolvimento da frente de carbonatação. A presença de CV neste contexto também é analisada.

Neste capítulo, a discussão decorre em quatro partes principais: influência da ação combinada na penetração de cloretos em matrizes cimentícias sem cinzas volantes; influência da ação combinada na penetração de cloretos em matrizes cimentícias com cinzas volantes; influência da ação combinada na evolução da frente de carbonatação em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes; contribuição ao estudo dos ciclos de imersão e secagem.

Os resultados apresentados no Capítulo 5 são abordados nas quatro partes citadas acima, a partir do cruzamento de dados, realizado especialmente entre resultados de referência e resultados provenientes da ação combinada dos cloretos e da carbonatação. Uma vez que em cada parte estudada são abordadas diferentes metodologias de ensaio, no final de cada parte faz-se uma reflexão geral sobre os dados alcançados, que visa uni-los de maneira coerente através da detecção de pontos em comum.

Assim como no Capítulo 5, também aqui, os resultados relativos à ação combinada (cloretos e carbonatação), quando expressos graficamente, apresentam-se na cor azul. Da mesma forma, os resultados de referência (realização isolada dos ensaios de carbonatação, migração e imersão de cloretos) são apresentados na cor vermelha.

6.1. INFLUÊNCIA DA AÇÃO COMBINADA NA PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS SEM CINZAS VOLANTES

6.1.1. Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando ciclos de imersão e secagem

Perfis de cloretos

O efeito da carbonatação na penetração de cloretos em argamassas submetidas aos ciclos IS é aqui analisado através da Figura 6.1. Esta figura reúne os perfis de cloretos totais para argamassas submetidas aos ciclos combinados, Ciclo A (Cl⁻/CO₂), e de referência, Ciclo C (Cl⁻/O₂), para diferentes períodos de ensaio, dois e seis meses e diferentes períodos de cura. A profundidade média de carbonatação alcançada para os provetes do Ciclo A, determinada com o auxílio da fenolftaleína, também está indicada nas figuras a fim de facilitar a análise dos resultados.

Observando a distribuição dos cloretos ao longo da profundidade do provete apresentada nas figuras acima pode-se dizer que, sob as condições estudadas, a carbonatação parece dificultar a entrada de cloretos, independentemente do período de cura dos provetes e do período de ensaio. Recentemente, (Zhang & Shao, 2016) estudaram a ação combinada em provetes de betão através de ciclos IS, sob condições similares (ver Tabela 2.3), e chegaram a resultados semelhantes.

A Figura 6.1 apresenta perfis com teores de cloretos inferiores para os provetes do Ciclo A, ação combinada, quando comparados aos provetes do Ciclo C, referência, ao longo de quase toda a profundidade estudada. Além disso, para todas as situações apresentadas, observa-se um pico de concentração de cloretos após a zona carbonatada, ou seja, o teor de cloretos na região carbonatada é menor do que na zona não carbonatada imediatamente adjacente. Após este pico há uma redução brusca no teor de cloretos que também foi verificada nos estudos desenvolvidos por (Jung, et al., 2007).

No entanto, (Chang & Chen, 2006) investigaram diversos métodos de determinar a profundidade de carbonatação nos provetes de betão (TGA, XRDA, FTIR e colorimétrico) e chegaram à conclusão que a profundidade de carbonatação determinada

com o auxílio da fenolftaleína (método colorimétrico) corresponde, na verdade, a metade do valor da profundidade determinada através dos demais métodos estudados. Considerando a conclusões do estudo acima, será possível dizer que, na verdade, o pico de cloretos, mencionado no parágrafo anterior, deve acontecer no final da zona carbonatada e não após a zona carbonatada.

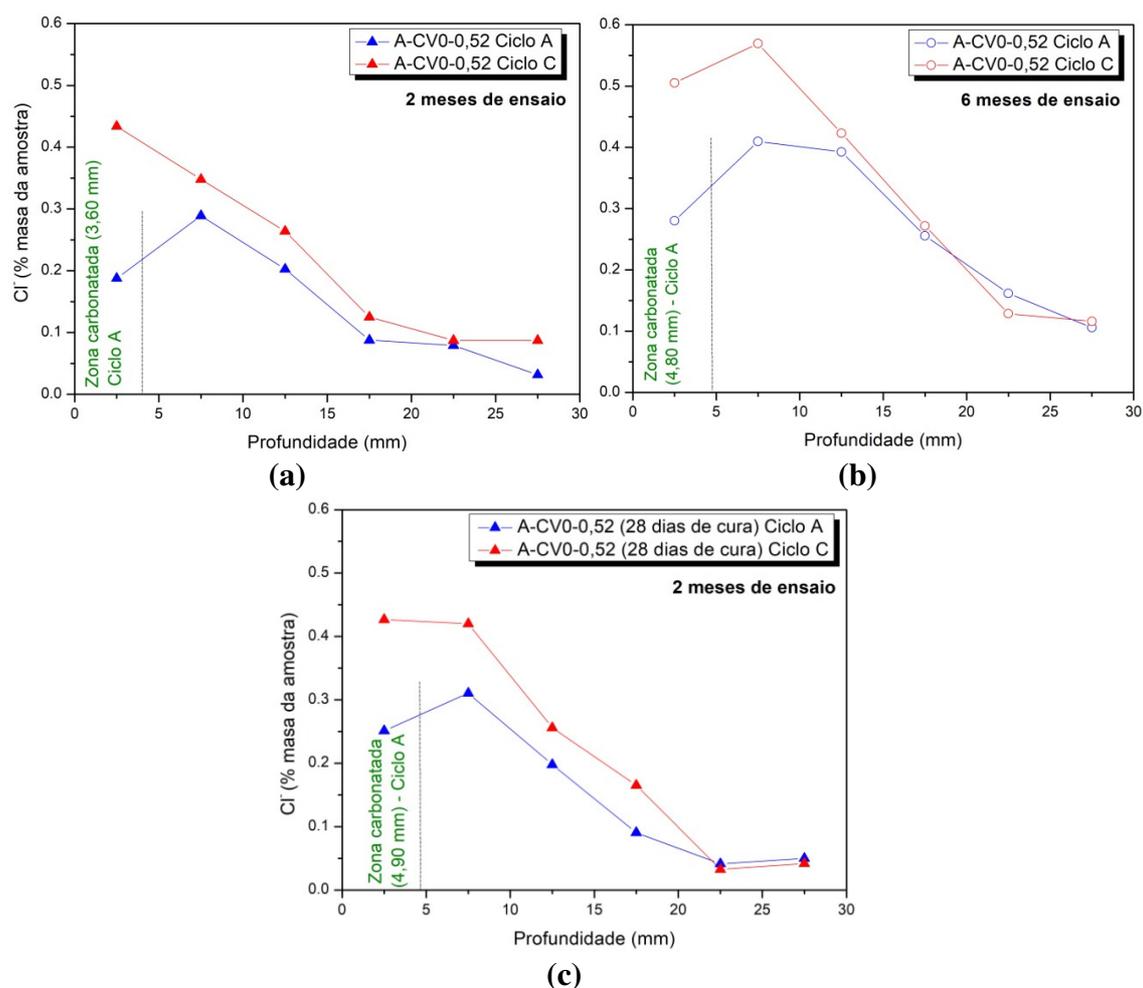


Figura 6.1 - A-CV0-0,52 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes submetidos aos ciclos A (Cl^-/CO_2) e C (Cl^-/CO_2): a - 90 dias de cura e dois meses de ensaio, b - 90 dias de cura e seis meses de ensaio e c - 28 dias de cura e dois meses de ensaio.

Além da distribuição dos cloretos ao longo da profundidade do provete, a velocidade com que estes se deslocam na matriz, coeficiente de difusão aparente (D_{ap}), é um parâmetro de grande importância no estudo da penetração de cloretos. Neste sentido, o D_{ap} e a concentração superficial de cloretos (C_s) foram calculados através da Equação 2.3, utilizando os perfis de cloreto apresentados na Figura 6.1, e os valores obtidos são apresentados na Tabela 6.1. Importa lembrar que a equação utilizada não considera os

efeitos da imersão e secagem (por exemplo, a redução na velocidade de difusão durante o período de secagem) e, além disso, não tem em conta os efeitos da carbonatação para os provetes submetidos ao Ciclo A.

Tabela 6.1 - Concentração superficial de cloretos e coeficiente de difusão aparente para as argamassas estudadas.

Ciclo	Nome	Período de cura (dias)	Período total de ensaio (meses)	C_s (% massa da amostra)	D_{ap} ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)	R^2
A (Cl⁻/CO₂)	A-CV0-0,52	90	2	0,52	0,1725	0,9933
		90	6	0,53	0,0984	0,9782
		28	2	0,46	0,1831	0,9997
C (Cl⁻/O₂)		90	2	0,38	0,3050	0,9922
		90	6	0,57	0,4190	0,9992
		28	2	0,57	0,1861	0,9944

Apesar de todas as restrições impostas para a aplicação da Equação 2.3, os resultados apresentados na Tabela 6.1 estão de acordo com o comportamento observado na Figura 6.1, ou seja, sob as condições estudadas a carbonatação parece dificultar a entrada e o transporte de cloretos nas argamassas.

Os resultados alcançados levam a crer que a densificação dos poros, causada pela carbonatação (Ngala & Page, 1997; Dias, 2000; Johannesson & Utgenannt, 2001), e a consequente redução da porosidade da matriz, tenha sido responsável pela diminuição da penetração de cloretos nas argamassas submetidas à ação combinada, Ciclo A. Esta hipótese será investigada no item a seguir.

No que diz respeito à influência do período de ensaio sobre a penetração de cloretos, observa-se que o aumento do período de ensaio, e consequente aumento da profundidade de carbonatação, acentua, na região carbonatada e adjacente, a diferença entre os perfis obtidos para os Ciclos A e C e, ao contrário, torna esta diferença menos significativa na região interior. No caso estudado, o aumento na profundidade de carbonatação entre o período de dois até seis meses de ensaio foi evidentemente pequeno, apenas 1,20 mm. Questiona-se, porém, se um aumento significativo na região carbonatada conduziria a uma redução ainda mais significativa no teor de cloretos desta região. No limite, se o betão de recobrimento se encontrar completamente carbonatado, a redução no teor de cloretos pode ser tal que o transporte seja reduzido ao ponto do teor crítico não ser

atingido. Contudo, sendo o ensaio IS um ensaio dinâmico, que permite avaliar a evolução simultânea da penetração de cloretos e da carbonatação, e, por isso, não reúne as condições teóricas ideais para o avanço da carbonatação (por exemplo, no que diz respeito à humidade que, neste ensaio, está constantemente a variar), é possível que este cenário seja difícil de alcançar no contexto deste ensaio.

Ensaio complementares

O ensaio de PIM é um dos mais utilizados para análise da estrutura dos poros de materiais cimentícios. O cruzamento dos resultados obtidos na PIM após os provetes terem sido submetidos aos Ciclos A e C, permite avaliar de maneira consistente a hipótese de redução da porosidade da matriz, Figura 6.2.

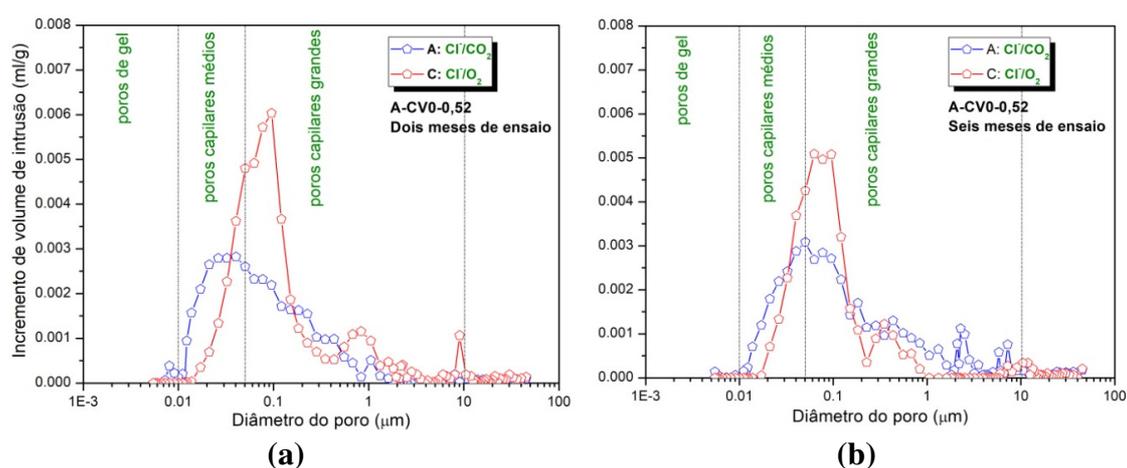


Figura 6.2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro para os provetes A-CV0-0,52, após submetidos aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio: a - dois meses e b - seis meses.

Ao analisar a Figura 6.2 é possível verificar uma redução na quantidade de poros capilares grandes para os provetes que estiveram dois meses em ensaio, Figura 6.2 (a), e um aumento na quantidade de poros capilares médios e poros de gel em todos os provetes submetidos à ação combinada, Ciclo A, com relação aos provetes de referência, Ciclo C (ver também Tabela 5.6).

Estes resultados são de grande relevância para o suporte da hipótese acima. Assim sendo, a Figura 6.3 apresenta o resultado da diferença entre o incremento de volume de intrusão obtido para os provetes carbonatados, Ciclo A, e os não carbonatados, Ciclo C.

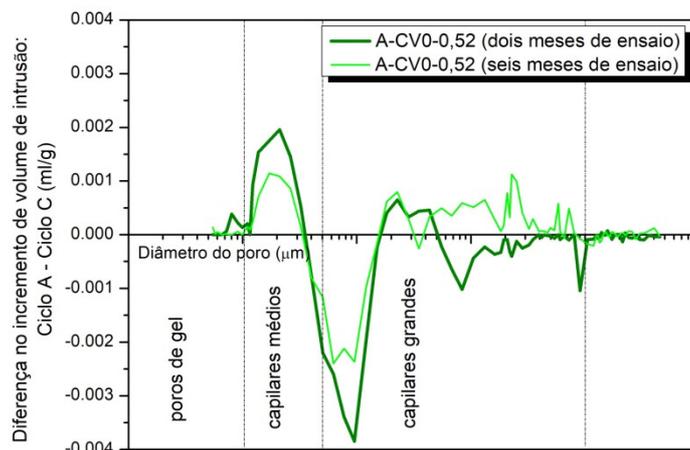


Figura 6.3 - Diferença no incremento de volume de intrusão obtida para os provetes A-CV0-0,52, após submetidas aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio.

De acordo com a Figura 6.3, para os provetes que estiveram dois meses em ensaio, esta diferença é claramente positiva na região dos poros de gel e dos capilares médios, e predominantemente negativa na região dos capilares grandes, o que confirma um aumento na quantidade de poros de menor diâmetro e uma redução nos de maior diâmetro. Para os provetes que estiveram seis meses em ensaio, a diferença é positiva na região dos poros de gel, dos capilares médios e, também, dos capilares grandes, o que indica uma redistribuição dos poros da matriz com o passar do tempo.

Os resultados obtidos para o ensaio de absorção capilar de água também suportam a hipótese de que a redução da porosidade da matriz, tenha sido responsável pela diminuição da penetração de cloretos nas argamassas submetidas à ação combinada. A Figura 6.4 apresenta o cruzamento dos resultados obtidos no ensaio de absorção capilar para os provetes A-CV0-0,52 submetidos aos Ciclos A e C.

De acordo com a Figura 6.4, nas curvas de absorção capilar apresentadas para os provetes que estiveram dois meses em ensaio, os provetes do Ciclo A apresentam valores inferiores aos do Ciclo C ao longo de toda a profundidade estudada e, também, no coeficiente de absorção capilar calculado. Este facto, aliado aos dados já apresentados, corrobora a hipótese de redução dos poros para os provetes submetidos à ação combinada. No caso dos provetes que estiveram em ensaio durante seis meses, tanto o desenvolvimento do gráfico quanto o coeficiente de absorção capilar calculado possuem valores muito semelhantes, o que indica pouca alteração na capacidade de absorção da argamassa.

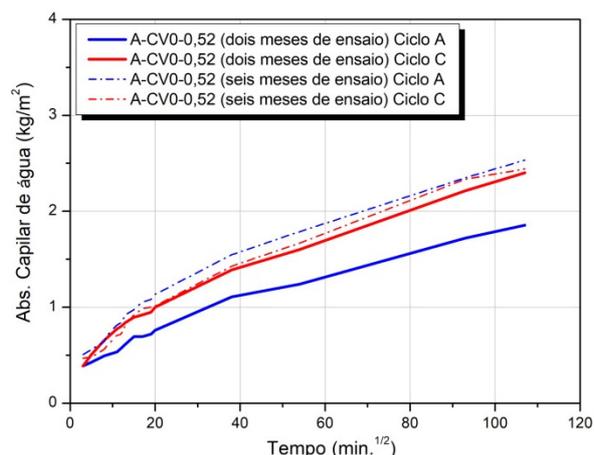


Figura 6.4 - IS0-1 e 2 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas após submetidas aos ciclos A e C.

Dado o funcionamento dos ensaios IS, os poros capilares e, conseqüentemente, a absorção capilar desempenham um papel importante no decorrer do ensaio. Nestas situações, acontecem as seguintes etapas: no início da molhagem, na fase de imersão, os cloretos dissolvidos penetram na matriz por absorção capilar e, alguns deles, são transportados para o interior por difusão. Durante a secagem, estes íons permanecem no interior dos poros, fixos por adsorção, juntamente com moléculas de água que formam a película que reveste o interior do poro, Figura 6.5.

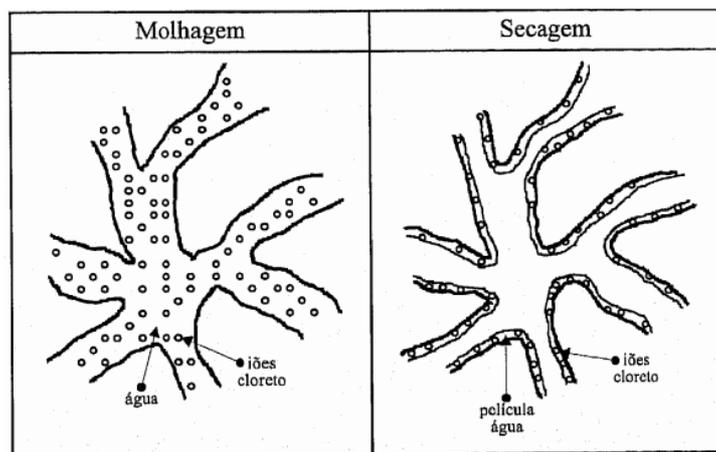


Figura 6.5 - Representação esquemática da penetração de cloretos em matrizes de cimento utilizando o ensaio de imersão e secagem (Coutinho, 1998).

Embora a uma velocidade diferente, o processo de difusão dos cloretos continua mesmo no período de secagem (Coutinho, 1998). No período seguinte, de molhagem, com a penetração de mais água com cloretos, os íons adsorvidos e ainda não difundidos para o

interior da matriz, fazem aumentar a concentração de cloretos na superfície dos poros e o processo de difusão para o interior é mais intenso.

6.1.2. Estudos desenvolvidos em betões através da combinação de ensaios

Carbonatação seguida de migração de cloretos: FC1 e FR1

O efeito da carbonatação no transporte de cloretos em betões submetidos à combinação de ensaios é aqui avaliado através da Figura 6.6. Esta figura reúne os valores dos coeficientes de difusão de cloretos alcançados para betões submetidos à ação combinada, carbonatação seguida de migração (FC1), e betões de referência, permanência em laboratório seguida de migração (FR1). Os valores foram determinados para diferentes composições e diferentes períodos de ensaio.

Analisando os dados da Figura 6.6, é possível verificar que o efeito da carbonatação na migração de cloretos, sob as condições estudadas, traduz-se num aumento do coeficiente de difusão quando comparado com a situação de referência, independentemente da composição do betão ou do período estudado. Apesar da carbonatação conduzir à redução da porosidade, o que dificulta o transporte de cloretos para o interior do betão, este fenómeno físico parece não ter prevalecido no contexto estudado.

O aumento verificado no coeficiente de difusão poderá estar relacionado com o facto do betão carbonatado ter a sua capacidade de ligação aos cloretos reduzida, o que significa que parte dos cloretos que, teoricamente, poderia combinar-se, culminando na formação do sal de Friedel, na verdade, estará livre e disponível para penetrar na matriz. Na prática, o que parece acontecer é um aumento na quantidade de iões cloretos livres.

Analisando os dados da Figura 6.6, é possível verificar que o efeito da carbonatação na migração de cloretos, sob as condições estudadas, traduz-se num aumento do coeficiente de difusão quando comparado com a situação de referência, independentemente da composição do betão ou do período estudado. Apesar da carbonatação conduzir à redução da porosidade, o que dificulta o transporte de cloretos para o interior do betão, este fenómeno físico parece não ter prevalecido no contexto estudado. O aumento verificado no coeficiente de difusão poderá estar relacionado com o facto do betão carbonatado ter

a sua capacidade de ligação aos cloretos reduzida, o que significa que parte dos cloretos que, teoricamente, poderia combinar-se, culminando na formação do sal de Friedel, na verdade, estará livre e disponível para penetrar na matriz. Na prática, o que parece acontecer é um aumento na quantidade de íões cloretos livres.

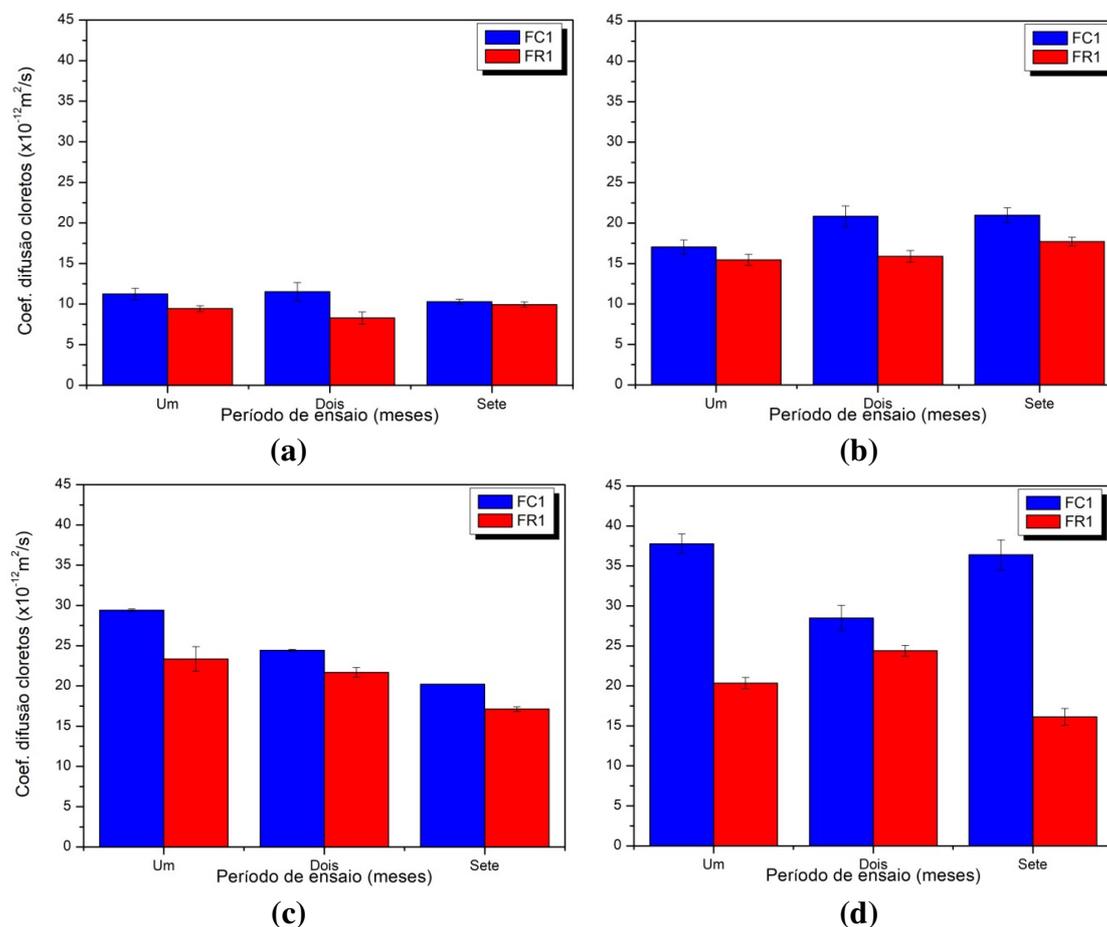


Figura 6.6 - FC1 e FR1 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para os provetes submetidos à ação combinada e à situação de referência, após um, dois e sete meses de ensaio: a - B-CV0-0,40, b - B-CV0-0,50, c - B-CV0-0,55 e d - B-CV0-0,60.

Como visto no item 2.12, os cloretos livres podem combinar-se com diferentes catiões para formar sais de cloro. Contudo, a maioria dos complexos de cloro inicialmente formados em uma matriz de cimento comum hidratada são sal de Friedel, de origem C_3A . A estabilidade deste sal está relacionada, entre outras coisas, ao valor do pH da matriz. De acordo com (Birnin-Yauri & Glasser, 1998), o sal de Friedel é estável para um pH de aproximadamente 12. Assim sendo, é expectável que a manutenção, e formação, do sal de Friedel em ambientes pouco alcalinos, como é o caso do betão carbonatado, seja dificultada. Também, neste sentido, os resultados obtidos no item 5.2.3, DTA e DRX,

apontam para uma dissociação dos cloretos previamente combinados, relacionada com a carbonatação, ou seja, com a diminuição do pH.

Apesar da carbonatação influenciar no valor obtido para o coeficiente de difusão de cloretos, ao relacionar os valores de D com as respectivas profundidades de carbonatação, Figura 6.7, se percebe que parece não ser possível estabelecer uma relação direta entre estes dois parâmetros.

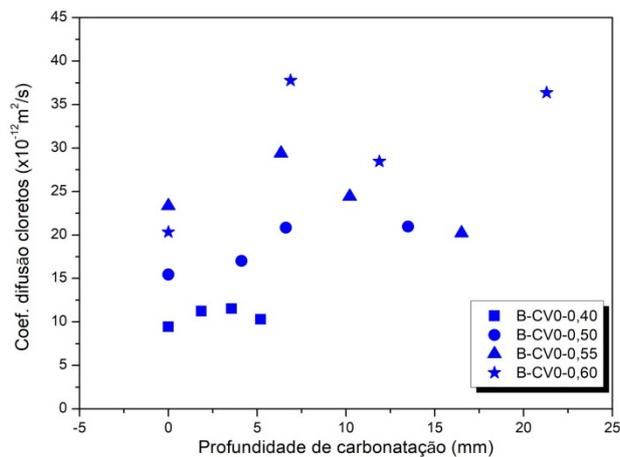


Figura 6.7 - FC1 - Relação entre coeficientes de difusão de cloretos e profundidades de carbonatação, obtidas após zero, um, dois e sete meses de carbonatação, para as diferentes composições de betão sem CV estudadas.

Por outro lado, ao relacionar o coeficiente de difusão de cloretos com as diferentes relações a/l adotadas para as diferentes composições de betão, verifica-se uma tendência de aumento, aproximadamente linear, do coeficiente de difusão em função do aumento da relação a/l, Figura 6.8. Esta tendência é observada para todos os períodos de ensaio.

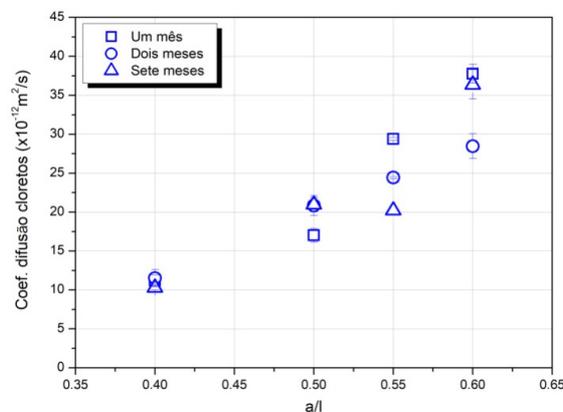


Figura 6.8 - FC1 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário e a relação a/l, para os diferentes períodos de ensaio.

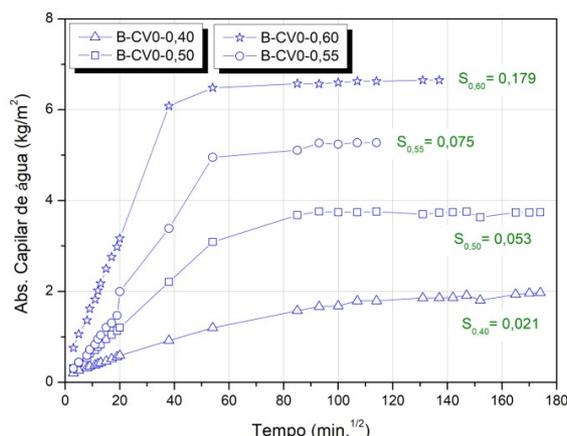


Figura 6.9 - FC1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as diferentes composições de betão sem CV, após sete meses de ensaio, e seus respectivos coeficientes de absorção capilar.

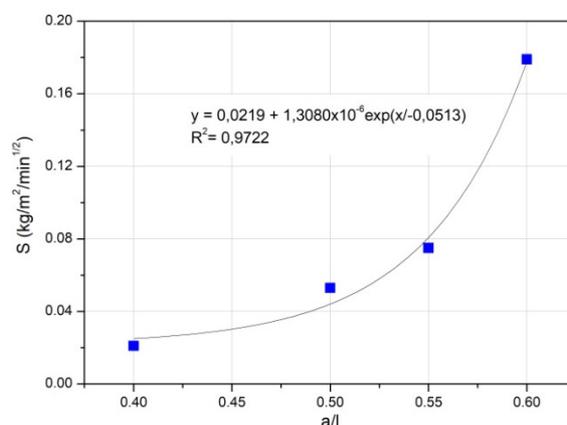


Figura 6.10 - FC1 - Relação entre coeficiente de absorção capilar e relação a/l, para as diferentes composições de betão sem CV.

O aumento de D com o aumento da relação a/l observado na Figura 6.8, vem comprovar a importância que a qualidade do betão exerce sobre a durabilidade, também, dos betões submetidos à ação combinada dos cloretos e da carbonatação, sob as condições estudadas. O aumento da relação a/l conduz a um aumento na porosidade do betão (Mehta & Monteiro, 1994) que, consequentemente, facilita a penetração dos agentes agressores.

No caso estudado, o aumento na porosidade dos betões com o aumento da relação a/l é sinalizado através do aumento no coeficiente de absorção capilar, S, verificado para o período de sete meses de ensaio, Figura 6.9. Este coeficiente, S, se relaciona com o aumento da relação a/l, de maneira crescente, através de uma função exponencial, como pode ser visto na Figura 6.10.

Influência da posição das fatias utilizadas para determinação do coeficiente de difusão de cloretos através do ensaio de migração: FC1 e FR1

A fim de verificar a confiabilidade dos resultados obtidos para o ensaio de migração em regime não estacionário, optou-se por analisar a influência da posição das fatias dos provetes utilizados para determinação do coeficiente de difusão. O estudo foi desenvolvido no período de três meses e, por uma questão logística, apenas os provetes B-CV0-0,55 foram tidos em conta. Para tal analisou-se, individualmente, o coeficiente de difusão de cloretos nas diferentes fatias testadas. Os resultados que se seguem são apresentados de acordo com a posição da fatia extraída: topo (1), meio (2) e base (3), Figura 3.7. De salientar que apesar de extraídos os primeiros 20 mm da base e do topo dos provetes $\phi 100 \times 200$ (mm), a compacidade do material é ligeiramente superior nas fatias da base, uma vez que os agregados tendem a depositar-se nas bases dos provetes moldados.

A Figura 6.11 apresenta os resultados obtidos para os provetes de referência e para os submetidos à ação combinada.

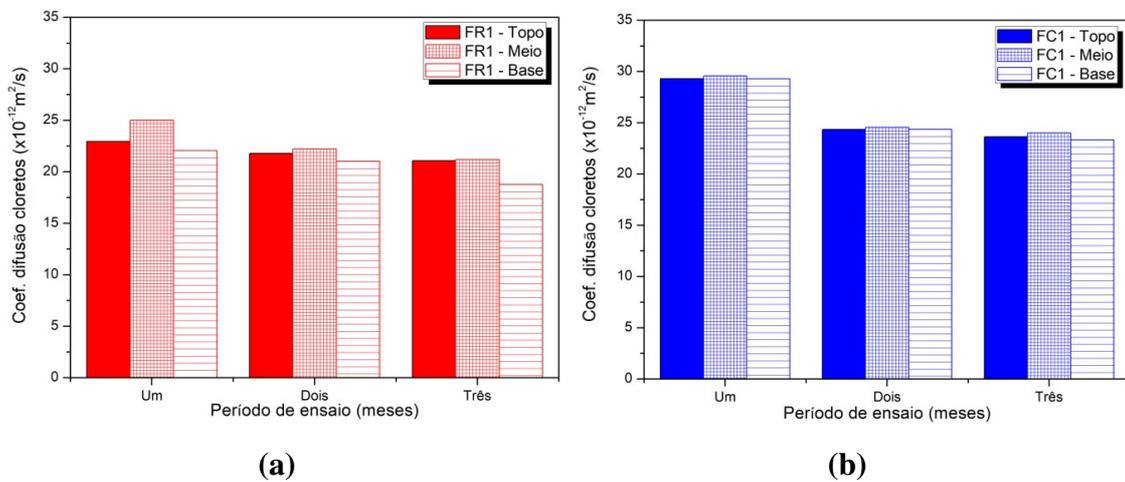


Figura 6.11 - Coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, B-CV0-0,55: a - FR1 e b - FC1.

Para os provetes de referência, de acordo com a Figura 6.11 (a), é possível verificar, apesar de a diferença não ser muito significativa, um coeficiente de difusão superior nas fatias do meio, principalmente para o primeiro mês. No segundo e no terceiro mês, essa diferença é atenuada e pode-se, praticamente, considerar que as fatias utilizadas, independentemente da sua posição, alcançam resultados muito semelhantes. A diferença

verificada no coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias do provete, do primeiro para o último mês, poderá estar relacionada com as reações de hidratação do betão que, com o passar do tempo, vão redefinindo a rede porosa da matriz cimentícia, diminuindo-a.

Se para os provetes de referência a diferença no coeficiente de difusão entre as fatias é reduzida, para as fatias previamente carbonatadas e posteriormente ensaiadas segundo o ensaio de migração, essa diferença pode mesmo ser considerada sem significado, Figura 6.11 (b). Neste caso, para além das diferentes fatias apresentarem porosidade muito semelhantes, resultado de uma boa execução e compactação do betão, a carbonatação poderá ter agido de maneira a alterar, de maneira bastante similar, a superfície dos provetes estudados.

Com base nos resultados acima, à semelhança do observado por (Medeiros, et al., 2012), é possível afirmar que não existe influência significativa da posição da amostra utilizada nos ensaios de difusão de cloretos por migração em regime não estacionário sobre os resultados de coeficiente de difusão obtidos. Esta conclusão ratifica os resultados apresentados no item “Carbonatação seguida de migração de cloretos: FC1 e FR1”, ou seja, comprovam que estes resultados não foram influenciados pela qualidade das amostras utilizadas.

Carbonatação seguida por difusão de cloretos por imersão: FC2 e FR2

O efeito da carbonatação na penetração de cloretos em betões submetidos à combinação de ensaios é aqui avaliado através do cruzamento dos resultados obtidos para os provetes submetidos à ação combinada, FC2, e os de referência, FR2. Além disso, algumas relações entre parâmetros foram estabelecidas no sentido de tentar perceber melhor o comportamento apresentado para cada composição de betão estudada.

As Figuras 6.12 - 6.14 referem-se ao estudo dos provetes B-CV0-0,40. A Figura 6.12 apresenta os resultados obtidos para um mês de ensaio, enquanto as Figuras 6.13 e 6.14 apresentam resultados para os sete meses.

De acordo com a Figura 6.12, a carbonatação, mesmo limitada à superfície, altera o comportamento dos perfis de cloreto e do perfil de pH. No caso do pH, tanto o perfil FR2

quanto o perfil FC2 apresentam um comportamento estável, dentro dos valores esperados para um betão não carbonatado (~12,5). Contudo, no caso do perfil FC2, observa-se uma ligeira perturbação inicial, provavelmente, relacionada com a carbonatação na superfície destes provetes.

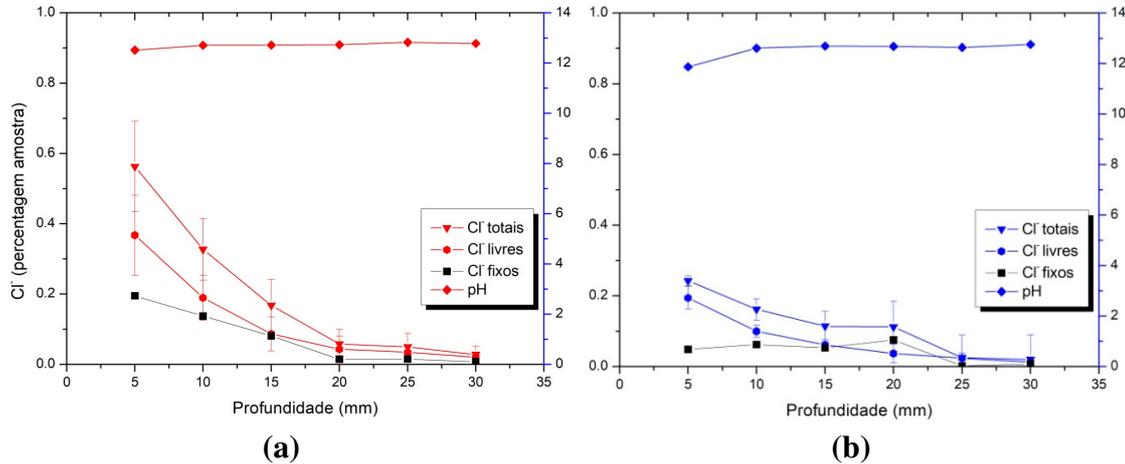


Figura 6.12 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,40 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

No que diz respeito aos perfis de cloretos, considerou-se importante determinar o perfil de cloretos fixos a fim de possibilitar uma discussão mais completa. Assim, os valores obtidos para os cloretos fixos apresentados na Figura 6.13, e em situações semelhantes ao longo do trabalho, foram calculados a partir da Equação 6.1.

$$C_t = C_l + C_f \quad (6.1)$$

onde:

C_t - cloretos totais;

C_l - cloretos livres;

C_f - cloretos fixos.

Observando os perfis apresentados na Figura 6.13 (totais, livres e fixos), pode-se dizer que há uma redução no teor de iões cloreto para os provetes FC2, quando comparados aos provetes FR2. Deste modo, é possível afirmar que, sob as condições estudadas, para

o período de um mês de ensaio, a carbonatação age de maneira a reduzir a penetração de cloretos.

Ao analisar a influência exercida pela carbonatação na combinação de cloretos, observa-se uma redução na capacidade de combinação de cloretos para os provetes submetidos à carbonatação, FC2, quando comparados aos provetes de referência, FR2. Esta redução reflete-se num perfil de cloretos fixos quase constante (e diferente dos perfis C_t e C_l) ao longo da profundidade dos provetes FC2, em contraste com os perfis FR2 que exibem um desenvolvimento semelhante entre si e, aproximadamente, proporcional ao longo de toda a profundidade estudada.

É importante lembrar que a carbonatação, além do efeito químico relacionado com a combinação de cloretos, exerce um efeito físico sobre a matriz cimentícia, que resulta na redução dos poros desta matriz. Com base na análise conjunta dos resultados apresentados acima, especula-se que esta redução dos poros, provocada pela carbonatação (mesmo restrita à superfície dos provetes), tenha exercido um efeito predominante, sob as condições estudadas, resultando na redução da penetração de cloretos para os provetes FC2.

A Figura 6.13 apresenta os perfis de cloretos e o perfil de pH para os provetes FC2 e FR2 submetidos a sete meses de ensaio.

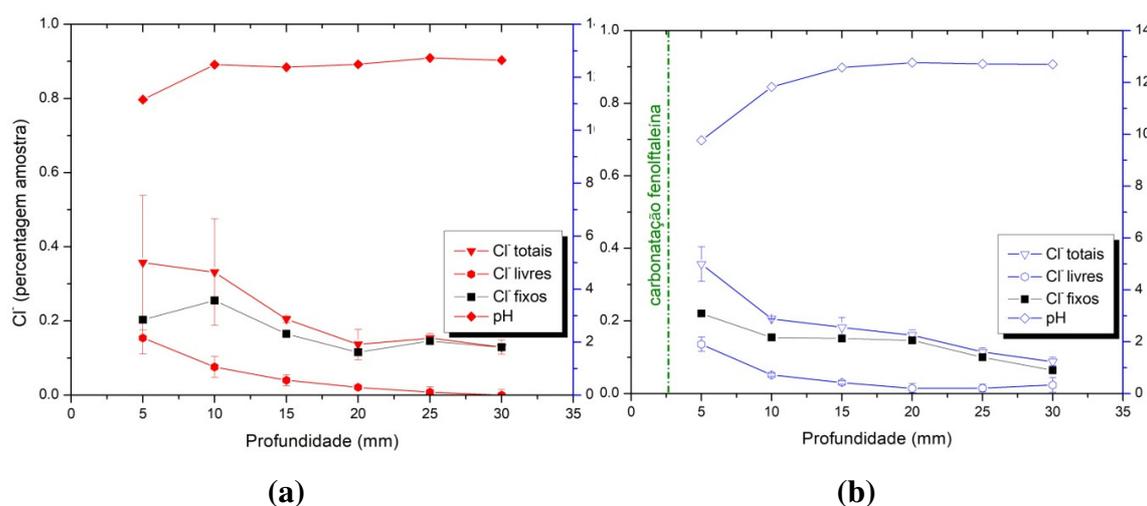


Figura 6.13 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,40 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

No caso dos perfis de pH, a Figura 6.13 mostra comportamentos distintos para os provetes FC2 e FR2. O perfil FR2 apresenta um comportamento estável, dentro dos valores esperados para um betão não carbonatado. Já o perfil FC2 mostra uma tendência de redução, para valores próximos de 10 no ponto mais superficial analisado, nos 15 mm iniciais do provete.

No caso dos perfis de cloretos, mesmo com um aumento considerável no período de ensaio, a tendência para redução no teor de iões cloreto para os provetes FC2, quando comparados aos provetes FR2, mantém-se, Figura 6.13. Pode-se dizer, então, que, também para o período de sete meses de ensaio, a carbonatação age de maneira a reduzir a penetração de cloretos. Esta redução ocorre de forma mais discreta quando comparada a redução ocorrida para um mês de ensaio.

Neste caso, a carbonatação parece não exercer influência significativa sobre a combinação dos cloretos nos provetes FC2 quando comparados aos provetes FR2. Com base na análise conjunta dos resultados apresentados, especula-se que a redução dos poros, provocada pela carbonatação, assim como para os ensaios com um mês de duração, exerça um efeito predominante nesta sinergia entre carbonatação e penetração de cloretos, que conduz à redução do transporte destes iões para o interior dos provetes. A fim de consolidar esta hipótese, optou-se por verificar a existência e o grau desta redução nos poros, através do cruzamento entre os resultados da PIM obtidos para os provetes FC2 e FR2, Figura 6.14.

Pretendia-se, inicialmente, comparar os resultados obtidos para a superfície dos provetes. Tal não foi possível uma vez que os dados obtidos para a superfície do provete FR2 se revelaram inconsistentes. No entanto, tendo em conta que as amostras foram retiradas da região compreendida entre os 5 e os 15 mm de profundidade, região onde o valor do pH já sofre alterações devido à carbonatação, foi possível realizar uma comparação coerente, Figura 6.14. Os resultados obtidos apontam para um aumento considerável na região dos poros capilares médios e dos poros de gel, além de uma redução em toda região dos capilares grandes para os provetes FC2 quando comparados aos provetes FR2. Esta alteração no comportamento corrobora os valores dos coeficiente de absorção capilar obtidos para os provetes FC2, $0,016 \text{ kg/m}^2/(\text{min})^{1/2}$, e FR2, $0,058 \text{ kg/m}^2/(\text{min})^{1/2}$. Apesar da porosidade total apontar para uma ligeira redução na porosidade dos provetes FC2, 7,15%, quando comparada aos provetes FR2, 7,58% (Tabelas 5.9 e 5.11), a redistribuição

dos poros apresentada na Figura 6.23 justifica a redução da penetração de cloretos para os provetes FC2.

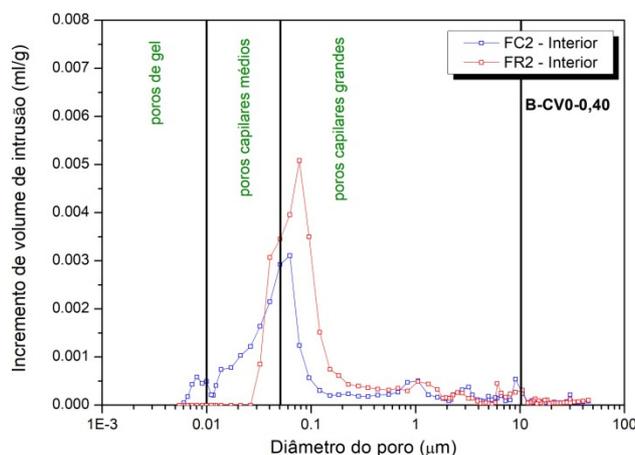


Figura 6.14 - FR2 e FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para a zona interior, não carbonatada (e equivalente) dos provetes B-CV0-0,40, após sete meses de ensaio.

As Figuras 6.15 - 6.17 referem-se ao estudo dos provetes B-CV0-0,50. A Figura 6.15 apresenta os resultados obtidos para um mês de ensaio, enquanto as Figuras 6.16 e 6.17 referem-se aos provetes ensaiados durante sete meses.

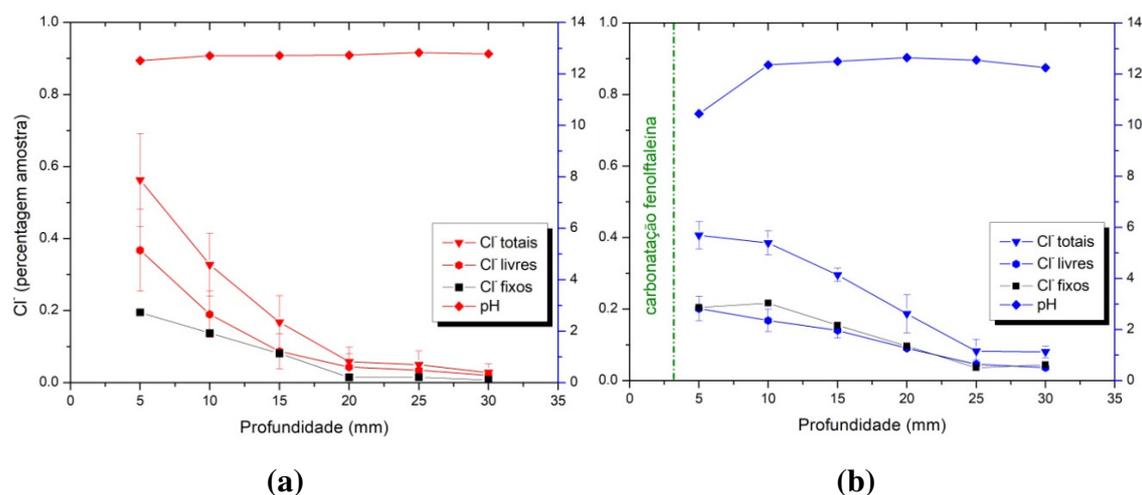


Figura 6.15 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,50 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

Os dados apresentados na Figura 6.15 apontam para uma alteração no comportamento dos perfis de cloreto e do perfil de pH relacionada com a carbonatação. No caso do pH, o perfil FR2 apresenta um comportamento estável, dentro dos valores esperados para um

betão não carbonatado. No caso do perfil FC2, observa-se uma redução no valor do pH na zona inicial do provete que faz com que o valor atingido seja próximo de 10.

No caso dos perfis de cloretos, observa-se uma redução no teor de iões cloreto para os provetes FC2, na região mais superficial dos provetes, quando comparados aos provetes FR2. Por outro lado, há um aumento no transporte de cloretos na região interior do betão. Com o aumento do período de ensaio, e conseqüente aumento na profundidade de carbonatação, o panorama altera-se, Figura 6.16.

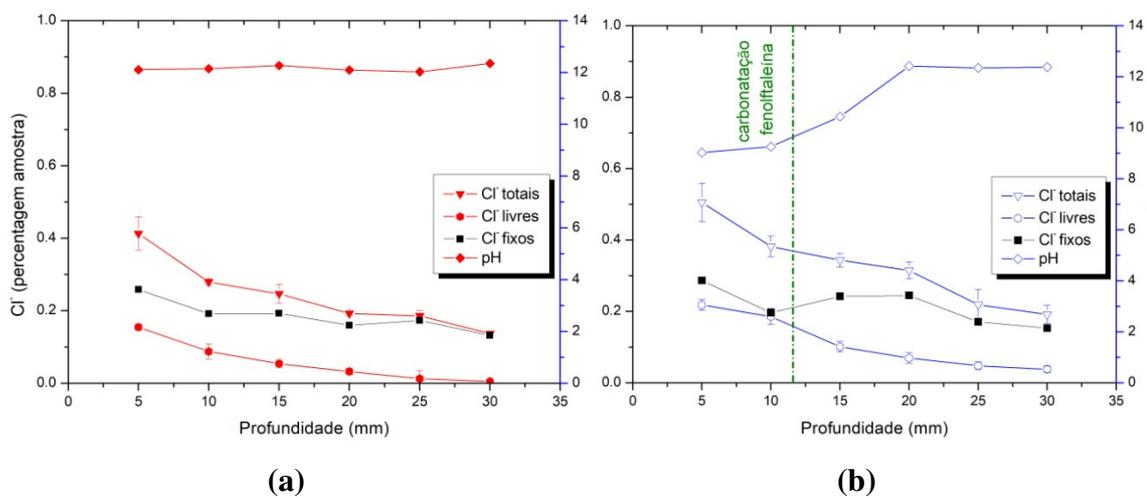


Figura 6.16 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,50 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

No que diz respeito aos perfis de pH, os provetes FR2 mostram um perfil completamente estável e com valores expectáveis para betões não carbonatados, enquanto os provetes FC2 apresentam uma desestabilização nos valores desde a superfície, com valores próximos aos 9, até 10 mm, decrescendo até aos 20 mm de profundidade, até atingir um valor constante próximo dos provetes não carbonatados (~12,5).

Sobre os perfis de cloretos, observa-se um aumento no teor de cloretos em FC2, ao longo de toda a profundidade, quando comparados aos perfis aos perfis de referência, FR2. O coeficiente de difusão, D , foi calculado através da Equação 2.3 (apesar desta não considerar os efeitos da carbonatação), utilizando os perfis de cloretos apresentados na Figura 6.16, resultando em valores de $43,43 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ para os provetes FR2 e $40,09 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ para os provetes FC2. Apesar dos valores de D não apresentarem diferenças significativas, pode-se afirmar, com base no comportamento dos perfis de cloretos

apresentados na Figura 6.16, que a carbonatação altera a penetração de cloretos de maneira a aumentá-la em toda profundidade estudada, diferente do sucedido nos ensaios com duração de um mês (Figura 6.15).

O aumento na quantidade de cloretos livres, resultado da redução na capacidade de combinação de cloretos verificada para os provetes FC2 (FC2 tem mais C_f do que FR2 porém, as duas situações possuem uma quantidade muito semelhante de C_f), é a causa mais provável para o aumento na penetração de cloretos verificado na Figura 6.16. Contudo, uma vez que a carbonatação também exerce influência sobre o tamanho dos poros da matriz, é importante investigar a rede porosa dos provetes em causa. A Figura 6.17 apresenta os resultados da PIM para a zona carbonatada do provete FC2 e a região equivalente do provete FR2.

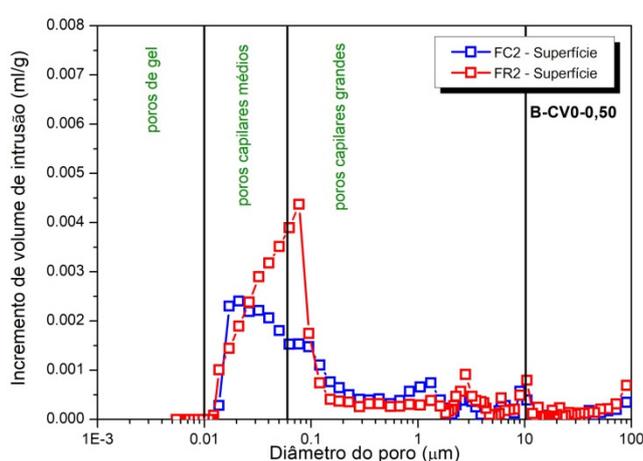


Figura 6.17 - FR2 e FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para a zona carbonatada (e equivalente) dos provetes B-CV0-0,50, após sete meses de ensaio.

Analisando a superfície dos provetes, Figura 6.30, observa-se uma redução acentuada entre a região dos poros capilares médios e a região final dos capilares grandes dos provetes FC2 quando comparados aos provetes FR2. Além disso, na região dos capilares grandes compreendida entre 0,15 e 2,00 μm , há um aumento muito subtil nos poros dos provetes FC2 quando comparados com os FR2. No entanto, de maneira geral, o que se verifica é uma redução na porosidade total dos provetes FC2, 8,15% (Tabela 5.9), quando comparados à situação de referência, 9,92% (Tabela 5.11). Esta redução, avaliada individualmente, seria suficiente para resultar na redução da penetração dos agentes agressores. Contudo, no caso dos íões cloretos, há um processo químico associado (a

combinação de cloretos) que, neste caso, parece exercer maior influência sobre o resultado final.

As Figuras 6.18 - 6.21 referem-se ao estudo dos provetes B-CV0-0,60. A Figura 6.18 apresenta os resultados obtidos para um mês de ensaio, enquanto as Figuras 6.19 - 6.21 apresentam resultados para o período de sete meses.

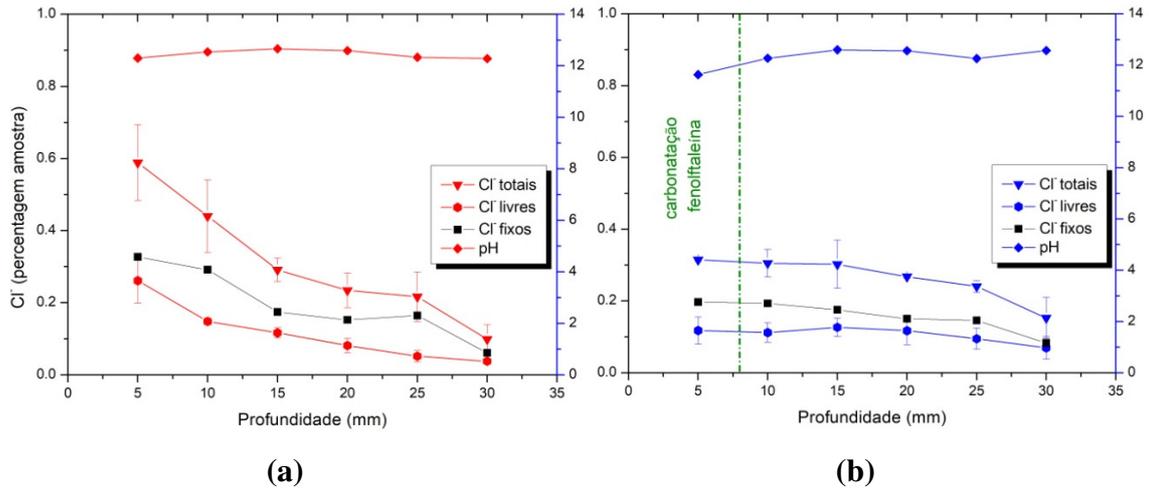


Figura 6.18 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,60 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

Analisando a Figura 6.18 pode-se dizer que, assim como para os provetes B-CV0-040 e B-CV0-0,50, a carbonatação altera o comportamento dos perfis de cloreto e do perfil de pH para os provetes B-CV0-0,60. No caso do pH é possível afirmar, mais uma vez, que o perfil FR2 apresenta um comportamento estável, dentro dos valores esperados para um betão não carbonatado (~12,5). Já o perfil FC2 difere do perfil FR2, essencialmente, por apresentar uma pequena redução do pH que acontece na zona inicial do perfil, coincidindo com a zona definida, com o auxílio da fenolftaleína, como zona carbonatada.

No caso dos perfis de cloretos, observa-se uma redução acentuada no teor de iões cloreto da região carbonatada dos provetes FC2, quando comparados à situação de referência, FR2. Contudo, a região interior não carbonatada destes provetes mantém valores elevados e relativamente estáveis, apresentando uma pequena redução no teor de cloretos apenas por volta dos 30 mm de profundidade. Assim, é possível afirmar que, neste caso, a carbonatação altera a penetração de cloretos de maneira a diminuí-la na região mais superficial. Com o aumento do período de ensaio, e consequente aumento na

profundidade de carbonatação, o aumento na penetração de cloretos para os provetes FC2 torna-se mais evidente ao longo de toda a profundidade (Figura 6.19).

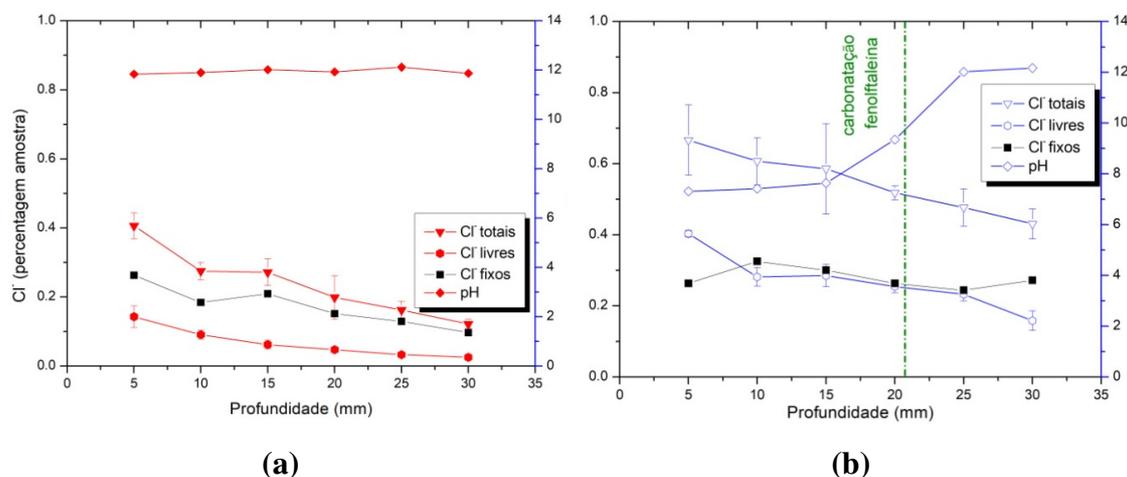


Figura 6.19 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV0-0,60 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

O aumento na quantidade de cloretos livres, resultado da redução na capacidade de combinação de cloretos verificada para os provetes FC2 (FC2 tem mais C_l do que FR2 porém, as duas situações possuem uma quantidade muito semelhante de C_f), é a causa mais provável para o aumento na penetração de cloretos verificado na Figura 6.19.

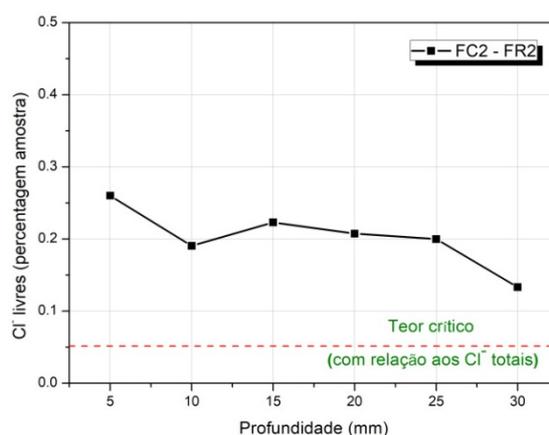


Figura 6.20 - B-CV0-0,60 - Perfil de aumento de cloretos livres resultante da subtração dos seguintes perfis: FC2 - FR2.

A subtração do perfil de cloretos livres FR2 do seu homólogo FC2, resulta em um perfil com valores tão elevados que supera, em muito, o valor do teor crítico de cloretos (com

relação à massa de betão) recomendado pelo CEB para betões armados (Figura 6.20) sendo que este valor, 0,05%, tem como referência os cloretos totais.

Os resultados e hipóteses apresentados até agora estiveram relacionados com análises e reações de origem química. Fisicamente, o cruzamento entre os resultados da PIM realizada na zona carbonatada dos provetes FC2 e na zona equivalente dos provetes FR2, Figura 6.21, aponta para uma redução nos poros capilares médios e um ligeiro aumento na zona dos capilares grandes provocados pela carbonatação. Contudo, há uma redução na porosidade total (Tabelas 5.9 e 5.11) verificada através do mesmo ensaio. Como comentado anteriormente, esta redução seria suficiente para resultar na redução da penetração dos agentes agressores. Contudo, no caso dos iões cloretos, existe um processo químico de combinação de cloretos que, também neste caso, exerce maior influência sobre o resultado final.

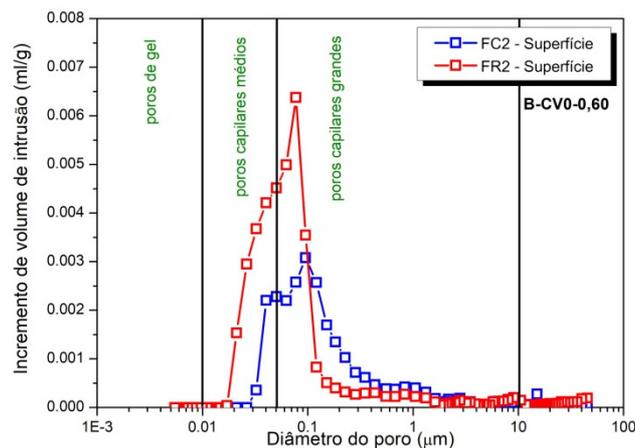


Figura 6.21 - FR2 e FC2 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro - Relação obtida para a zona carbonatada (e equivalente) dos provetes B-CV0-0,60, após sete meses de ensaio.

6.1.3. Análise geral

Os resultados apresentados nos itens acima comprovam, experimentalmente, que, sob as condições estudadas, a carbonatação influencia na penetração de cloretos em matrizes cimentícias. Contudo, a forma como este fenómeno ocorre, no contexto laboratorial, varia de acordo com a metodologia de ensaio empregada.

A utilização dos ciclos IS no estudo da ação combinada, por exemplo, conduz a resultados que indicam que a carbonatação dificulta a entrada de cloretos na matriz, independentemente do período de cura dos provetes e do período de ensaio. No entanto, para os provetes ensaiados com 90 dias de cura, observa-se que com o aumento do período de ensaio, e conseqüente aumento na profundidade de carbonatação, a penetração de cloretos na matriz começa a ser menos dificultada.

Sobre a utilização da combinação de ensaios no estudo da ação combinada dos cloretos e da carbonatação, pode-se dizer que, sob as condições estudadas, esta metodologia conduz a resultados que variam, primeiramente, com o ensaio acelerado de penetração de cloretos utilizado na combinação, e, no caso do ensaio de difusão de cloretos por imersão, varia, também, com a qualidade do betão e com o período total de ensaio.

No caso da combinação entre carbonatação acelerada e penetração de cloretos através de migração de cloretos, observa-se que o efeito da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos, sob as condições estudadas, ao contrário do verificado no ensaio cíclico IS, traduz-se num aumento deste coeficiente quando comparado com a situação de referência, independentemente da composição do betão ou do período estudado.

Já no caso da combinação entre carbonatação acelerada e penetração de cloretos através de difusão por imersão, dada a variabilidade dos resultados, os resultados principais estão complicados na Tabela 6.2, tendo em conta a relação a/l das composições estudadas e o período total de ensaio.

Tabela 6.2 - Efeito da carbonatação na penetração de Cl^- em provetes de betão estudados através da combinação de ensaios: carbonatação acelerada e difusão de Cl^- por imersão.

a/l	Um mês de carbonatação		Sete meses de carbonatação	
	Carbonatação (mm)	Efeito da carbonatação na penetração de Cl^-	Carbonatação (mm)	Efeito da carbonatação na penetração de Cl^-
0,40	Superficial	Redução	2,53	Redução
0,50	3,16	Redução (zona carbonatada)	12,31	Aumento
0,60	7,67	Redução (zona carbonatada)	21,79	Aumento

A compilação de dados apresentada na Tabela 6.2 faz perceber que, apenas a partir de uma certa profundidade, a carbonatação começa a agir de maneira a aumentar a penetração de cloretos na matriz estudada. Para o caso estudado, a "profundidade crítica" anda próxima dos 7,67 mm de profundidade de carbonatação.

Conforme discutido no Capítulo 2, a carbonatação causa dois efeitos principais no betão. Primeiro, um efeito físico de redução da porosidade proporcionada através da redistribuição dos poros e que, por si só, tende a diminuir a penetração de agentes agressores. E, segundo, um efeito químico, relacionado com a redução do pH, que, em determinadas situações, torna livres os iões cloreto previamente combinados e, em outras, dado o ambiente adverso, dificulta a combinação destes cloretos para formação, principalmente, do sal de Friedel. Este efeito químico tende a proporcionar o aumento na penetração de cloretos uma vez que resulta em mais cloretos livres disponíveis na matriz.

Dados os efeitos físico e químico, proporcionados pela carbonatação na matriz de cimento, pode-se dizer que, em ambiente contaminado com cloretos e sujeito à carbonatação, haverá uma "disputa" entre estes dois efeitos cujo resultado ditará o comportamento da penetração de cloretos nesta matriz. Pode-se dizer, então, que, sob as condições estudadas, a redução da porosidade do betão, provocada pela carbonatação, é a principal responsável pela redução na penetração de cloretos nos provetes cuja profundidade de carbonatação é inferior a 8,00 mm de profundidade. Para os provetes cuja profundidade de carbonatação está acima deste valor, pode-se dizer que o aumento na quantidade de cloretos livres disponíveis, provocado pela carbonatação, é o principal responsável pelo aumento na penetração de cloretos nos provetes de betão estudados.

Apesar da dificuldade em comparar metodologias que envolvem ensaios e condições de ensaios diferentes, é possível afirmar que os resultados obtidos para os ciclos IS corroboram a afirmação acima uma vez que, para todos os casos estudados, a profundidade de carbonatação alcançada não foi superior a 4,90 mm, e os perfis de cloretos obtidos apontam para uma redução na penetração de cloretos para os provetes em argamassa submetidos à ação combinada, quando comparados à situação de referência. Além disso, observa-se uma mudança no comportamento do perfil com o aumento da profundidade de carbonatação. Quando a carbonatação passa de 3,60 mm para 4,80 mm, a redução na penetração de cloretos passa a ser menos significativa, apesar de continuar a existir.

Já os dados obtidos com a combinação dos ensaios de carbonatação acelerada e penetração de cloretos através do ensaio de migração de cloretos, contrariam hipótese apresentada uma vez que, independentemente da profundidade de carbonatação atingida, os resultados apresentados apontam para um aumento no coeficiente de difusão de cloretos. Contudo, é importante referir que a configuração do ensaio de migração de cloretos possui estímulos externos, nomeadamente a utilização de corrente elétrica, que pode influenciar em todo o mecanismo de penetração de maneira diferente do que acontece nos ensaios cíclicos de IS e nos ensaios de imersão. Portanto, considerações que envolvam este tipo de ensaio, no contexto da ação combinada, devem ser tomadas com bastante cautela.

6.2. INFLUÊNCIA DA AÇÃO COMBINADA NA PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS COM CINZAS VOLANTES

6.2.1. Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando ciclos de imersão e secagem

Perfis de cloretos

O efeito da carbonatação na penetração de cloretos em argamassas com CV submetidas aos ciclos IS é aqui avaliado através da Figura 6.22. Esta figura reúne os perfis de cloretos totais para argamassas com CV submetidas aos ciclos combinados, Ciclo A (Cl/CO₂), e de referência, Ciclo C (Cl/O₂), para diferentes períodos de ensaio, dois e seis meses.

A profundidade média de carbonatação alcançada para os provetes do Ciclo A, determinada com o auxílio da fenolftaleína, está indicada na figura a fim de facilitar a análise dos resultados.

Ao observar os perfis de cloretos apresentados na Figura 6.22, pode-se dizer que, sob as condições estudadas, a carbonatação parece facilitar a penetração de cloretos nas argamassas com CV, independentemente do período de ensaio. Contudo, este aumento no teor de cloretos provocado pela ação combinada é mais evidente para o período de ensaio mais prolongado. Neste sentido, apesar de utilizarem metodologias diferentes,

estudos anteriores afirmam que a carbonatação aumenta a penetração de cloretos em materiais cimentícios com adições pozolânicas (Montemor, et al., 2002; Chindaprasirt, et al., 2008; Holthuizen, 2016). De forma mais próxima, fazendo uso de uma metodologia semelhante à que foi utilizada nesta fase da pesquisa (ver Tabela 2.3), (Ye, et al., 2016) estudaram a ação combinada em provetes de betão com elevado teor de CV, 65%, e também chegaram a resultados semelhantes.

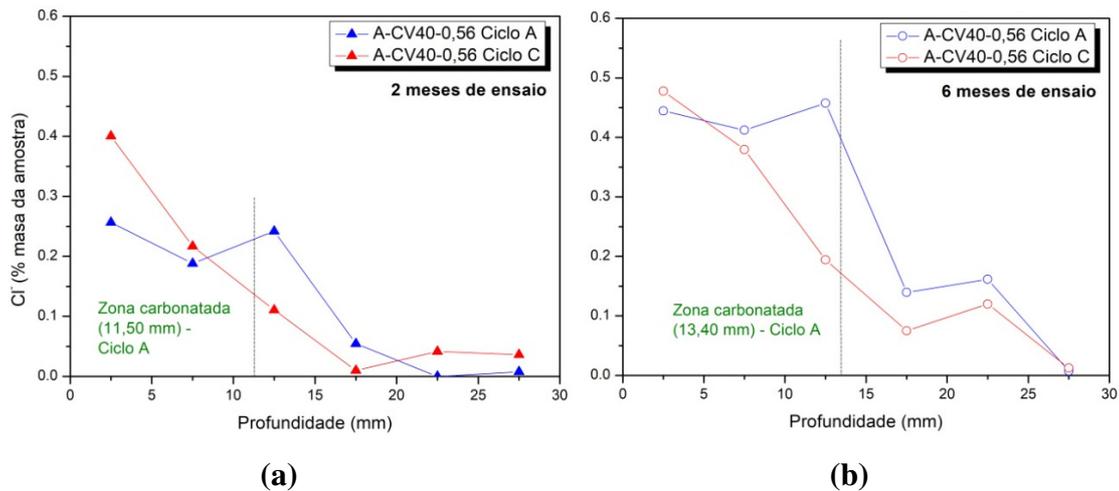


Figura 6.22 - A-CV40-0,56 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes em argamassa submetidos aos ciclos A (Cl⁻ /CO₂) e C (Cl⁻ /CO₂): a - dois meses de ensaio e b - seis meses de ensaio.

Analisando mais ao pormenor o comportamento dos perfis de cloretos apresentados na Figura 6.22, alguns pontos chamam a atenção:

1. Há uma redução na concentração superficial de cloretos para os provetes submetidos ao Ciclo A quando comparados aos submetidos ao Ciclo C. Esta redução é mais pronunciada para o menor período de ensaio;
2. Nos provetes submetidos ao Ciclo A, a zona carbonatada possui um comportamento algo estável no que diz respeito aos teores de cloretos naquela região. Além disso, junto ao limite entre a zona carbonatada e a não carbonatada, o teor de cloretos dos provetes submetidos ao Ciclo A é superior ao dos provetes submetidos ao Ciclo C;
3. Para os provetes do Ciclo A, após a zona carbonatada há uma redução brusca no teor de cloretos. Apesar disso, na região interior não carbonatada, o perfil de

cloretos apresentado para o Ciclo A possui valores sempre superiores aos apresentados para o Ciclo C.

O coeficiente de difusão aparente e a concentração superficial de cloretos foram calculados através da Equação 2.3, utilizando os perfis de cloreto apresentados na Figura 6.22 (Tabela 6.3). Vale lembrar que a Equação 2.3 não tem em conta os efeitos da carbonatação para os provetes submetidos ao Ciclo A. Apesar disso, os valores de D_{ap} apresentados na Tabela 6.3 confirmam o aumento da penetração de cloretos para as argamassas com CV submetidas à ação combinada, sendo este aumento mais evidente para o maior período de ensaio.

Tabela 6.3 - Concentração superficial de cloretos e coeficiente de difusão aparente para as argamassas com CV estudadas.

Ciclo	Nome	Período de cura (dias)	Período total de ensaio (meses)	C_s (% massa da amostra)	D_{ap} ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)	R^2
A	A-CV40-0,56	90	2	0,44	0,1530	0,9113
(Cl/CO ₂)		90	6	0,58	0,8295	0,9948
C		90	2	0,59	0,1404	0,8990
(Cl/O ₂)		90	6	0,67	0,5357	0,9761

Em estudos que abordaram a influência da carbonatação sobre a estrutura dos poros de materiais cimentícios, (Ngala & Page, 1997) já haviam observado que, após a carbonatação, há uma redução na porosidade total das pastas de cimento com CV, porém há, também, um aumento muito significativo na proporção de poros capilares grandes para estas pastas. Dada a importância dos poros capilares no contexto do ensaio IS, especula-se que este aumento nos capilares grandes, que são os primeiros a serem preenchidos durante o processo de absorção (Coutinho, 1998), seja um dos responsáveis pelo aumento da penetração de iões cloretos nas argamassas com CV submetidas à ação combinada, Ciclo A. Além disso, é provável que a carbonatação tenha proporcionado a libertação de cloretos previamente fixados à matriz e, desta forma, tenha contribuído para o aumento da penetração de cloretos. Esta hipótese não pode ser investigada uma vez que, nesta fase da pesquisa, o perfil de cloretos livres não foi determinado.

Ainda em análise à Figura 6.22, é possível observar, também, que, apesar da profundidade de carbonatação nas argamassas com CV ser bastante superior à das argamassas sem CV,

o seu aumento entre o período de dois até seis meses de ensaio continua a ser pouco expressivo, apenas 2,30 mm. Assim, pode-se dizer que há um rápido avanço da carbonatação nos primeiros meses de ensaio seguido por um abrandamento considerável que poderá estar relacionado com o crescimento no valor de cloretos e tudo que esta informação traz consigo: bloqueio físico dos poros e caráter higroscópico do sal. Estas questões serão melhor discutidas no item a seguir.

Além de conhecer o impacto da ação combinada nas argamassas com CV é importante também perceber como estas argamassas se comportam quando comparadas às argamassas sem CV face à mesma situação, ou seja, ação simultânea da carbonatação e dos íons cloreto através do ensaio IS. Para tal, a Figura 6.23 reúne os perfis de cloretos para argamassas com e sem CV submetidas ao Ciclo A, ação combinada, além de indicar a profundidade de carbonatação alcançada para cada situação.

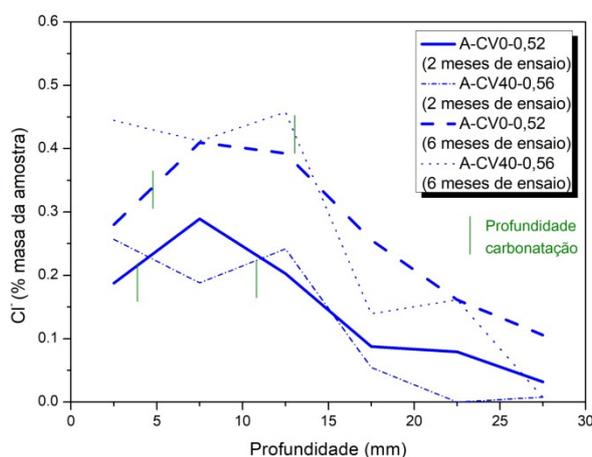


Figura 6.23 - Perfis de cloretos totais para as argamassas submetidas à ação combinada, Ciclo A, após dois e seis de ensaio.

Antes de mais, a Figura 6.23 chama a atenção pelo facto da região carbonatada dos provetes A-CV40-0,56 apresentar teores de cloretos com valores muito semelhantes aos dos provetes A-CV0-0,52 na região equivalente. Este facto pode colocar em causa a eficiência das CV face à penetração dos íons cloretos quando as estruturas de betão encontram-se inseridas em ambientes sujeitos, além dos íons cloretos, à carbonatação. (Montemor, et al., 2002) também chama a atenção para este facto, após a conclusão do estudo desenvolvido com o auxílio de uma câmara que permitiu a aspersão de NaCl e CO₂ de forma simultânea.

Já a região não carbonatada dos provetes A-CV40-0,56 apresenta, no geral, teores de cloretos inferiores aos dos provetes A-CV0-0,52 na região equivalente, facto que comprova a já conhecida eficiência das CV no que diz respeito à redução da penetração de iões cloreto em ambientes onde o CO_2 não exerce uma presença significativa.

Ensaio de absorção de água por capilaridade

Mais uma vez, recorre-se ao cruzamento dos resultados obtidos na PIM, após os provetes terem sido submetidos aos Ciclos A e C, para investigar um das hipóteses relacionadas com o aumento da penetração de cloretos em argamassas com CV submetidas à ação combinada: o aumento dos poros capilares grandes na matriz carbonatada, Figura 6.24.

A análise da Figura 6.24 aponta para uma redução acentuada na quantidade de poros capilares médios e um aumento na quantidade de poros capilares grandes e poros de gel em todos os provetes submetidos à ação combinada, Ciclo A, com relação aos provetes de referência, Ciclo C (ver Tabela 5.6).

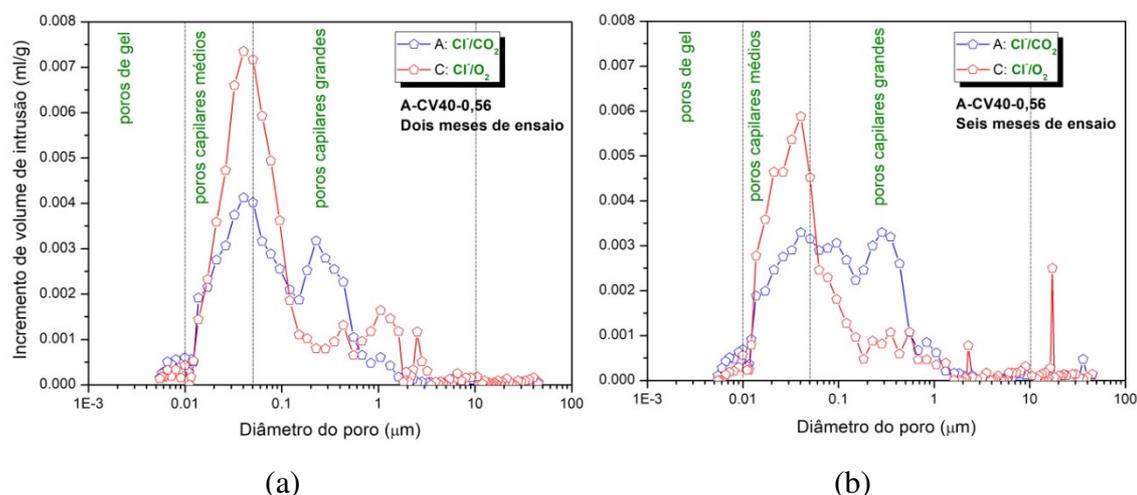


Figura 6.24 - Incremento de volume de intrusão versus diâmetro do poro para os provetes A-CV40-0,56, após submetidos aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio: a - dois meses e b - seis meses.

A fim de tornar estas diferenças ainda mais claras graficamente, optou-se por apresentar o resultado da diferença entre o incremento de volume de intrusão obtido para os provetes carbonatados, Ciclo A, e os não carbonatados, Ciclo C, através da Figura 6.25.

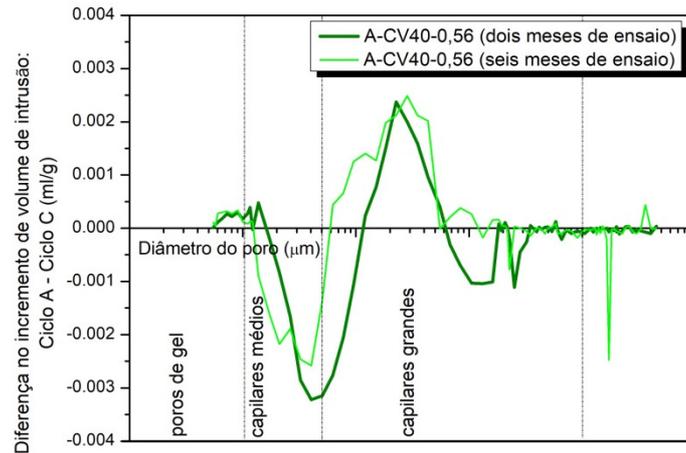


Figura 6.25 - Diferença no incremento de volume de intrusão obtida para os provetes A-CV40-0,56, após submetidas aos Ciclos A e C, em diferentes períodos de ensaio.

A análise da Figura 6.25 torna evidente o aumento ocorrido na região dos poros capilares grandes sendo que, para o maior período de ensaio este comportamento é mais evidente. Para os provetes A-CV40-0,56 (dois meses de ensaio), esta diferença entre o incremento de volume de intrusão obtido para os provetes carbonatados e os não carbonatados é positiva na região dos poros de gel e na região dos capilares grandes compreendida entre 0,10 e 0,60 μm . Para os provetes A-CV40-0,56 (seis meses de ensaio), também se observa uma diferença positiva na região dos poros de gel e, de forma predominante, na região dos capilares grandes.

Os resultados obtidos para o ensaio de absorção capilar de água também suportam a hipótese de que o aumento dos poros capilares grandes na matriz carbonatada tenha sido um dos responsáveis pelo aumento da penetração de cloretos nas argamassas com CV submetidas à ação combinada. Os coeficientes de absorção capilar apresentados na Tabela 5.3, para as argamassas com CV, apresentam valores mais altos para as amostras sob ação combinada, o que indicia um aumento na fração dos poros capilares grandes.

6.2.2. Estudos desenvolvidos em betões utilizando combinação de ensaios

Carbonatação seguida por migração de cloretos: FC1 e FR1

O efeito da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos em betões com CV submetidos à combinação é aqui avaliado através da Figura 6.26. Esta figura reúne os

valores de coeficiente de difusão alcançados para betões submetidos à ação combinada, FC1, e de referência, FR1. Os valores foram determinados para diferentes composições e diferentes períodos de ensaio. Neste caso específico, o coeficiente de difusão também foi determinado para o período de três meses.

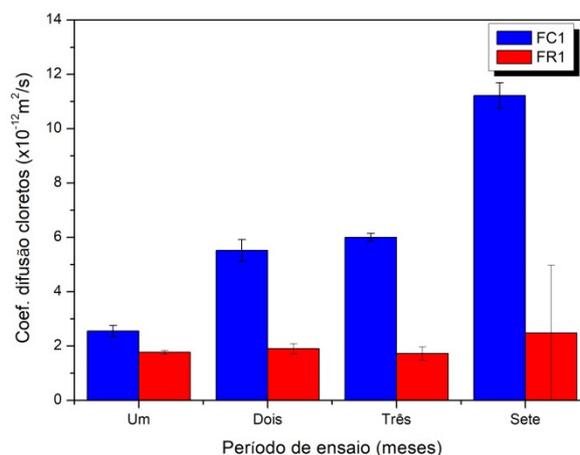


Figura 6.26 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos para provetes B-CV40-0,50, submetidos à ação combinada e à situação de referência, após diferentes períodos de ensaio.

Analisando os dados da Figura 6.26, é possível verificar que o efeito da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos em betões com CV, sob as condições estudadas, traduz-se num aumento expressivo deste coeficiente, quando comparado com a situação de referência. Este aumento é bastante elevado desde o primeiro mês, chegando ao valor de 44%, e aumenta, gradualmente, até atingir o valor de 352% no sétimo mês.

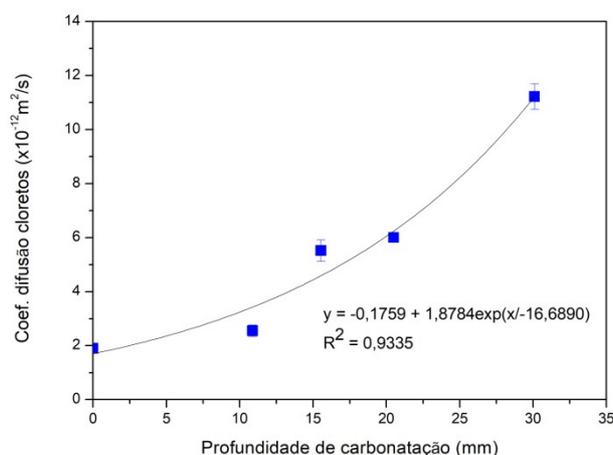


Figura 6.27 - FC1 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e profundidade de carbonatação para betões B-CV40-0,50.

A Figura 6.27 mostra a relação entre coeficiente de difusão e profundidade de carbonatação para betões com CV, sob as condições estudadas e, nela se evidencia o facto de o coeficiente de difusão de cloretos se relacionar com a profundidade de carbonatação, de maneira crescente, através de uma equação exponencial, $R^2=0,93$, ou seja, o aumento na profundidade de carbonatação conduz a um elevado aumento no coeficiente de difusão.

Este aumento no coeficiente de difusão pode estar relacionado com dois pontos principais: o aumento dos poros capilares grandes, causado pela carbonatação (Ngala & Page, 1997), que, neste caso, proporciona uma espécie de "caminho privilegiado" para a penetração dos cloretos; e com o fato do betão carbonatado ter a sua capacidade de ligação de cloretos reduzida, o que significa que existem mais cloretos livres disponíveis para penetrar na matriz.

Investigando mais a fundo a primeira hipótese colocada no parágrafo anterior, observa-se que os resultados obtidos para o ensaio de absorção capilar de água corroboram a ideia de que o aumento dos poros capilares grandes na matriz carbonatada tenha sido um dos responsáveis pelo aumento da penetração de cloretos nos betões submetidos à ação combinada. A Figura 6.28 apresenta o cruzamento dos resultados obtidos no ensaio de absorção capilar, após sete meses de ensaio, para os provetes A-CV40-0,56. Os coeficientes de absorção capilar apresentados na Figura 6.28 mostram um valor mais elevado para os provetes sob ação combinada, FC1, o que indicia um aumento na fração dos poros capilares grandes destes provetes quando comparados aos provetes de referência, FR1.

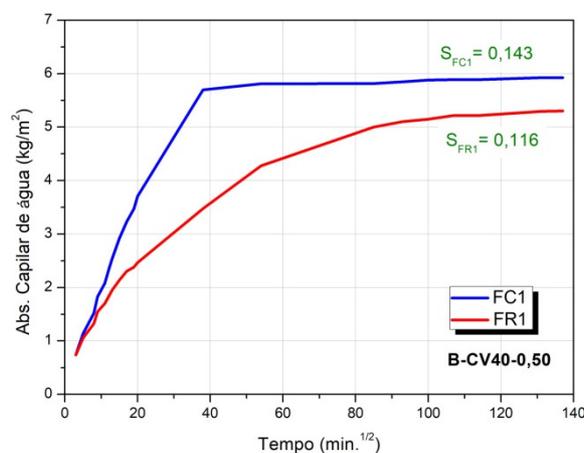


Figura 6.28 - FC1 e FR1 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para os provetes B-CV40-0,50 após sete meses de ensaio.



Figura 6.29 - Provete B-CV40-0,50 durante o ensaio de absorção capilar: A - FC1 (direita) e G - FR1 (esquerda).

Na Figura 6.28 também se percebe que os provetes submetidos à ação combinada atingiram mais rapidamente um patamar de estabilidade, por volta dos 40 min^{1/2}, o que indica que a rede de poros capilares se encontra saturada. A Figura 6.29 vai ao encontro desta afirmação, uma vez que é possível verificar uma espécie de "transpiração superficial" para as amostras submetidas à ação combinada (A), em detrimento às amostras de referência (G), que indica o início da saturação do provete.

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que o betão com CV carbonatado, sob as condições estudadas, pode funcionar como um "caminho privilegiado" para a penetração dos cloretos livres. Este caminho é visualizado na Figura 6.30 que mostra a determinação da profundidade de carbonatação (esquerda), X_{M1} , e da profundidade de penetração de íons cloreto (direita), X_{M2} . Nesta figura verifica-se que os cloretos atravessam completamente a frente carbonatada, X_{M1} , mas penetram apenas alguns milímetros após esta mesma frente.

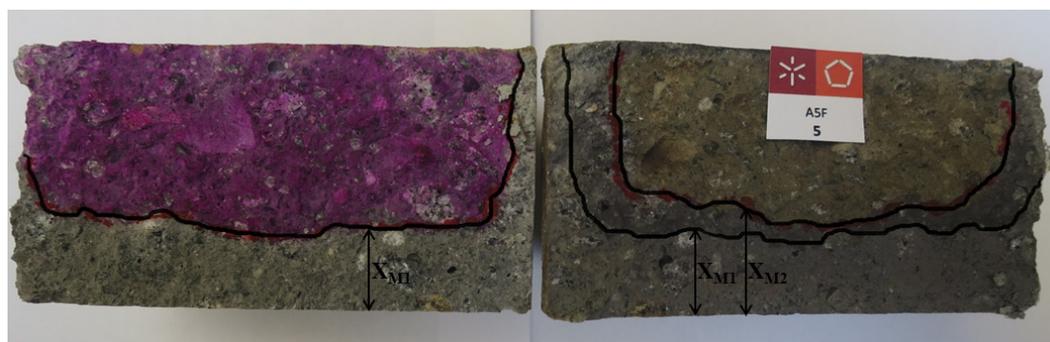


Figura 6.30 - Provete B-CV40-0,50 após a combinação de ensaios FC1: X_{M1} - profundidade de carbonatação e X_{M2} : profundidade de penetração de cloretos.

A Figura 6.30 corrobora e amplia a hipótese do "caminho privilegiado" proporcionado pelo betão carbonatado, uma vez que qualquer agente agressor que seja possível de difundir através da água penetrará mais facilmente no betão com CV carbonatado do que no betão com CV de referência.

FC1 - Comparação entre os resultados obtidos para os provetes B-CV40-0,50 e os provetes equivalentes sem CV

Além de conhecer o impacto da ação combinada nos betões com CV é importante, também, perceber como estes provetes se comportam quando comparados com os provetes sem CV face à situação semelhante, ou seja, ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto através da combinação dos ensaios de carbonatação acelerada e migração de cloretos.

Para tal, faz-se necessário definir um betão equivalente, ou seja, um betão, sem CV, que possua características semelhantes ao betão em causa, B-CV40-0,50. O betão B-CV0-0,50 foi pensado para este fim. A Tabela 6.4 resume as características destes dois betões.

Tabela 6.4 - Características semelhantes entre os betões B-CV40-0,50 e B-CV0-0,50.

Características		B-CV40-0,50	B-CV0-0,50
CV (%)		40,00	0,00
Dosagem de ligante (kg/m³)	Cimento	228,00	380,00
	CV	152,00	-
Relação a/l		0,50	0,50
Abaixamento (mm)		110,00	95,00
Resist. à compressão aos 365 dias (MPa)		51,59	53,45
Absorção de água por imersão (%)		9,99	10,75
Coef. de absorção capilar (kg/m²/min)		0,116	0,104

A maior diferença verificada entre os dois betões encontra-se nos valores obtidos para o coeficiente de absorção capilar de água. Mesmo assim, de acordo com a proposta de (Browne, 1991), os valores de ambos os betões encontram-se dentro da faixa de valores que os define como betões de qualidade média.

Apresentado o betão equivalente, B-CV0-0,50, resta comparar o desempenho dos betões com e sem CV face à ação combinada. Para tal, a Figura 6.31 reúne os coeficientes de

difusão de cloretos e as profundidades de carbonatação alcançados para estes dois tipos de betões.

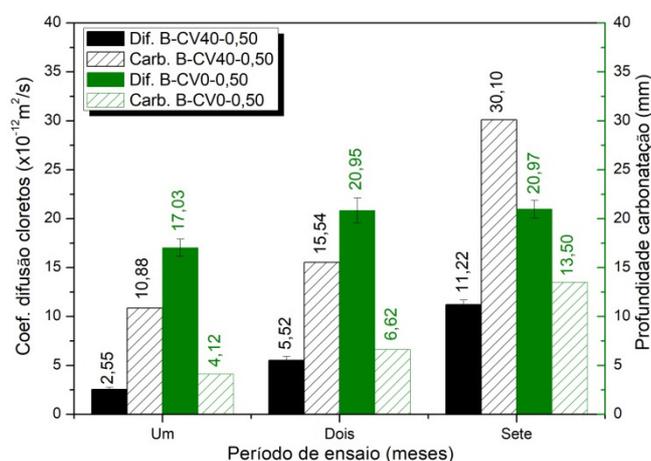


Figura 6.31 - FC1 - Coeficientes de difusão de cloretos e profundidades de carbonatação alcançados para os betões B-CV40-0,50 e B-CV0-0,50 nos diferentes períodos de ensaio.

De acordo com a Figura 6.31, para todos os períodos estudados, o valor de D para os betões com CV é sempre menor do que o valor de D para os betões sem CV, independentemente da profundidade de carbonatação atingida. Esta diferença entre os valores de D tende a diminuir com o tempo, passando de 85% no primeiro mês de ensaio para 53% no sétimo mês mas, apesar disso, mesmo ao sétimo mês, não deixa de ser uma diferença bastante significativa. Assim, no contexto estudado, este resultado corrobora a eficiência das CV, face à penetração dos íons cloretos, mesmo quando as estruturas de betão se encontram inseridas em ambientes sujeitos, além dos íons cloretos, à carbonatação.

Apesar disso, vale ressaltar que, no sétimo mês de ensaio, a frente de carbonatação para os provetes B-CV40-0,50 se encontra muito próxima dos 30 mm de profundidade. Tendo em conta os recobrimentos mínimos preconizados pela (E464, 2007), isto quer dizer que, a frente de carbonatação se encontra próxima da armadura do betão. Se se considerar o betão carbonatado como um "caminho privilegiado" para a penetração dos cloretos, mesmo que a velocidade da penetração de cloretos do betão B-CV40-0,50 seja muito inferior à do betão B-CV0-0,50, é preciso estar atento a esta situação.

Além disso, especula-se se com o avanço do período de ensaio esta tendência para diminuição da diferença entre os valores de D para os betões com CV e D para os betões sem CV continuará a ser significativa.

Carbonatação seguida por difusão de cloretos por imersão: FC2 e FR2

As Figuras 6.32 - 6.34 apresentam o estudo dos provetes B-CV40-0,50. A Figura 6.32 apresenta os resultados obtidos para um mês de ensaio, enquanto as Figuras 6.33 e 6.34 apresentam resultados para os sete meses. Os dados apresentados na Figura 6.32 apontam para uma alteração no comportamento dos perfis de cloreto e do perfil de pH relacionada com a carbonatação. No caso do pH, o perfil FR2 apresenta um comportamento geral estável, sendo visível apenas uma perturbação por volta dos 15 mm que, muito provavelmente, estará associada a desvios ocorridos durante a determinação experimental. No caso do perfil FC2, observa-se uma redução contínua no valor do pH que tem início nos 20 mm de profundidade e permanece até a zona superficial, onde o valor atingido é próximo aos 9.

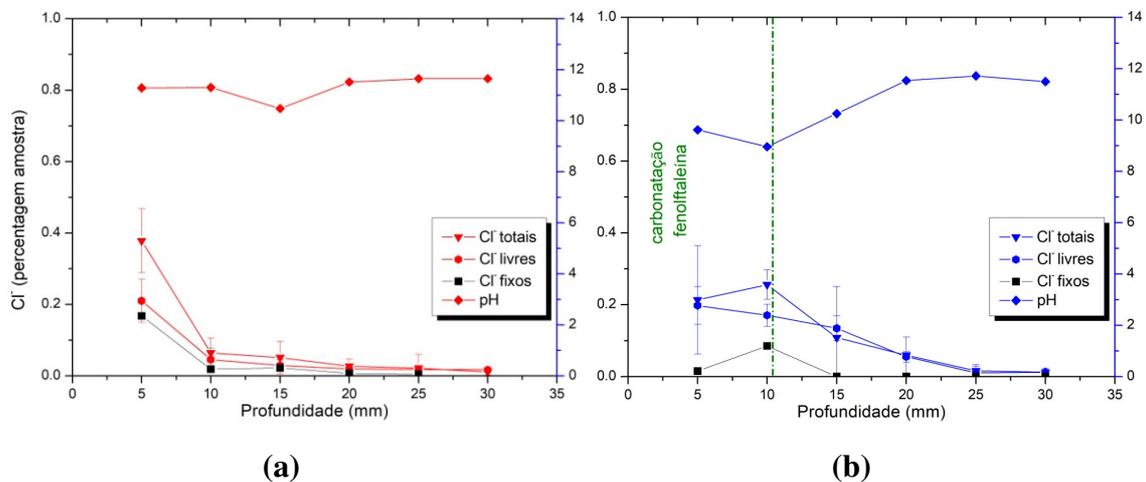


Figura 6.32 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV40-0,50 submetidos a um mês de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

No caso dos perfis de cloretos, observa-se uma redução na concentração superficial dos provetes FC2, quando comparados aos provetes FR2, seguida de um aumento significativo na penetração de cloretos que permanece até os 25 mm de profundidade. Assim, pode-se dizer que, para um mês de ensaio, a carbonatação age de maneira a aumentar a penetração de cloretos nos betões com CV. O aumento na quantidade de

cloretos livres, resultado da redução na capacidade de combinação de cloretos verificada para os provetes FC2, é a causa mais provável para o aumento na penetração de cloretos verificado na Figura 6.32. Neste caso, os cloretos fixos são inexistentes em quase todo o perfil (Figura 6.32 (b)).

Com o aumento do período de ensaio, e consequente aumento na profundidade de carbonatação, o aumento na penetração de cloretos para os provetes FC2 torna-se ainda mais evidente ao longo de toda a profundidade (Figura 6.33).

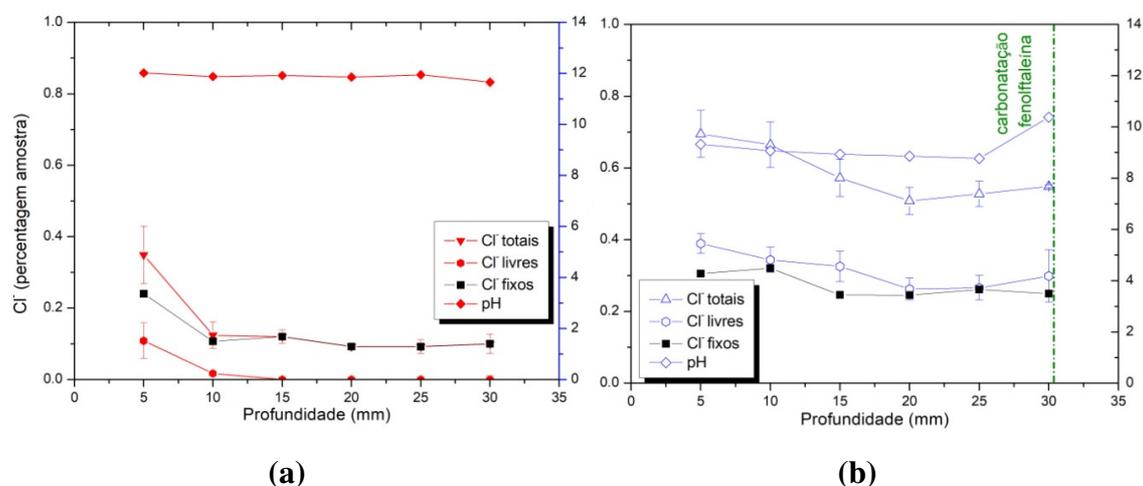


Figura 6.33 - Perfis de cloretos e perfil de pH obtidos para os provetes B-CV40-0,50 submetidos a sete meses de ensaio: a - FR2 e b - FC2.

No caso dos perfis de pH, os valores dos provetes FR2 permanecem estáveis quando comparados à situação de um mês de ensaio, contudo, apresentam valores ligeiramente superiores. Para os provetes FC2 há uma redução brusca nos valores de pH ao longo de toda região carbonatada que, neste caso, coincide com a profundidade estudada.

Sobre os perfis de cloretos, é flagrante o enorme aumento no teor de cloretos em FC2, ao longo de toda a profundidade, quando comparados aos perfis de referência, FR2. Neste caso, é demasiado claro que a carbonatação altera a penetração de cloretos de maneira a aumentá-la significativamente. Observa-se que, para FR2, os cloretos livres são quase inexistentes, sendo o perfil de cloretos totais e o perfil de cloretos fixos, praticamente, coincidentes. Já para os provetes FC2, o teor de cloretos livres é bastante elevado ao longo da profundidade estudada, sendo o seu perfil e o perfil de cloretos fixos muito próximos entre si. Assim como para um mês de ensaio, também aqui, o aumento na quantidade de cloretos livres, poderá ser a causa deste aumento tão significativo na penetração de

cloretos nos betões B-CV40-0,50 quando submetidos à ação combinada durante sete meses. Outra maneira de tornar o aumento dos cloretos livres mais evidente é através da Figura 6.34, que apresenta a subtração do perfil de cloretos livres FR2 do seu homólogo FC2.

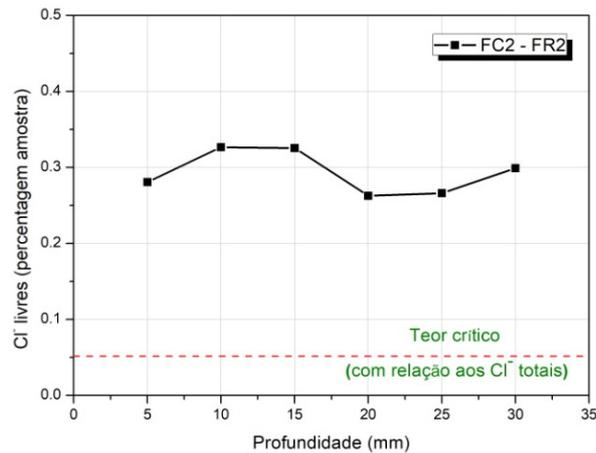


Figura 6.34 - B-CV40-0,50 - Perfil de aumento de cloretos livres resultante da subtração dos seguintes perfis: FC2 - FR2.

De acordo com a Figura 6.34, o resultado da subtração entre perfis de cloretos livres é um perfil com valores tão elevados que supera, em muito (mais do que no caso do B-CV0-0,60), o valor do teor crítico de cloretos (com relação à massa de betão) recomendado pelo CEB para betões armados sendo que este valor, 0,05%, tem como referência os cloretos totais.

FC2 - Comparação entre os resultados obtidos para os provetes B-CV40-0,50 e os provetes equivalentes sem CV

Considerando o betão equivalente como sendo o B-CV0-0,50, o desempenho dos betões com e sem CV face à ação combinada são comparados na Figura 6.35. Esta figura reúne os perfis de cloretos totais alcançados para a situação combinada, FC2, para o período de um, Figura 6.35 (a), e sete meses de carbonatação, Figura 6.35 (b).

De acordo com a Figura 6.35, para um curto período de carbonatação, as CV conseguem manter a sua eficiência face à penetração de cloretos. Contudo, ao avaliar os resultados obtidos para a combinação de ensaios com sete meses de carbonatação, observa-se um importante aumento no teor de cloretos dos provetes B-CV40-0,50, ao longo de toda a

profundidade estudada, quando se compara os seus valores com aqueles obtidos para os provetes B-CV0-0,50.

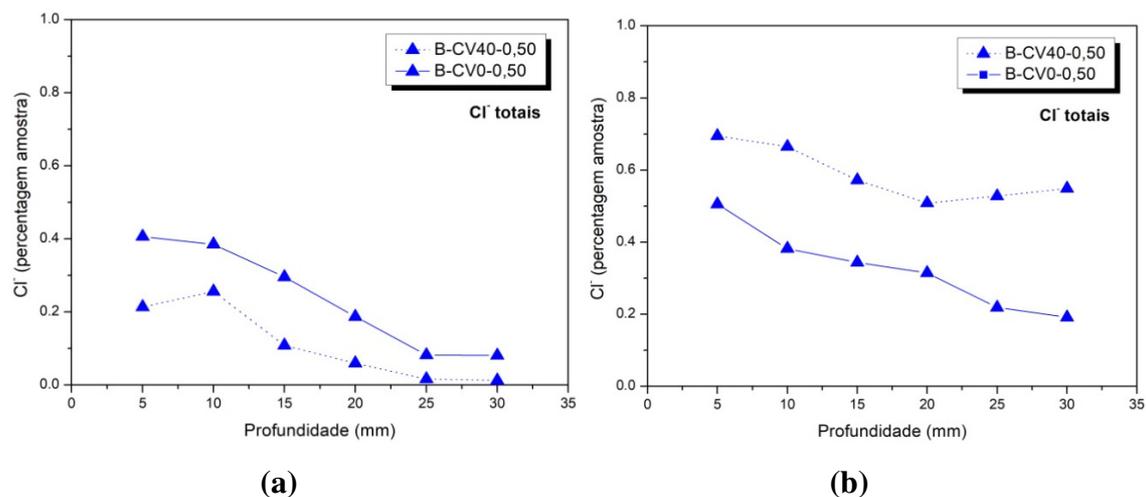


Figura 6.35 - FC2 - Perfis de cloretos totais obtidos para os provetes B-CV40-0,50 e B-CV0-0,50 para os diferentes períodos estudados: a - um mês e b - sete meses.

Ao contrário do que foi verificado no item anterior, os resultados aqui obtidos colocam em causa a eficiência das CV, face à penetração dos iões cloretos, quando as estruturas de betão encontram-se inseridas em ambientes sujeitos, além dos iões cloretos, à carbonatação. Para estes casos, a opção pela utilização de CV deve ser estudada de maneira individual e, além disso, tomada com bastante cautela.

6.2.3. Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando combinação de ensaios

Coefficientes de difusão de iões cloreto em regime não estacionário

Como verificado anteriormente, a carbonatação age no betão com CV de maneira a aumentar, de maneira expressiva, o coeficiente de difusão de cloretos para os provetes submetidos à combinação de ensaios, carbonatação acelerada seguida de difusão de cloretos por migração. No entanto, naquele caso, apenas a incorporação de 40% de CV, em substituição ao cimento, foi estudada.

No sentido de perceber como a matriz cimentícia com diferentes percentagens de CV se comporta face à ação combinada, a mesma metodologia de ensaio foi utilizada em

provetes de argamassas com diferentes incorporações de CV (0, 20, 40 e 60%). Neste caso específico, tratando-se de um estudo desenvolvido de forma complementar e, por isso, haver uma elevada restrição temporal, o coeficiente de difusão de cloretos foi determinado para períodos diferentes (e inferiores) dos utilizados no estudo com o betão, são eles: 15 dias, dois meses e três meses. O cruzamento entre os resultados de coeficiente de difusão de cloretos obtidos para os provetes submetidos à ação combinada e para os provetes de referência podem ser vistos na Figura 6.36.

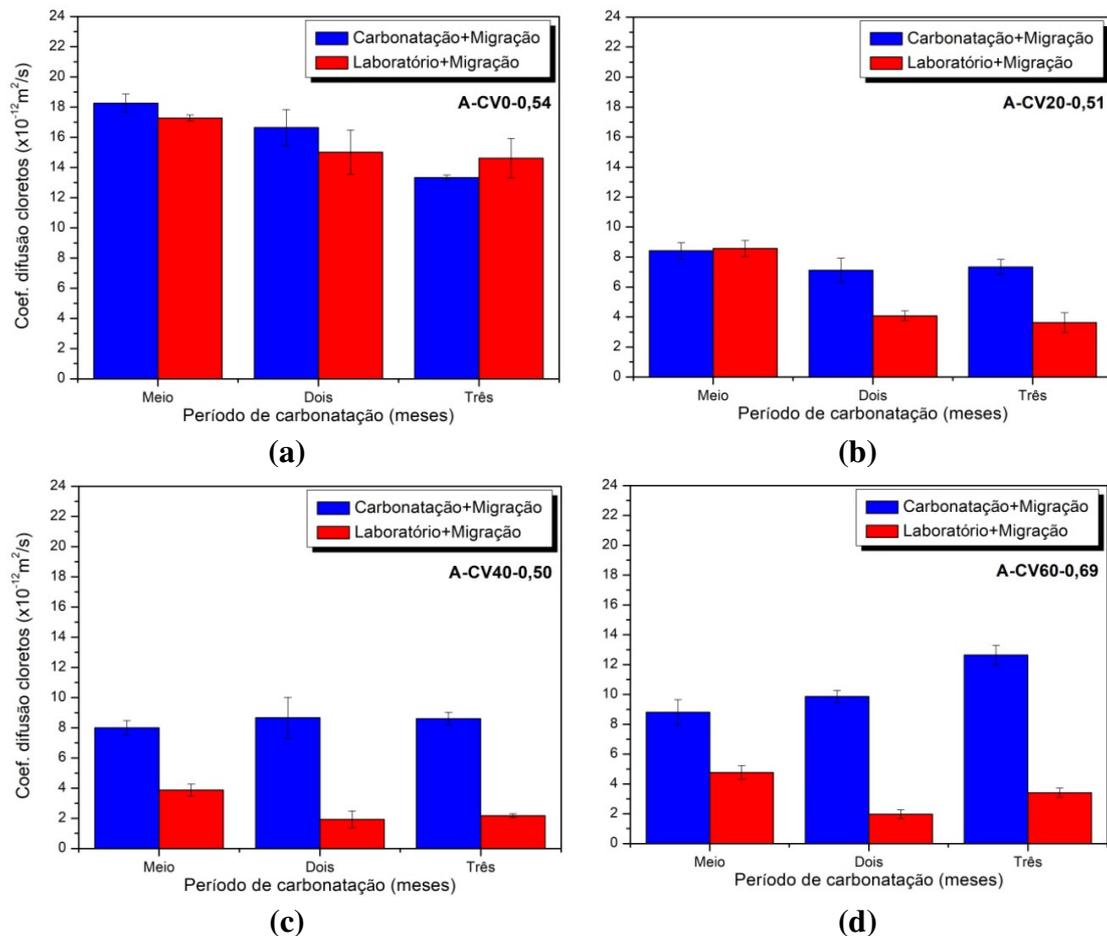


Figura 6.36 - Coeficientes de difusão de cloretos obtidos após diferentes períodos de ensaio para as argamassas estudadas: a - A-CV0-0,54, b - A-CV20-0,51, c - A-CV40-0,50 e d - A-CV60-0,69.

No caso dos provetes com 0% de CV, Figura 6.36 (a), pode-se dizer que a ação combinada tem pouca influência sobre o coeficiente de difusão de cloretos porém, de maneira geral, age de forma a aumentar o valor deste coeficiente, indo ao encontro dos resultados obtidos para o estudo em betão. No entanto, este aumento no valor de D é mais significativo para os betões. Assim como no caso dos betões, este aumento poderá estar relacionado com o

fato da argamassa carbonatada ter a sua capacidade de ligação aos cloretos reduzida, o que significa que existem mais cloretos livres disponíveis para penetrar na matriz.

No caso das argamassas com CV, Figuras 6.36 (b), (c) e (d), também se observa um aumento do coeficiente de difusão para as argamassas sujeitas à ação combinada, quando comparadas com as de referência. Neste sentido, estudos anteriores que utilizaram a combinação dos ensaios de carbonatação acelerada e migração de cloretos, corroboram os resultados aqui apresentados, na medida em que também afirmam que a carbonatação aumenta a penetração de cloretos em materiais cimentícios com adições pozolânicas (Chindaprasirt, et al., 2008; Holthuizen, 2016; Kuosa, et al., 2014). Importa lembrar que, apesar destes estudos utilizarem uma metodologia semelhante à utilizada nesta fase da investigação, as condições de ensaio (temperatura, humidade, teor de CO₂, entre outros) podem diferir e conduzir a resultados que apontem de forma mais, ou menos, expressiva na direção da conclusão aqui alcançada.

Assim como para os betões com CV, este aumento no coeficiente de difusão poderá estar relacionado com o aumento dos poros capilares grandes, causado pela carbonatação (Ngala & Page, 1997), e com o facto do betão carbonatado ter a sua capacidade de ligação de cloretos reduzida, traduzindo-se numa maior quantidade de íons cloretos livres disponíveis para penetrar na matriz. Mais uma vez, não foi possível verificar a hipótese relacionada com a redução na capacidade de ligação dos cloretos.

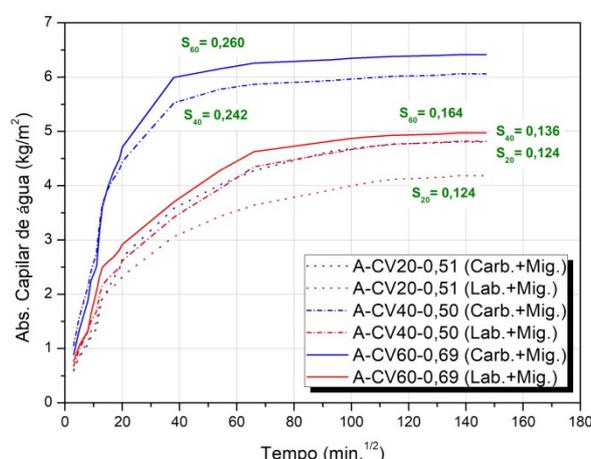


Figura 6.37 - Curvas de absorção capilar de água obtidas para as argamassas com CV após sete meses de ensaio.

O aumento dos poros capilares grandes dos provetes submetidos à ação combinada, quando comparados aos provetes de referência, é comprovado através do cruzamento das curvas de absorção capilar apresentadas no capítulo anterior, e dos respectivos valores de S ($\text{kg/m}^2/(\text{min})^{1/2}$), Figura 6.37.

No caso dos provetes A-CV20-0,51, apesar dos valores de S obtidos para a situação combinada (carbonatação seguida de migração) e de referência (ambiente de laboratório seguido de migração) serem praticamente coincidentes e o comportamento das curvas bastante similar, existe uma diferença de valores considerável no desenvolvimento das curvas após a fase inicial, primeiras quatro horas de ensaio. Já os provetes com A-CV40-0,50 e A-CV60,0,69, além de apresentarem coeficientes de absorção bastante distintos para a situação combinada e de referência, a diferença de valores no desenvolvimento das curvas, após a fase inicial, é bastante acentuada. Este comportamento indicia um aumento na fração dos poros capilares grandes dos provetes submetidos à situação combinada quando comparados aos provetes de referência. Vale ressaltar que, para todas as percentagens de CV estudadas, as curvas de absorção capilar relativas aos provetes submetidos à situação combinada apresentam, após a fase inicial, valores superiores aos obtidos para as curvas da situação de referência.

Relações entre os parâmetros estudados

O aumento no coeficiente de difusão de cloretos das argamassas submetidas à ação combinada ocorre para todas as percentagens de incorporação de CV estudadas. Porém, este aumento é mais pronunciado para as percentagens mais elevadas, 40 e 60%. Desta forma, optou-se por tentar estabelecer uma relação entre o coeficiente de difusão de cloretos obtidos para as argamassas sujeitas à ação combinada e a quantidade de CV utilizada, Figura 6.38.

Ao analisar a Figura 6.38 é possível dizer que, de uma maneira geral, o coeficiente de difusão de cloretos e a quantidade de CV não se relacionam de maneira evidente. Contudo, ao analisar o período de três meses de ensaio, de maneira individual, observa-se uma tendência clara de crescimento do coeficiente de difusão com o aumento da percentagem de CV. Especula-se que esta tendência de crescimento esteja relacionada não só com a quantidade de CV mas, também, com a profundidade de carbonatação que, para os três meses de ensaio, apresenta valores mais elevados (Tabela 5.20).

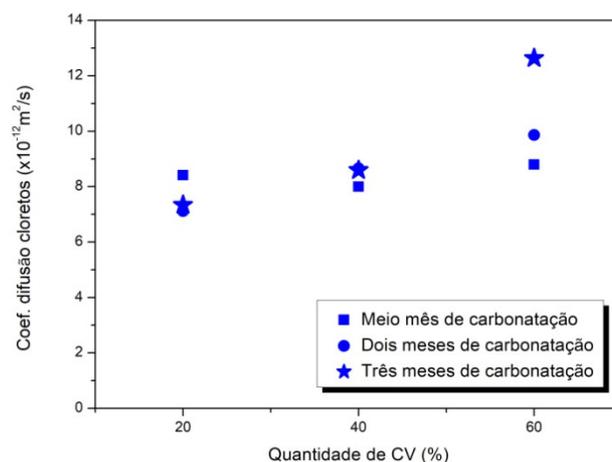


Figura 6.38 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e quantidade de CV contida nas argamassas, tendo em conta os diferentes períodos de ensaio.

A evolução do coeficiente de difusão de cloretos, nos diferentes períodos de ensaio, para as diferentes percentagens de CV, também foi analisada (Figura 6.36). Através deste estudo observa-se que a incorporação de 20% de CV conduz a valores de coeficiente de difusão semelhantes para os provetes submetidos à situação combinada (carbonatação seguida de migração) e aqueles submetidos à situação de referência (ambiente de laboratório seguido de migração), nos primeiros 15 dias de ensaio, Figura 6.36 (b). Contudo, com o aumento do período de ensaio, e consequente aumento da profundidade de carbonatação (Tabela 5.20), torna-se perceptível uma influência significativa da carbonatação sobre o valor de D , de maneira a aumentá-lo. Este aumento atinge 74% no segundo mês de ensaio e chega aos 102% no terceiro.

Já para as percentagens mais elevadas de substituição de cimento por CV, 40 e 60% (Figuras 6.36 (c) e (d), respetivamente), a carbonatação da argamassa influencia o valor do coeficiente de difusão de cloretos de maneira bastante significativa, aumentando-o desde os primeiros 15 dias de ensaio. No caso dos provetes A-CV40-0,50, considerando o período de ensaio em ordem temporal crescente, este aumento atinge os valores aproximados de 107, 349 e 295%. Já para os provetes A-CV60-0,69 os aumentos são 112, 401 e 271%, respetivamente. Nestes dois casos, 40 e 60% CV, sendo todos os aumentos superiores a 100%, inclusive para os primeiros 15 dias de ensaio, a influência da adição de CV em matrizes cimentícias sujeitas à ação combinada é flagrante e chama atenção para a utilização com parcimónia desta adição, CV, em ambientes com presença de cloretos e, ao mesmo tempo, com forte presença do CO_2 .

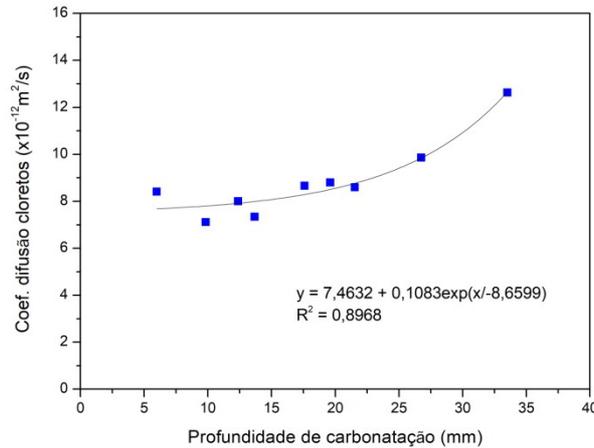


Figura 6.39 - Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e profundidade de carbonatação para as argamassas A-CV20-0,51, A-CV40-0,50 e A-CV60-0,69.

Na tentativa de estabelecer, como na Figura 6.27, uma relação consistente entre coeficiente de difusão e profundidade de carbonatação, a Figura 6.39 relaciona estes parâmetros para as argamassas A-CV20-0,51, A-CV40-0,50 e A-CV60-0,69. O resultado, assim como para Figura 6.27, é uma relação crescente, através de uma equação exponencial, $R^2 = 0,90$.

6.2.4. Análise geral

Os resultados apresentados nos itens acima comprovam que, sob as condições estudadas, a carbonatação influencia na penetração de cloretos em matrizes cimentícias contendo CV em substituição ao cimento. Diferentemente do que acontece nas matrizes sem CV (item 6.1.3), este fenômeno ocorre de forma consistente, resultando no aumento da penetração de cloretos, independentemente do ensaio e das condições de ensaio utilizados.

Além disso, os resultados apresentados anteriormente corroboram a hipótese levantada no item 6.1.3, da existência de uma "profundidade crítica" a partir da qual a carbonatação atua de forma a aumentar a penetração de cloretos. Estes resultados apresentam profundidades de carbonatação com valores superiores, na grande maioria dos casos, a 7,80 mm. A única exceção acontece para os provetes em argamassa com 20% de CV que, com 5,98 mm de carbonatação, apresentam uma ligeira redução na penetração de cloretos e, mais uma vez, corrobora a hipótese da "profundidade crítica".

6.3. INFLUÊNCIA DA AÇÃO COMBINADA NO DESENVOLVIMENTO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS COM E SEM CINZAS VOLANTES

6.3.1. Estudos desenvolvidos em argamassas utilizando ciclos de imersão e secagem

O efeito da presença de cloretos na carbonatação em argamassas submetidas a ciclos IS, pode ser avaliado através da Figura 6.40. Esta figura reúne os valores de profundidade de carbonatação alcançados para argamassas submetidas a ciclos combinados, Ciclo A (Cl^-/CO_2), e de referência, Ciclo E ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$). Os valores foram determinados para diferentes períodos de carbonatação, dois e seis meses, com o auxílio da fenolftaleína.

A análise da Figura 6.40 deixa claro que a profundidade de carbonatação em argamassas submetidas a ciclos IS, determinada com o auxílio da fenolftaleína, é influenciada pela presença dos cloretos na matriz, independentemente do período de ensaio e da existência de CV. Apenas no caso onde os provetes foram submetidos a 28 dias de cura, A-CV0-0,52(28), em detrimento aos 90 dias a que foram submetidos os restantes provetes, a presença dos cloretos parece não influenciar de maneira significativa na profundidade de carbonatação.

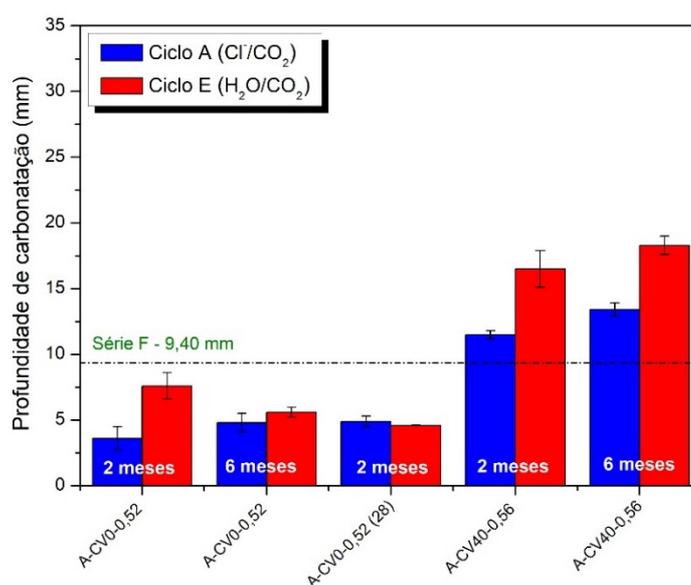


Figura 6.40 - Profundidades de carbonatação obtidas para as argamassas curadas por 28 e 90 dias e, em seguida, submetidas aos ciclos A e E durante dois e seis meses de ensaio.

Avaliando as profundidades de carbonatação obtidas para o mesmo tipo de provete submetido aos diferentes ciclos, observa-se que os provetes submetidos à ação combinada, Ciclo A, apresentaram menor profundidade de carbonatação do que àqueles submetidos à situação de referência, Ciclo E. Nos casos estudados, esta redução no valor da profundidade de carbonatação foi atenuada com o tempo. No caso dos provetes sem CV esta tendência de redução foi mais perceptível, com valores que passaram de 53,00%, em dois meses de ensaio, para 14,00%, em seis meses de ensaio, enquanto que nos provetes com CV os valores foram, respectivamente, 30,00 e 27,00%.

A análise da Figura 6.40 deixa claro que a profundidade de carbonatação em argamassas submetidas a ciclos IS, determinada com o auxílio da fenolftaleína, é influenciada pela presença dos cloretos na matriz, independentemente do período de ensaio e da existência de CV. Apenas no caso onde os provetes foram submetidos a 28 dias de cura, A-CV0-0,52(28) , em detrimento aos 90 dias a que foram submetidos os restantes provetes, a presença dos cloretos parece não influenciar de maneira significativa na profundidade de carbonatação.

Avaliando as profundidades de carbonatação obtidas para o mesmo tipo de provete submetido aos diferentes ciclos, observa-se que os provetes submetidos à ação combinada, Ciclo A, apresentaram menor profundidade de carbonatação do que àqueles submetidos à situação de referência, Ciclo E. Nos casos estudados, esta redução no valor da profundidade de carbonatação foi atenuada com o tempo. No caso dos provetes sem CV esta tendência de redução foi mais perceptível, com valores que passaram de 53,00%, em dois meses de ensaio, para 14,00%, em seis meses de ensaio, enquanto que nos provetes com CV os valores foram, respectivamente, 30,00 e 27,00%.

Uma das explicações para esta 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 através de um "efeito barreira". Na tentativa de verificar a presença de sal na fase de secagem dos provetes submetidos ao Ciclo A, optou-se por produzir imagens de lupa binocular em alguns dos provetes estudados, Figura 6.41.

Na Figura 6.41 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.

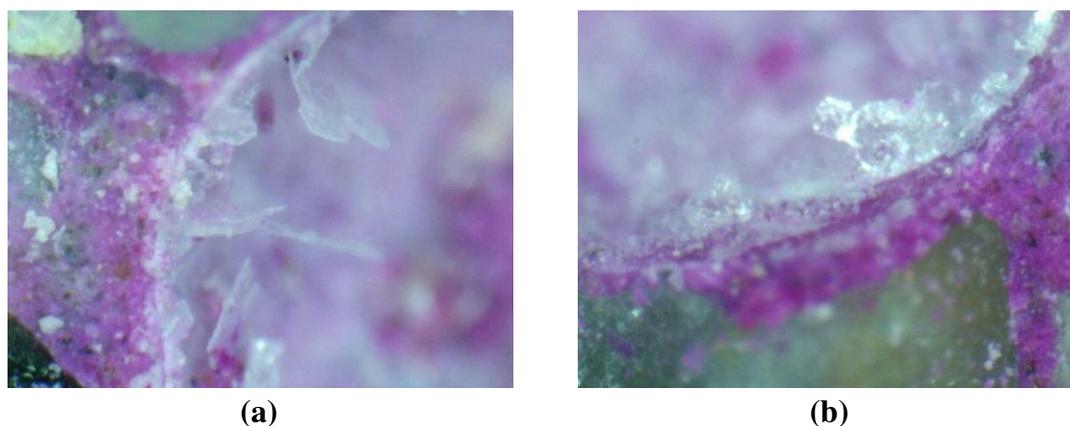


Figura 6.41 - Imagens de lupa binocular (400x) de provetes submetidos à ação combinada em região não carbonatada.

Este bloqueio pode ter sido o responsável pela alteração sofrida em propriedades da argamassa que são consideradas importantes para o processo de carbonatação, tal como, a permeabilidade ao oxigénio (Basheer, et al., 2001). A Tabela 5.6 mostra que também há uma tendência para redução deste parâmetro nas argamassas submetidas ao Ciclo A, quando comparadas àquelas submetidas ao Ciclo E, sejam elas com ou sem CV. A redução da permeabilidade ao oxigénio indicia uma redução na porosidade da matriz estudada, fato que dificulta a penetração do agente agressor e, conseqüentemente, reduz a profundidade de carbonatação.

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 (Basheer, et al., 2001; Pauletti, 2004), o controlo da humidade é um dos fatores mais relevantes durante o processo de carbonatação.

Comparando os valores de profundidade de carbonatação obtidos nos ensaios cíclicos com aquele obtido em câmara de carbonatação, Ciclo F, pode-se dizer que, no caso dos provetes sem CV, a profundidade de carbonatação alcançada é bastante inferior. Este resultado poderá estar relacionado com o importante papel exercido pela humidade no desenvolvimento da frente de carbonatação (ver item 2.2). Este parâmetro é cuidadosamente controlado na câmara de carbonatação e mantido dentro dos valores

teóricos ideais para uma máxima carbonatação (~ 60% HR) enquanto que, durante os ciclos IS, é impossível controlar a humidade que, neste caso específico, devido ao reduzido período de secagem, deverá, provavelmente, ter-se mantido em valores elevados, pelo menos na região mais interior do provete, durante todo o período de ensaio.

Já os provetes com CV que foram submetidos aos ensaios cíclicos apresentaram uma profundidade de carbonatação superior àqueles que estiveram a carbonatar em câmara própria, independentemente do período de ensaio. Este resultado reforça a fragilidade das CV frente à penetração de CO₂ na matriz pois, mesmo com uma situação de humidade desfavorável ao desenvolvimento da carbonatação, estes provetes conseguiram atingir profundidades de carbonatação superiores àqueles submetidos a uma situação ideal para o avanço da mesma, Ciclo F.

6.3.2. Estudos desenvolvidos em betões utilizando combinação de ensaios

Difusão de cloretos por migração seguida de carbonatação: FC3 e FR3

O efeito da presença de cloretos na carbonatação em betões submetidos à combinação de ensaios, difusão de cloretos por migração seguida de carbonatação, pode ser avaliado através da Figura 6.42. Esta figura reúne os valores de profundidade de carbonatação alcançados para betões submetidos à ação combinada, FC3, e de referência, FR3. Os valores foram determinados para diferentes composições, ao final de sete meses de ensaio, com o auxílio da fenolftaleína.

A Figura 6.42 aponta para uma tendência de redução na profundidade de carbonatação nos provetes em betão, submetidos a esta combinação de ensaios, quando comparados aos provetes de referência. Esta redução é muito semelhante, em termos de valores, nas composições onde ela acontece: B-CV0-0,40 - 23%, B-CV40-0,50 - 20% e B-CV0-0,60 - 18%.

As hipóteses do "efeito barreira" causado pela cristalização do sal e da manutenção da elevada humidade proporcionada pelo carácter higroscópico do mesmo também são colocadas para este caso.

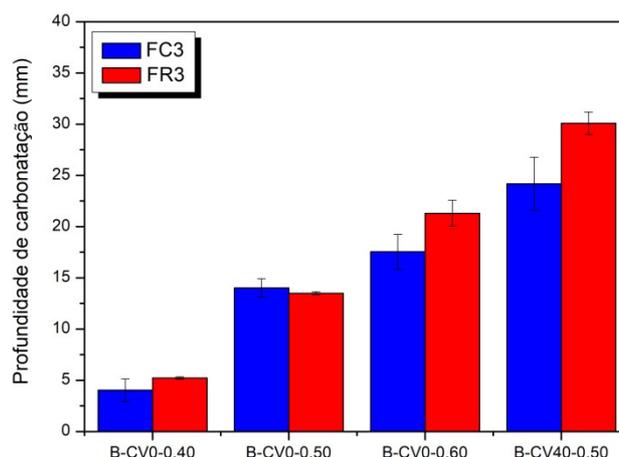


Figura 6.42 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes em betão após submetidos à ação combinada, FC3, e à situação de referência, FR3.

Difusão de cloretos por imersão seguida por carbonatação: FC4 e FR4

O efeito da presença de cloretos no desenvolvimento da carbonatação em betões submetidos à combinação de ensaios, difusão de cloretos por imersão seguida de carbonatação, pode ser avaliado através da Figura 6.43. Esta figura reúne os valores de profundidade de carbonatação alcançados para betões submetidos à ação combinada, FC4, e de referência, FR4. Os valores foram determinados para diferentes composições, ao final de sete meses de ensaio, com o auxílio da fenolftaleína.

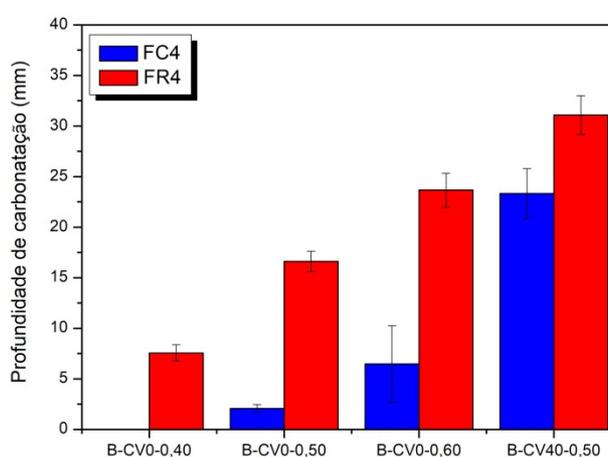


Figura 6.43 - Profundidades de carbonatação obtidas para provetes em betão após submetidos à ação combinada, FC4, e à situação de referência, FR4.

A análise da Figura 6.43 torna evidente que a presença de cloretos na matriz, sob as condições estudadas, exerce uma forte influência no desenvolvimento da frente de carbonatação, independentemente da existência CV na composição estudada. Contudo, nos betões sem CV, esta influência é mais acentuada.

A presença de cloretos atua de maneira a reduzir ou, até mesmo, anular (B-CV0-0,40), o desenvolvimento da frente de carbonatação. A redução observada nos casos estudados são as seguintes: B-CV0-0,50 - 87%, B-CV40-0,50 - 25% e B-CV0-0,60 - 73%.

As duas hipóteses anteriormente colocadas, abordando o “efeito barreira” e a higroscopicidade do sal, foram aqui investigadas, utilizando outros métodos, para tentar compreender a redução na profundidade de carbonatação, ocorrida face à presença de cloretos na matriz de cimento:

1. Redução na porosidade dos betões submetidos à ação combinada, quando comparados aos betões de referência, e consequente redução na penetração do CO₂. Esta provável redução poderá estar associada ao "efeito barreira", e/ou à fixação dos cloretos através de compostos como, por exemplo, o sal de Friedel, uma vez que a formação de novos compostos pode ocasionar um aumento de volume nos poros da matriz e consequente redução no diâmetro do poro.

Os resultados obtidos para o ensaio de absorção de água por imersão, realizado ao final do período total de ensaio, para os provetes de referência, FR4, e aqueles submetidos à ação combinada, FC4, apontam para uma redução na porosidade dos betões FC4, de acordo com a Figura 6.44.

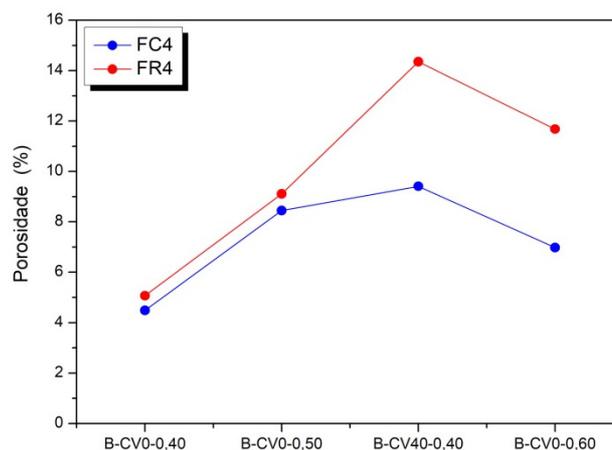


Figura 6.44 - Porosidade obtida para provetes em betão após submetidos à ação combinada, FC4, e à situação de referência, FR4.

A Figura 6.44 valida a primeira hipótese mas não elucida completamente o fenómeno uma vez que, no caso das composições com menor relação a/l, B-CV0-0,40 e B-CV0-

0,50, a redução na porosidade é bastante discreta e, provavelmente, por si só, seria pouco capaz de se responsabilizar pela enorme redução verificada na profundidade de carbonatação para estes casos.

1. Efeito higroscópico do NaCl que contribuiria para manutenção de uma elevada humidade no interior do betão prejudicando, conseqüentemente, o desenvolvimento da carbonatação.

Optou-se por verificar o teor de humidade nos provetes FC4 e FR4 com recurso ao DTA. Foram estudados provetes referentes à composição B-CV0-0,60, por se considerar que nas relações a/l mais elevadas a retenção de água por efeito higroscópico pudesse ser mais perceptível. Assim, ao final de cada ensaio, foi retirada uma amostra sólida, endurecida, com recurso a uma prensa, que, em seguida, foi transformada em pó com o auxílio de um moinho, ver item 4.5.3. Esta metodologia foi utilizada, em detrimento ao berbequim, para evitar que parte da humidade contida na amostra fosse perdida devido ao calor gerado pela broca durante o processo de retirada da amostra em pó. Além disso, após extraídas, as amostras de betão endurecido foram imediatamente transformadas em pó permaneceram no exsiccador até a realização do ensaio. O intervalo entre a retirada da amostra e a realização do ensaio não foi superior a 24 horas.

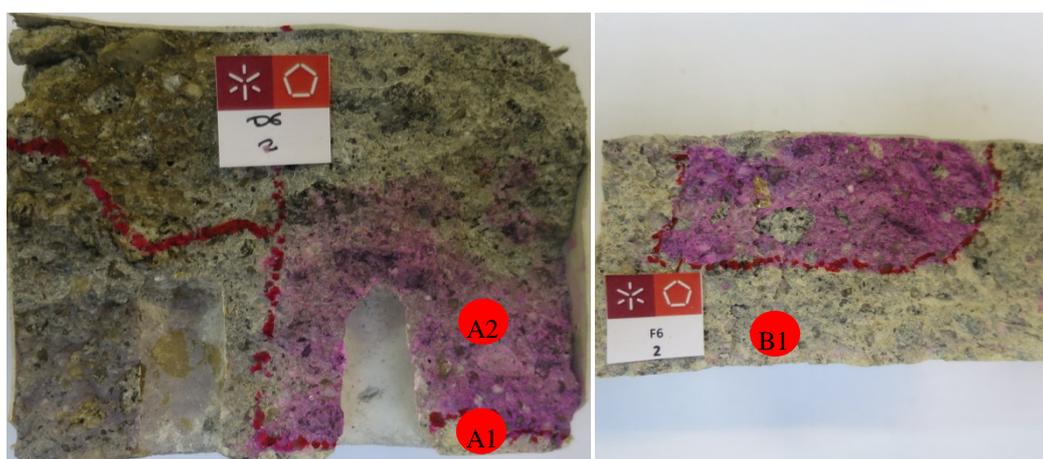


Figura 6.45 - Localização das amostras retiradas para realização do DTA: a - FC4 (amostras A1 e A2) e b - FR4 (amostra B1).

A região onde as amostras foram retiradas são apresentadas na Figura 6.45. A amostra A1 diz respeito à parte carbonatada da amostra que esteve em contacto prolongado com o NaCl (FC4), já a amostra A2 está relacionada com a parte não carbonatada da amostra

que esteve em contacto prolongado com o NaCl (FC4) e, finalmente, a amostra A3 refere-se à parte carbonatada da amostra que não esteve em contacto com o NaCl (FR4). É importante lembrar que as amostras analisadas não foram retiradas da metade do provete que aparece na foto, ou seja, a metade que, provavelmente, apresenta alteração na humidade devido ao contato com a fenolftaleína e com o nitrato de prata.

As Figuras 6.46 - 6.48 apresentam os resultados obtidos para o DTA.

Observando as acima é possível verificar a existência de alguma água livre identificada nas temperaturas iniciais (pico **X**) e, no caso das amostras carbonatadas, Figuras 6.46 e 6.48, identifica-se também a decomposição do carbonato de cálcio (pico **Y**), que ocorre entre os 620 °C e os 965 °C (Reis, et al., 2015). Além disso, nestas mesmas figuras, a ausência de pico entre os 425 e 550 °C aponta para ausência de portlandite (Taylor, 1997), o que indicia uma carbonatação total da amostra estudada.

Considerando que a decomposição da água livre ocorre por volta dos 100°C, é possível observar nas amostras carbonatadas, **A1** (Figura 6.46) e **B1** (Figura 6.48), uma perda de massa similar, por volta dos 1,50%, independentemente da presença de NaCl. Já para a amostra não carbonatada, **A2** (Figura 6.47), a esta mesma temperatura, observa-se uma perda de massa bastante superior, aproximadamente o dobro do valor, donde se pode concluir que, realmente, há mais água livre nas amostras não carbonatadas.

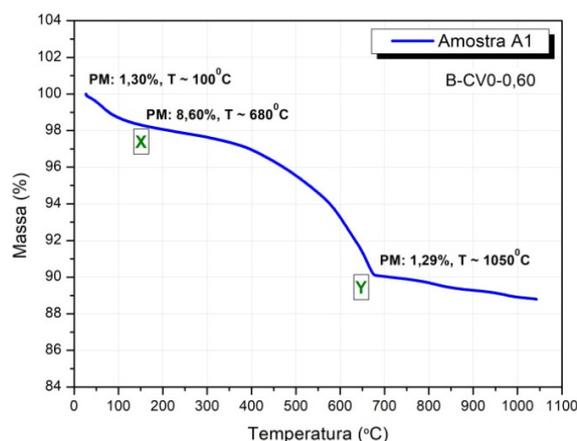


Figura 6.46 - DTA obtido para a amostra A1: zona carbonatada, sujeita ao contato com NaCl.

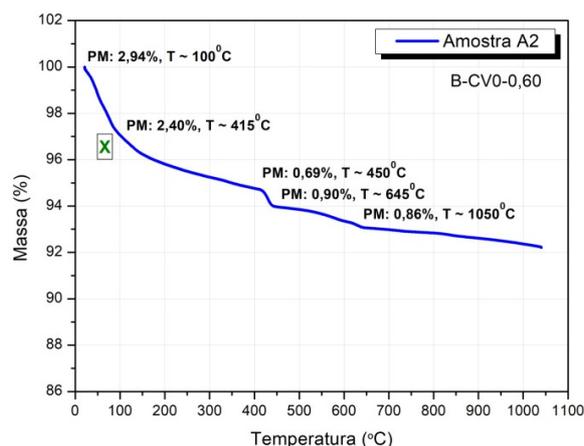


Figura 6.47 - DTA obtido para a amostra A2: zona não carbonatada, sujeita ao contacto com NaCl.

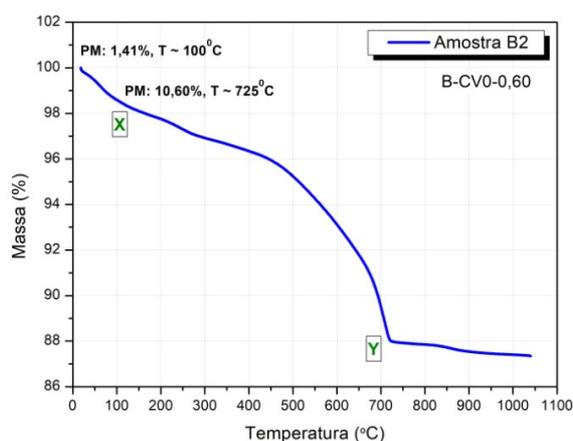


Figura 6.48 - DTA obtido para a amostra B1: zona carbonatada não sujeita ao contato com NaCl.

Este resultado vai ao encontro da segunda hipótese, ou seja, o efeito higroscópico do NaCl contribui para uma maior saturação dos poros e, conseqüentemente, dificulta o desenvolvimento da carbonatação. O fato da amostra A1 ter carbonatado, apesar da presença de NaCl, poderá estar relacionado com a troca de humidade na superfície do provete, região com características específicas e mais suscetível ao ataque por agentes agressores (Andrade & Alonso, 1997), durante o período de pré-condicionamento utilizado no ensaio de carbonatação.

6.3.3. Análise geral

Comparando os resultados obtidos para os três tipos de ensaios combinados observa-se que, apesar de conduzirem à mesma afirmação, que a penetração de cloretos influencia no desenvolvimento da frente de carbonatação, de maneira a reduzi-la, é possível retirar mais informações importantes a partir dos mesmos resultados.

Tendo em conta apenas os resultados obtidos para o estudo da ação combinada em betões, item 6.3.2, pode-se dizer que a combinação entre os ensaios acelerados de penetração de cloretos, por migração, e carbonatação, mostram que a presença de cloretos influencia no desenvolvimento da frente de carbonatação, reduzindo-a, porém de forma pouco consistente já que os desvios padrões alcançados são relativamente elevados e o efeito de redução da carbonatação não acontece para todas as composições estudadas. Por outro lado, pode-se dizer que a combinação entre os ensaios acelerados de penetração de cloretos, por imersão, e carbonatação, mostram que a presença de cloretos influencia no desenvolvimento da frente de carbonatação, reduzindo-a, de maneira contundente já que o efeito da redução da carbonatação acontece para todas as composições estudadas e com elevada percentagem.

De maneira a comparar com os resultados obtidos no estudo em betões, após sete meses de ensaio, tendo em conta apenas o estudo da ação combinada em argamassas durante seis meses, item 6.3, pode-se dizer que os resultados obtidos através do ensaio de IS mostram que a presença de cloretos influencia no desenvolvimento da frente de carbonatação, reduzindo-a de maneira subtil, uma vez que as diferenças de valores obtidas são pequenas quando comparadas, por exemplo, com os resultados obtidos para a combinação de ensaios através da difusão de cloretos por imersão seguida de carbonatação acelerada.

Estas três diferentes avaliações sobre a forma como a profundidade de carbonatação é reduzida na presença de cloretos levanta, mais uma vez, a questão sobre qual método utilizar para avaliar este fenómeno de forma mais próxima do que acontece em ambientes reais.

6.4. CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS CICLOS DE IMERSÃO E SECAGEM

O efeito da variação na percentagem de NaCl utilizada na solução de imersão, durante os ciclos IS, na profundidade de penetração de cloretos é aqui avaliado através da Figura 6.49. Estas figuras reúnem as profundidades de penetração de cloretos obtidas para diferentes percentagens de NaCl utilizadas em diferentes ciclos IS.

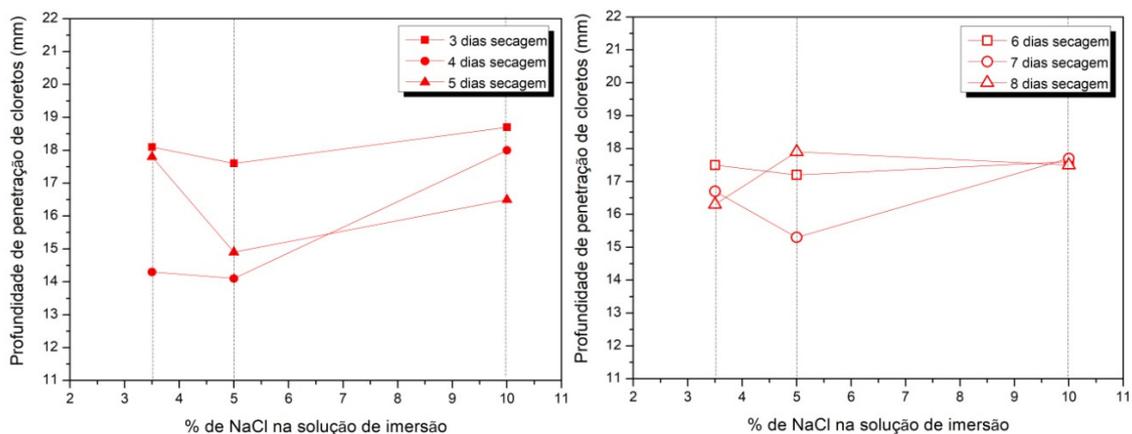


Figura 6.49 - Profundidades de penetração de cloretos obtidas para os provetes A-CV0-0,54 para diferentes percentagens de NaCl utilizadas em diferentes ciclos IS: a - Ciclo I e b - Ciclo II.

Ao analisar os valores das penetrações de cloretos obtidos para os Ciclos I (7 dias) e II (14 dias), Figura 6.49, observa-se que, para as condições estudadas, não há uma relação linear crescente entre o aumento da percentagem de NaCl utilizada na solução de imersão e o aumento da penetração de cloretos nas argamassas. Numa primeira fase, é possível dizer que estes resultados divergem dos resultados obtidos por (Bioubakhsh, 2011) que, como pode ser visto na Figura 6.50, sugere um aumento na profundidade de penetração de cloretos com o aumento da percentagem de sal na solução de imersão, independentemente do número de ciclos utilizados (cada ciclo equivale a sete dias). Contudo, é importante observar que as percentagens de sal utilizadas por (Bioubakhsh, 2011) possuem diferenças muito maiores entre si do que as diferenças utilizadas nesta pesquisa, principalmente, quando se fala da diferença entre 10 e 50% de sal da solução de imersão.

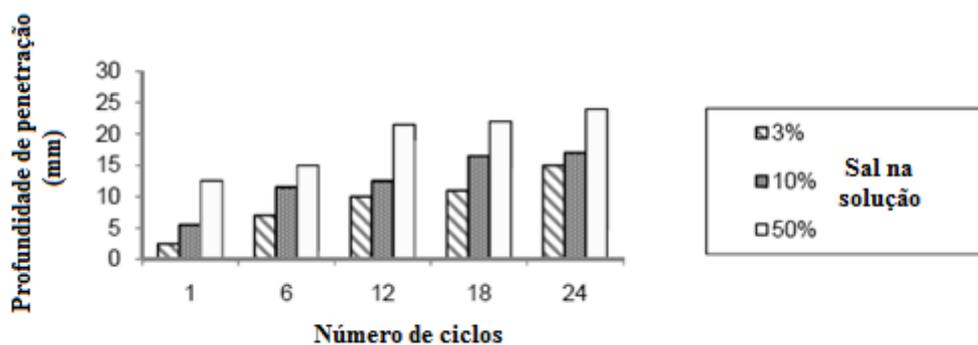


Figura 6.50 - Influência da percentagem de sal utilizada na solução de imersão na profundidade de penetração de cloretos (adaptada de (Bioubakhsh, 2011)).

No caso em estudo, para o Ciclo I (Figura 6.49 (b)), observa-se que, independentemente da percentagem de NaCl utilizada, o ciclo IS composto por quatro dias de imersão e três dias de secagem conduz aos maiores valores de penetração de cloretos alcançados. Desta forma, sob as condições estudadas, para alcançar uma maior penetração de cloretos dentro de um curto espaço de tempo, a melhor opção pode passar por utilizar um ciclo com as seguintes características: quatro dias de imersão; três dias de secagem; 3,50% de NaCl na solução de imersão (tendo em conta a diferença irrelevante que se obtém ao se utilizar 10,00% de NaCl).

Por outro lado, os valores obtidos para o Ciclo II são bastante similares entre si, não apresentando variação significativa da profundidade de penetração de cloretos com o aumento da percentagem de NaCl utilizada na solução de imersão. Além disso, todos os valores de penetração de cloretos alcançados para o Ciclo II são inferiores aos valores alcançados para a situação mais favorável do Ciclo I. Desta forma, sob as condições estudadas, com o objetivo de alcançar uma maior penetração de cloretos em um curto espaço de tempo, a melhor opção passa por utilizar ciclos curtos, em detrimento aos longos, com 3,50% de NaCl na solução de imersão, quatro dias de imersão e três dias de secagem.

De posse dos resultados relativos aos Ciclos I e II, cabe agora uma comparação com os resultados obtidos para o Ciclo III, imersão total, a fim de determinar a opção mais eficaz para a obtenção de uma maior penetração de cloretos em um curto espaço de tempo. Neste sentido, a Figura 6.51 apresenta os resultados obtidos para o Ciclo III e os resultados relativos à opção mais favorável para penetração de cloretos entre os Ciclos I e II.

De acordo com a Figura 6.51, apesar do Ciclo I apresentar maiores valores de penetração de cloretos, dada a proximidade dos valores alcançados, e abordando a questão logística laboratorial, poderá ser mais vantajoso optar pelo uso do ensaio de imersão, em detrimento aos ciclos IS, quando as condições abaixo são verdadeiras:

- O objetivo principal do ensaio é alcançar uma maior penetração de cloretos em um curto espaço de tempo;
- A investigação não tem em conta o mecanismo de transporte de cloretos utilizados (por exemplo, se o objetivo for investigar o transporte de cloretos em zona de maré, não faz sentido utilizar o ensaio de imersão).

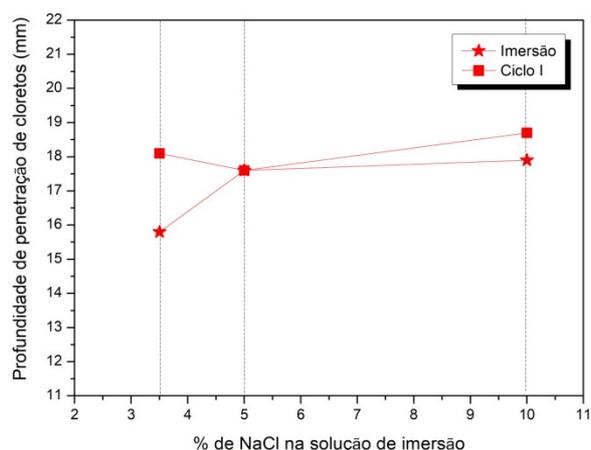


Figura 6.51 - Profundidades de penetração de cloretos obtidas para diferentes percentagens de NaCl utilizadas no Ciclo I (situação mais favorável) e no Ciclo III (imersão) para as argamassas A-CV0-0,54.

Importa deixar claro que estas afirmações estão relacionadas com a penetração de cloretos identificada com o auxílio de uma solução de AgNO_3 . O perfil de cloretos, que define o teor de cloretos ao longo da profundidade estudada, não foi determinado nesta fase da pesquisa.

Além da escolha do tipo de ensaio a utilizar, outro parâmetro importante está relacionado com a utilização de hidróxido de cálcio na solução de imersão durante todo o período de realização do ensaio. De acordo com a análise de variância (ANOVA) apresentada no Capítulo 5, tanto para o Ciclo I (Tabela 5.19) quanto para o Ciclo II (Tabela 5.21), esta variável não apresenta uma influência significativa no resultado final. Além da solução de imersão, o ambiente de secagem dentro dos ciclos IS também pode ser alterado, nomeadamente, pela presença de CO_2 . Neste sentido, também aqui realizou-se a ANOVA, concluindo que esta variável também não apresenta influência significativa sobre o valor de penetração de cloretos obtido (Tabelas 5.19 e 5.21).

Como mencionado no item 4.3.1, vários são os parâmetros que podem contribuir para a definição de um ciclo IS. Como pôde ser observado na discussão dos resultados acima, pequenas alterações nos parâmetros envolvidos nos ciclos IS podem fazer a diferença na profundidade de penetração de cloretos alcançada. A ausência de normas/especificações, e a reduzida quantidade de investigações sobre o tema, pode levar o investigador a definir o ciclo a utilizar tendo em conta não apenas os objetivos a alcançar em sua pesquisa mas, também, as condições laboratoriais disponíveis, o que pode não ser vantajoso para o desenvolvimento da ciência no longo prazo. Assim, espera-se que este pequeno

contributo possa impulsionar investigações que sejam desenvolvidas no sentido de escrutinar os principais parâmetros envolvidos nos ciclos IS e, assim, caminhar no sentido da normalização

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente capítulo, descrevem-se as principais conclusões resultantes da análise dos resultados experimentais obtidos. São, também, apresentadas algumas sugestões para futuros desenvolvimentos, que envolvem aspectos não abordados ou que não foram completamente esclarecidos ao longo deste trabalho e que podem contribuir para aprofundar o conhecimento da temática em causa.

Importa referir que as conclusões tomadas neste trabalho têm como base as condições laboratoriais (condições controladas) e os materiais utilizados neste trabalho, os quais, em conjunto, formam um ambiente diferente do cenário real e com uma dinâmica própria. Desta forma, aconselha-se cautela na transposição destes resultados para o ambiente não académico.

7.1. ASPETOS GERAIS

Os resultados obtidos ao longo da investigação apontam para uma influência da ação combinada sobre o transporte de cloretos e, também, sobre o desenvolvimento da frente de carbonatação. Sob as condições estudadas, a carbonatação influencia a penetração de cloretos em matrizes cimentícias, com e sem CV, ora reduzindo, ora aumentando esta penetração, sendo esta influência mais significativa para as matrizes com CV. Esta variação no resultado da penetração de cloretos parece estar relacionada, principalmente, com a profundidade de carbonatação atingida nos provetes estudados. No caso do desenvolvimento da frente de carbonatação, todos os resultados obtidos ao longo da investigação apontam para a redução da frente de carbonatação com a presença de íões cloreto.

A seguir, alguns pontos considerados fundamentais para uma compreensão global do trabalho são apresentados de maneira mais pormenorizada.

7.2. PONTOS ESPECÍFICOS

7.2.1. Influência da carbonatação na penetração de cloretos em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes

Dados os efeitos físico e químico, proporcionados pela carbonatação na matriz de cimento, pode-se dizer que, em ambiente contaminado com cloretos e sujeito à carbonatação, há uma "disputa" entre o efeito físico (que proporciona uma redução na porosidade) e o efeito químico (que proporciona uma redução do pH e consequente libertação dos cloretos anteriormente combinados), cujo resultado dita o comportamento da penetração de cloretos nesta matriz.

No contexto da ação combinada, é possível concluir que a carbonatação influencia a penetração de cloretos ora reduzindo-a, ora aumentando-a. Esta diferença no resultado final da penetração de cloretos foi associada, primeiramente, aos ensaios utilizados para a combinação dos agentes agressores, uma vez que ensaios diferentes produziram resultados diferentes. Contudo, com o avanço da investigação, chegou-se à conclusão de que o resultado da penetração de cloretos, sob as condições estudadas, na verdade, poderá estar relacionado com a profundidade de carbonatação atingida pelos provetes estudados.

Observou-se ainda que, independentemente dos ensaios utilizados para a combinação dos agentes agressores, apenas a partir de uma certa profundidade de carbonatação, aqui chamada de "profundidade crítica" e identificada como sendo 8,00 mm (independentemente da presença de cinzas volantes), a carbonatação começa a agir de maneira a aumentar a penetração de cloretos na matriz estudada. Especula-se que a partir deste ponto, a liberação dos cloretos anteriormente combinados, proporcionado pela carbonatação, predomina sobre a redução da porosidade, e conduz a um aumento na penetração de cloretos. Ao contrário, antes dos 8,00 mm de profundidade de carbonatação, a redução da porosidade, proporcionado pela carbonatação, através, por exemplo, da deposição de CaCO_3 nos poros da matriz, predomina sobre o efeito provocado pela redução do pH, e conduz a uma redução na penetração de cloretos.

7.2.2. Influência do tipo de ensaio na resposta ao efeito combinado

Apesar de, aparentemente, a metodologia utilizada para o estudo da combinação dos agentes agressores do betão, cloretos e carbonatação, em ambiente de laboratório, não ser a principal responsável pelos diferentes resultados obtidos no estudo da influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos, a escolha do tipo de ensaio pode influenciar no resultado obtido. Nesta pesquisa foram utilizados três tipos de ensaios acelerados que propiciam a penetração de cloretos: ciclos de imersão e secagem, migração de cloretos e difusão de cloretos por imersão.

No caso da utilização dos ciclos de imersão e secagem, no contexto da ação combinada, apesar de permitirem uma simulação mais próxima do ambiente real quando se investiga um ambiente específico como a zona de flutuação de maré, este tipo de ensaio pode conduzir a profundidades de carbonatação tão reduzidas que inviabilizam o estudo da ação combinada. Este facto está relacionado, principalmente, com o ambiente e o período de secagem utilizados durante o ensaio que, frequentemente, conduz a uma elevada humidade no interior do betão e que dificulta o desenvolvimento da frente de carbonatação uma vez que, como se sabe, a humidade no interior do betão é um dos principais parâmetros influenciadores do fenómeno da carbonatação.

No caso do ensaio de migração de cloretos, apesar de se tratar de um ensaio expedito, que permite acelerar um estudo que, por si só, demanda um elevado tempo de investigação

(fator muitas vezes limitativo para o desenvolvimento de pesquisas na área da durabilidade dos betões) é um ensaio cuja configuração possui estímulos externos, nomeadamente a utilização de corrente elétrica, que pode influenciar em todo o mecanismo de penetração de cloretos de maneira diferente do que acontece nos demais ensaios utilizados neste trabalho. Além disso, a determinação da profundidade de penetração de cloretos através da utilização de soluções de AgNO_3 , etapa que faz parte do procedimento indicado para a realização do ensaio de migração (E463, 2004), em matrizes cimentícias carbonatadas é um ponto ainda pouco esclarecido. Assim, considerações sobre o ensaio de migração de cloretos, no contexto da ação combinada, devem ser tomadas com bastante cautela.

Finalmente, sobre o ensaio de difusão de cloretos por imersão, pode-se dizer que parece ser a opção mais acertada no contexto da ação combinada. O maior inconveniente para a utilização deste ensaio, parece estar relacionado com a realização das análises químicas necessárias para o traçado dos perfis de cloretos. Estas análises exigem muito tempo, devido à natureza do processo e à quantidade elevada de amostras que precisa ser analisada para a determinação de um perfil de cloretos consistente. Por outro lado, a utilização do ensaio de difusão de cloretos por imersão permite uma análise mais refinada dos fenómenos envolvidos uma vez que permite analisar os cloretos totais, fixos e combinados, o que é uma grande mais-valia no contexto da ação combinada.

7.2.3. Influência da penetração de cloretos na evolução da frente de carbonatação em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes

O desenvolvimento da profundidade de carbonatação é influenciado pela presença de íões cloreto nas matrizes cimentícias, com e sem cinzas volantes. Neste sentido, os íões cloreto atuam de maneira a reduzir a profundidade de carbonatação alcançada. Esta redução na profundidade de carbonatação parece estar relacionada, principalmente, com duas características atribuídas à presença de NaCl na solução de imersão ou, no caso do ensaio de migração de cloretos, na solução catódica. A primeira diz respeito à capacidade do sal em bloquear fisicamente os poros da matriz e, conseqüentemente, dificultar a penetração do agente agressor através de um "efeito barreira". Já a segunda, está relacionada com o caráter higroscópico do sal, que pode ajudar a aumentar o teor de humidade no interior do provete e, eventualmente, prejudicar o desenvolvimento do processo de carbonatação.

7.2.4. O papel das cinzas volantes na ação combinada

Independentemente dos ensaios utilizados para combinar a ação dos agentes agressores (carbonatação seguida de penetração de cloretos), observa-se um aumento acentuado na penetração de cloretos para os provetes com CV submetidos à ação combinada.

No caso da utilização do ensaio de migração de cloretos na combinação dos agentes agressores, observa-se um aumento exponencial do coeficiente de difusão de cloretos, D , em função do aumento na profundidade de carbonatação. Apesar deste aumento, quando se compara o valor de D obtido para os betões com cinzas volantes com aquele obtido para os betões equivalentes (betões com características semelhantes, porém sem cinzas volantes), os betões com cinzas volantes parecem manter a sua eficiência face à penetração de cloretos uma vez que os valores de D para os betões equivalentes são bastante superiores.

Contudo, quando se compara o perfil de cloretos obtido para os betões com cinzas volantes com aquele obtido para os betões equivalentes, observa-se que, após sete meses de carbonatação acelerada, os betões com cinzas volantes apresentam um perfil de cloretos com valores muito superiores, ao longo de todo o perfil, aos valores apresentados para os betões equivalentes. Estes resultados apontam não só para uma perda da resistência à penetração de cloretos nos betões com CV, como, no limite, para o funcionamento das CV como um fator facilitador do transporte destes iões.

Neste sentido, é fundamental uma análise cuidada sobre a utilização de cinzas volantes em betões armados inseridos em ambientes fortemente contaminados com CO_2 e, ao mesmo tempo, sujeitos à ação dos iões cloretos. A monitorização de obras de arte inseridas neste contexto como, por exemplo, os túneis próximos ao mar ou sujeitos aos saís de degelo, deve ser considerada.

7.2.5. Contribuição ao estudo dos ciclos de imersão e secagem

Apesar da utilização dos ciclos de imersão e secagem ser recorrente na literatura, não há normas que auxiliem na definição de um ciclo apropriado aos objetivos individuais das diversas pesquisas. Neste sentido, algumas variáveis relacionadas com a realização dos

ciclos de imersão e secagem foram investigadas. As principais contribuições alcançadas são apresentadas a seguir:

- Com o objetivo de alcançar uma maior penetração de cloretos em um curto espaço de tempo, a melhor opção passa por utilizar ciclos curtos (sete dias), em detrimento dos longos (catorze dias), com 3,50% de NaCl na solução de imersão (em detrimento de 5,00 e 10,00% de NaCl), quatro dias de imersão e três dias de secagem (em detrimento de quatro e cinco dias de secagem);
- A utilização de uma solução de imersão saturada com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não apresenta uma influência significativa no resultado final da penetração de cloretos;
- A utilização de CO_2 no ambiente de secagem não apresenta uma influência significativa no resultado final da penetração de cloretos.

7.3. SUGESTÕES PARA DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Por se tratar de uma problemática real e ainda pouco investigada, o desenvolvimento de trabalhos futuros é fundamental para o avanço do conhecimento sobre a ação combinada dos cloretos e da carbonatação, em matrizes cimentícias com e sem cinzas volantes. Neste sentido, com base na análise dos resultados obtidos ao longo do trabalho e na revisão bibliográfica realizada até à fase final da investigação, sugerem-se aqui alguns tópicos que se creem importantes para complementar e acrescentar ao trabalho aqui realizado:

- Estudar alterações no ambiente de secagem dos ciclos de imersão e secagem, principalmente questões relacionadas com a variação na temperatura e da percentagem de CO_2 utilizada, a fim de definir um ciclo que conduza a um desenvolvimento significativo da frente de carbonatação;
- Ampliar o estudo da utilização de cinzas volantes em betões que possam estar inseridos em ambientes de ação combinada dos cloretos e da carbonatação, investigando, entre outras coisas, um período alargado de exposição aos agentes agressores combinados e, quando possível, estruturas reais;
- Analisar a influência da ação combinada na durabilidade de betões com outro tipo de cinzas como, por exemplo, cinzas de biomassa, cinzas de casca de arroz ou, ainda, betões com incorporação de resíduos utilizados, muitas vezes, em regiões específicas, devido a elevada quantidade da região;

- Desenvolver estudos em ambientes reais a fim de comparar estes resultados com os resultados teóricos conhecidos e, posteriormente, tentar estabelecer uma relação.

BIBLIOGRAFIA

- ACI-232.2R-96, 1996. *Use of fly ash in concrete*, s.l.: American Concrete Institute.
- Alonso, C., Acha, M., Andrade, C. & Sagera, J. L., 1994. Incidencia de la adición de cenizas volantes en la durabilidad de las estructuras de hormigón armado. *Hormigón y Acero, Asociación Científico-Técnica del Hormigón Estructural*, pp. 43-52.
- Alonso, C., Andrade, C., Castellote, M. & Castro, P., 2000. Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cement and Concrete Research*, pp. 1047-1055.
- Andrade, C., 1992. *Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras*. São Paulo: Pini.
- Andrade, C. & Alonso, C., 1997. *Modelling of skin effects on diffusion process in concrete*. St-Rémy-lés-Chevreuse, RILEM, pp. 182-194.
- ASTM-C618, 2015. *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, West Conshohocken: ASTM International.
- Babu, K. & Rao, G., 1996. Efficiency of flu ash in concrete with age. *Cement and Concrete Research*, Volume 3, pp. 465-474.
- Backus, J., McPolin, D. & Holmes, N., 2012. *Monitoring the interaction of combined mechanisms in the deterioration of concrete*. Belfast, Queen's University Belfast, p. Paper Number PRE38.
- Backus, J., McPolin, D., Holmes, N. & Long, A., 2014. *Combined chloride and carbon dioxide ingress in concrete exposed to cyclic wetting and drying*. Belfast, Queens University Belfast .
- Bakker, R. F. M., 1988. Initiation Period. Em: *Corrosion of steel in concrete*. New York: RILEM/ Chapman and Hall, pp. 22-55.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Saout, G. & Glasser, F., 2010. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, Volume 40, p. 1009–1022.
- Basheer, L., Kropp, J. & Cleland, D., 2001. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*, Março, Volume 15, pp. 93-103.
- Bioubakhsh, S., 2011. *The penetration of chloride in concrete subject to wetting and drying: measurement and modelling*, London: University College London.
- Birnin-Yauri, U. & Glasser, F., 1998. Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})_z2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding. *Cement and Concrete Research*, Volume 28, p. 1713–1723.
- Browne, R. D., 1991. *Field investigations: site & laboratory tests: maintenance repair and rehabilitation of concrete structures*. Lisboa: CEEC.
- Bulletin34, 2006. *Model code for service life design*, Switzerland: Federation Internationale Du Beton, FIB.
- Cabrera, J., 1999. *Design and Production of High Performance Concrete*. Sheffield, s.n., pp. 1-14.

- Cadore, W., 2008. *Estudo da carbonatação da camada de cobertura de protótipos de concreto com altos teores de adições minerais e cal hidratada*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Calçada, L., 2004. *Estudo da Eficácia do Ensaio de Migração de Cloretos na Previsão da Durabilidade dos Concretos*, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.
- Camões, A., 2002. *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes*, Guimarães: Faculdade de Engenharia da Universidade do Minho.
- Cascudo, O., 1997. *Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas*. 1ª ed São Paulo: Pini – UFG.
- CEB, 1992. Durable Concrete Structures. Em: *Design Guide*. London: COMITE EURO-INTERNACIONAL DU BETON .
- CEN/TS12390-12-FinalDraft, 2010. *Testing hardened concrete - Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method*, Brussels: European Committee for Standardization.
- Cervo, T., 2001. *Influência da finura e do teor de pozzolana na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Ceukelaire, L. & Nieuwenburg, D., 1993. Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 23, pp. 442-452.
- Chalee, W., Ausapanit, P. & Jaturapitakkul, C., 2010. Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis. *Materials & Design*, Volume 31, pp. 1242-1249.
- Chang, C. & Chen, J., 2006. The experimental investigation on concrete carbonation depth. *Cement and Concrete Research*, Volume 36, pp. 1760-1767.
- Cheewaket, T., Jaturapitakkul, C. & Chalee, W., 2012. Initial corrosion presented by chloride threshold penetration of concrete up to 10 year-results under marine site. *Construction and Building Materials*, pp. 693-698.
- Chengfang, Y., Ditao, N. & Daming, L., 2012. Effect of carbonation on chloride diffusion in fly ash concrete. *Disaster Advances*.
- Chindaprasirt, P., Rukzon, S. & Sirivivatnanon, V., 2008. Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*, p. 1701–1707.
- Chindaprasirt, P., Rukzon, S. & Sirivivatnanon, V., 2008. Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*, Volume 22, pp. 1701-1707.
- ConcreteSociety, 1987. *Permeability testing of site concrete. A review of methods and experience*, s.l.: s.n.
- Costa, A. & Appleton, J., 2001. Concrete carbonation and chloride penetration in a marine environment. *Concrete Science and Engineering*, pp. 242-249.
- Coutinho, A., 1988. Fabrico e produção do betão. Em: Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, p. 401.

- Coutinho, A. & Gonçalves, A., 1994. *Fabrico e propriedades do betão*. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Coutinho, J. S., 1998. *Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem*, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Oxford University Press.
- Crank, J. et al., 1981. *Diffusion processes in environmental systems*. Londres: Macmillan Press LTD.
- Cruz, H. et al., 2006. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 178, pp. 128-134.
- Dal Ri, M., 2002. *Efeito da adição de cal hidratada em concreto com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Damidot, D., Birmin-Yauri, U. & Glasser, F., 1994. Thermodynamic investigation of the CaO–Al₂O₃–CaCl₂–H₂O system at 25°C and the influence of N₂O. *Il Cemento*, Volume 4, p. 243–254.
- Dias, W., 2000. Reduction of cement sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research*, Volume 30, pp. 1255-1261.
- Dullien, F., El-Sayed, M. & Batra, V. K., 1977. Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 497-506.
- E390, 1993. *Betões - Determinação da resistência à penetração de cloretos - Ensaio de imersão*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- E391, 1993. *Betões - Determinação da resistência à carbonatação*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- E393, 1993. *Betões - Determinação da absorção de água por capilaridade*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- E394, 1993. *Betões - Determinação da absorção de água por imersão*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- E463, 2004. *Betões - Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por ensaio de migração em regime não estacionário*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- E464, 2007. *Betões - Metodologia prescritiva para uma vida útil de projecto de 50 e de 100 anos face às acções ambientais.*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- E465, 2007. *Betões - Metodologia para estimar as propriedades de desempenho do betão que permitem satisfazer a vida útil de projeto das estruturas de betão armado ou pré-esforçadas sob as condições ambientais XC e XS*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Ferreira, E., 2017. *Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos*, São Paulo: Universidade de São Paulo.
- Ferreira, P., 2015. *Análise da indução da corrosão por cloretos em concretos armados com adição de resíduo de tijolo moído a partir de ensaios acelerados*, Recife: Universidade Federal de Pernambuco.

- Ferreira, R. M., 2000. *Avaliação de ensaios de durabilidade do betão*, Guimarães: Faculdade de Engenharia da Universidade do Minho.
- Figueira, R., Sadovski, A., Melo, P. & Pereira, E., 2017. Chloride threshold value to initiate reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions: The influence of surface finishing and pH. *Construction and Building Materials*, pp. 183-200.
- Florea, M. V. A. & Brouwers, H. J., 2012. Chloride Binding related to Hydration Products - Part I: Ordinary Portland Cement. *Cemente and Concrete Research*, Volume 42, pp. 282-290.
- Frazão, C., 2013. *Durabilidade do betão auto-compactável reforçado com fibras de aço*, Guimarães: Faculdade de Engenharia da Universidade do Minho.
- Friedel, P., 1897. Sur un chloro-aluminate de calcium hydraté se maclant par compression. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, Volume 19, pp. 122-36.
- Gervais, C. et al., 2004. The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, pp. 119-131.
- Goni, S. & Guerrero, A., 2003. Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, pp. 21-26.
- Helene, P. R. L., 1993. *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*, São Paulo: Universidade de São Paulo.
- Holthuisen, P., 2016. *Chloride ingress of carbonated blast furnace slag cement mortars*, Delft: Delft University of Technology.
- Hong, K., 1998. *Cyclic wetting and drying and its effects on chloride ingress in concrete*, Toronto: University of Toronto.
- Honglei, C., Song, M. & F., P., 2018. Influence of carbonation on “maximum phenomenon” in surface layer of specimens subjected to cyclic drying-wetting condition. *Cement and Concrete Research*, Volume 103, pp. 95-109.
- Honglei, C., Song, M. & Pan, F., 2018. Influence of carbonation on “maximum phenomenon” in surface layer of specimens subjected to cyclic drying-wetting condition. *Cement and Concrete Research*, Volume 103, pp. 95-109.
- Hoppe Filho, J., 2008. *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto*, São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Hyvert, N. et al., 2010. Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, Volume 40, p. 1582–1589.
- Ihekwha, N., Hope, B. & Hansson, C., 1996. Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 26, pp. 1095-1107.
- INFRASTRUCTURE, R. C., s.d. *America Society of Civil Engineers*. [Online] Available at: <http://www.infrastructurereportcard.org/> [Acedido em Maio 2017].

- Johannesson, B. & Utgenannt, P., 2001. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, Volume 31, pp. 925-931.
- Jung, S., Choi, Y. & Lee, B., 2007. *Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete*. Seoul, s.n.
- Jung, S., Choi, Y. & Lee, B., 2007. *Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete*. Seoul, Korea, s.n., pp. 1191-1196.
- Khunthongkeaw, J., Tangtermsirikul, S. & Leelawat, T., 2006. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, Volume 20, pp. 744-753.
- Kobayashi, K. et al., 1989. Carbonation and concentration of chloride in concrete containing chlorides. *Kenkyin*, p. 930– 932.
- Kulakowski, M., 2002. *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa*, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Kuosa, H. et al., 2014. Effect of coupled deterioration by freeze–thaw, carbonation and chlorides on concrete service life. *Cement & Concrete Composites*, Volume 47, p. 32–40.
- Lage, J. R. M., 2013. *Estudo da influência da amostragem e da metodologia de colheita de betão em pó para a determinação do teor de cloretos*, Lisboa: Instituto Superior Técnico.
- Lannegrand, R., Ramos, G. & Talero, R., 2001. Condition of knowledge about the Friedel’s salt. *Materiales de Construcción*, pp. 63-71.
- Lee, M. K., Jung, S. H. & Oh, B. H., 2013. Effects of carbonation on chloride penetration in concrete. *ACI Materials Journal*, Setembro, Volume 110-M51, pp. 559-566.
- Leivo, M. et al., 2011. *Effect of interacted deterioration parameters on service life of concrete structures in cold environments. Laboratory test results 2009 - 2011.*, Spoo: VTT.
- Liu, R. J. L. X. J. X. C. S. Z., 2014. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. *Construction and Building Materials*, Volume 56, pp. 16-20.
- Malheiro, R., 2008. *Influência do revestimento de argamassa no transporte de cloretos em estruturas de concreto armado inseridas no meio urbano*, João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba.
- Malheiro, R. et al., 2014. Carbonation front progress in mortars containing fly ash considering the presence of chloride ions. *Key Engineering Materials* .
- Malheiro, R. et al., 2014. *Effect of carbonation on the chloride diffusion of mortar specimens exposed to cyclic wetting and drying*. São Paulo, s.n., pp. 482-489.
- Malhotra, V. M., 1999. Making concrete “greener” with fly ash. *Concrete International, ACI*, pp. 61-66.
- Mangat, P. & Molloy, B., 1994. Prediction of free chloride concentration in concrete using routine inspection data. *Magazine of Concrete Research*, Volume 46, pp. 279-287.
- McPolin, D. O. et al., 2007. New test method to obtain pH profiles due to carbonation of concretes containing supplementary cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 19, pp. 936-946.

- Medeiros, M., Borba, A., Filho, J. & Helene, P., 2012. Ensaio de migração de cloretos para concreto: influência do número de fatias extraídas. *REM*, Volume 65, pp. 475-481.
- Mehta, P. & Monteiro, P., 1994. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo (1ª edição): PINI.
- Meira, G., Andrade, C., Vilar, E. & Nery, K., 2014. Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone. *Construction and Building Materials*, pp. 289-298.
- Mohammed, T. U. & Hamada, H., 2003. Relationship Between Free Chloride and Total Chloride Contents in Concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, pp. 1487-1490.
- Montemor, M. F., Cunha, M. P., Ferreira, M. G. & Simões, A. M., 2002. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and Concrete Composites*, Fevereiro, pp. 45-53.
- Morandau, A., Thiéry, M. & Dangla, P., 2015. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. *Cement and Concrete Research*, Janeiro, Volume 67, pp. 226-236.
- Moreira, B., 2004. *Estudo da penetração de cloretos na camada de cobrimento do concreto com altos teores de cinza volante*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Nepomuceno, A. A., 2005. *Mecanismo de Transporte de Fluidos no Concreto*. In: *Concreto: Ensino, Pesquisas e Realizações*. São Paulo: IBRACON.
- Netto, R., 2006. *Materiais pozolânicos*, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.
- Neville, A. M., 1997. *Propriedades do Concreto*. São Paulo: PINI.
- Ngala, V. & Page, C., 1997. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, Volume 27, pp. 995-1007.
- Ngala, V. T. & Page, C. L., 1997. Effect of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, Julho, Volume 27, pp. 995-1007.
- Nielsen, E. P. & Geiker, M. R., 2003. Chloride diffusion in partially saturated cementitious material. *Cement and Concrete Research*, pp. 133-138.
- NP-EN12350-2, 2009. *Ensaio do betão fresco - Parte 2: Ensaio de abaixamento*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- NP-EN12390-3, 2011. *Ensaio de betão endurecido - Parte 3: Resistência à compressão de provetes de ensaio*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- NP-EN12390-3, 2011. *Ensaio do betão endurecido - Parte 3: Resistência à compressão de provetes*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- NP-EN196-2, 2006. *Métodos de ensaio de cimentos - Parte 2: Análise química dos cimentos*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- NP-EN206-1, 2007. *Betão - Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- NP-EN933-1, 2014. *Ensaio das propriedades geométricas dos agregados - Parte 1: Análise granulométrica; Método da peneiração*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.

- NP-EN934-2, 2009. *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção - Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e etiquetagem*, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- Papadakis, V. G., 2000. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, Volume 30, p. 291–299.
- Parrott, L. J., 1987. *A Review of Carbonation in Reinforced Concrete*. s.l.:Cement and Concrete Association: Building Research Establishment.
- Parrott, L. J., 1987. *A Review of Carbonation in Reinforced Concrete*. s.l.:Cement and Concrete Association: Building Research Establishment.
- Páscoa, L., 2012. *Índice de secagem com parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores*, Lisboa: Instituto Superior Técnico.
- Pauletti, C., 2004. *Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação*, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Pauletti, C., 2004. *Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação*, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Pruckner, F. & GjØrv, O., 2004. Effect of CaCl₂ and NaCl additions on concrete corrosivity. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, p. 1209–1217.
- Rato, V., 2006. *Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas*, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa.
- Real, L. V., Oliveira, D. R. B., Soares, T. & Medeiros, M. H. F., 2015. Método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata para avaliação da penetração de cloretos em concreto: estado da arte. *Revista ALCONPAT*, Agosto, Volume 5, pp. 149-159.
- Reis, R., Malheiro, R., Camões, A. & Ribeiro, M., 2015. Carbonation resistance of high volume fly ash concrete. *Key Engineering Materials*, Volume 634, pp. 288-299.
- RILEM-CPC-18, 1988. Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Material and Structures*, Volume 18, pp. 453-455.
- RILEM-TC-116-PCD, 1999. Permeability of Concrete as a Criterion of its Durability. *Materials and Structures*, Volume 32, pp. 174-179.
- RILEM-TC-178-TCMa, 2002. Testing and modelling chloride penetration in concrete: Analysis of total chloride content in concrete. *Materials and Structures*, Novembro, Volume 35, pp. 583-585.
- RILEM-TC-178-TCMb, 2002. Testing and modelling chloride penetration in concrete: Analysis of water soluble chloride content in concrete. *Materials and Structures*, Novembro, Volume 35, pp. 586-588.
- RILEM-TC-178-TMC, 2013. Testing and modelling chloride penetration in concrete: Methods for obtaining dust samples by means of grinding concrete in order to determine the chloride concentration profile. *Materials and Structures*, Volume 46, pp. 337-344.
- Sadovski, A., 2014. *Teor crítico de cloretos para iniciação da corrosão do aço no betão. Influência do estado de superfície da armadura.*, Lisboa: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

- Saeki, T., 2002. *Effect of carbonation on chloride penetration in concrete*. Madrid, s.n.
- Saetta, A., Scotta, R. & Vitaliani, V., 1993. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete. *ACI Materials Journal*, Volume 90, pp. 441-451.
- Sperb, J., 2003. *Carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Sryavanshi, A. K. & Swamy, R. N., 1996. Stability of Friedel's Salt in carbonated concrete structural elements. *Cement and Concrete Research*, Volume 26, pp. 729-741.
- Stanish, K., Hooton, R. & Thomas, M., 1997. *Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete*, Ontario: Department of Civil Engineering, University of Toronto.
- Stump, M., 2003. *Carbonatação de concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Suryavanshi, A., Scantlebury, J. & Lyon, S., 1995. The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement. *Cement and Concrete Research*, Volume 25, pp. 581-592.
- Suryavanshi, A. & Swamy, R. N., 1996. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. *Cement and Concrete Research*, pp. 729-741.
- Talero, R., 2010. Expansive synergic effect of ettringite from pozzolan (metakaolin) and from OPC, co-precipitating in a common plaster-bearing solution. Part I: by cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, Volume 24, pp. 1779-1789.
- Talero, R., 2012. Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. *Construction and Building Materials*, Volume 33, pp. 164-180.
- Talero, R. et al., 2011. Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. *Construction and Building Materials*, Volume 25, pp. 2370-2380.
- Taylor, H., 1997. *Cement chemistry*. London: Thomas Telford.
- Thomas, M., 1996. Chloride thresholds in marine concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 26, pp. 513-519.
- Tuutti, K., 1982. *Corrosion of steel in concrete*. Suécia: CBI.
- Vaghetti, M. A. O., 1999. *Efeitos da cinza volante com cinza da casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland*, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria.
- Velosa, A. L., 2006. *Argamassa de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas*, Aveiro: Universidade de Aveiro.
- VIMAGUA, 2017. *Empresa de água e saneamento de Guimarães e Vizela*. [Online] Available at: <http://www.vimagua.pt/s/91> [Acedido em Junho 2017].
- Wang, Y., Nanukuttan, S., Bai, Y. & Basheer, P., 2017. Influence of combined carbonation and chloride ingress regimes on rate of ingress and redistribution of chlorides in concretes. *Construction and Building Materials*, Volume 140, p. 173-183.

-
- Wan, X., Wittmann, F., Zhao, T. & Fan, H., 2013. Chloride content and pH value in the pore solution of concrete under carbonation. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*.
- Washburn, E., 1921. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, Volume 7, p. 115–116.
- Ye, H. et al., 2016. Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation. *Construction and Building Materials*, Volume 112, p. 457–463.
- Younsi, A., Turcry, P., Ait-Mokhtar, A. & Staquet, S., 2003. Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying. *Cement and Concrete Research*, Volume 43, p. 25–33.
- Zhang, D. & Shao, Y., 2016. Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete. *Construction and Building Materials*, Volume 123, p. 516–526.
- Zhang, M. & Islam, J., 2012. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volume fly ash or slag. *Construction and Building Materials*, April, Volume 29, p. 573–580.
- Zhu, Q. et al., 2012. Effect of chloride salt type on chloride binding behavior of concrete. *Construction and Building Materials*, Volume 37, pp. 512-517.

