

## MATRIZES CIMENTÍCEAS COM ELEVADO VOLUME DE CINZAS VOLANTES E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO: ESTUDO DA CARBONATAÇÃO



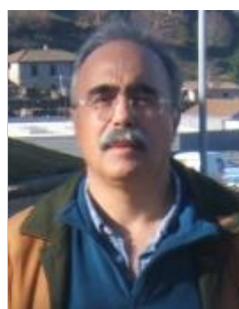
Rui Reis \*

Investigador  
Universidade do Minho  
Guimarães - Portugal  
ruicunhareis@gmail.com



Aires Camões

Professor  
Universidade do Minho  
Guimarães - Portugal  
aires@civil.uminho.pt



Manuel Ribeiro

Professor  
UIDM, ESTG, IPVC  
Viana do C. - Portugal  
ribeiro@estg.ipvc.pt



Raphaele Malheiro

Investigadora  
Universidade do Minho  
Guimarães - Portugal  
raphamalheiro@gmail.com

### SUMÁRIO

O crescente volume de incorporação de cinzas volantes como substituição do cimento poderá ser um veículo para produzir um betão mais ecológico e eficiente. No entanto, a tecnologia atual não permite que este tipo de betão seja realmente eficaz, pois a sua resistência à carbonatação poderá ser menor. Além disso, a tendência demográfica para as populações aglomerarem-se em meios cada vez mais urbanos e industrializados, proporciona um ambiente cada vez mais agressivo e exigente para as estruturas de betão. Aborda-se uma metodologia para a mitigação deste problema, adicionando hidróxido de cálcio na composição do betão. Neste contexto desenvolveu-se uma campanha experimental em argamassas com o objetivo de caracterizar a resistência à compressão e à carbonatação. Os resultados sugerem que esta tecnologia pode ser aplicada no betão de modo vantajoso.

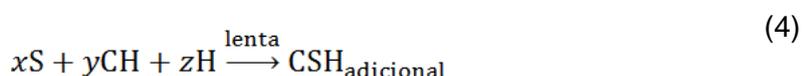
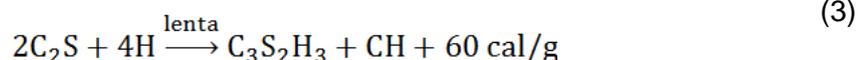
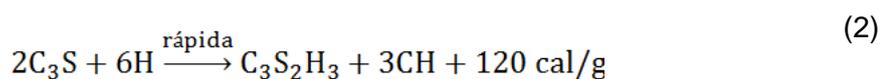
**Palavras-chave:** Carbonatação, cinzas volantes, hidróxido de cálcio, durabilidade, sustentabilidade.

## 1. INTRODUÇÃO

A carbonatação do betão é uma das formas de ataque mais preponderantes nas estruturas de betão armado, sendo, por esse facto, uma das causas mais importantes na degradação das estruturas de betão e nos seus custos de reabilitação [1-5]. Um dos motivos deve-se à evidência desta patologia ser mais suscetível em zonas urbanas, industriais ou em locais com elevadas concentrações de dióxido de carbono [6], pelo que acaba por ser dominante precisamente nos meios de maior desenvolvimento da civilização que são tendencialmente mais urbanos.

Mas, a suscetibilidade ao ataque dos agentes exteriores também está relacionada com a qualidade do betão. Neste contexto, o betão da era moderna poderá ser mais vulnerável à carbonatação do que o betão tradicional devido ao crescente uso de adições pozolánicas. De facto, o uso de adições no betão como substituição do cimento, tais como as cinzas volantes, é um meio eficaz para reutilizar um subproduto industrial poluente [7-11], produzindo-se um betão mais ecológico e sustentável [12]. No entanto, quando pretendemos incorporar um elevado volume destas adições, os compostos alcalinos do betão serão consumidos, nomeadamente o hidróxido de cálcio (CH), reduzindo o pH do betão, podendo destruir desta forma a camada passivante que protege as armaduras da corrosão [1, 6, 13].

De uma forma simplificada, os hidróxidos alcalinos da pasta hidratada, principalmente os hidróxidos de potássio, de sódio e de cálcio (CH) são suscetíveis de reagir com o dióxido de carbono do meio ambiente ( $\bar{C}$ ), numa reação denominada carbonatação. A reação mais importante é a do hidróxido de cálcio, cujo produto é o carbonato de cálcio ( $\bar{C}\bar{C}$ ) (eq. 1). Durante a hidratação do cimento, o silicato tricálcio e o silicato bicálcio reagem com a água originando bissilicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e CH (eq. 2 e 3). Na presença de adições pozolánicas, estas reagem com este CH originando ainda mais C-S-H. No caso de se encontrarem muitas adições disponíveis para reagirem com o CH, poderá dar-se a queda da alcalinidade do betão, ficando este mais suscetível à carbonatação [14]. Caso este betão esteja sujeito à carbonatação, originará uma queda ainda mais acentuada do pH, agravando todo o processo.



No presente trabalho propõem-se adicionar CH na fase de amassadura, de forma a mitigar a carbonatação nos betões com elevado volume de cinzas volantes. Sugerem-se 2 vantagens para esta metodologia: maior quantidade de reagente para produção de mais silicatos hidratados adicionais e também, maior alcalinidade para manter intacta a camada passivante protetora das armaduras (Fig.1).

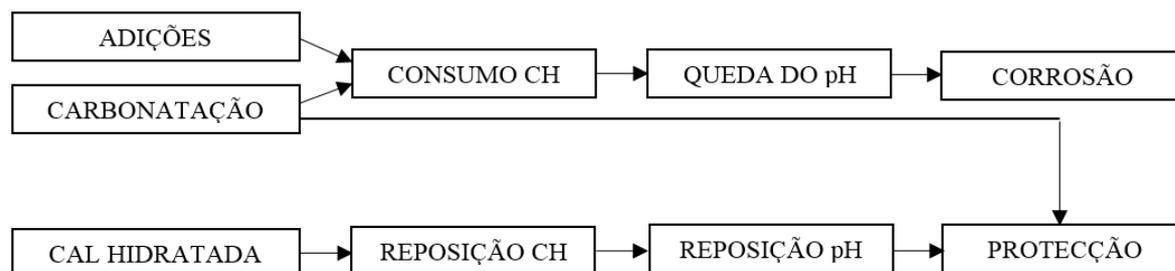


Figura 1. Carbonatação com elevado volume de adições

## 2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O desenvolvimento da pesquisa baseou-se na avaliação de uma mistura de elevado desempenho, referente a um betão autocompactável com  $500\text{kg/m}^3$  de cimento,  $1097\text{ kg/m}^3$  de brita,  $731\text{ kg/m}^3$  de agregado fino (M), para uma razão água ligante (A/L) de 0.25. Foram realizados estudos em argamassas, mantendo a proporção anterior, e para 3 grupos distintos: só cimento (C), cimento com 50% de incorporação de cinzas volantes (CV) em massa do ligante ( $L=C+CV$ ), e cimento com 50% de incorporação de cinzas volantes em massa do ligante mais hidróxido de cálcio ( $C_{\text{HID}}$ ) em substituição do agregado (M). Para cada mistura foram testadas 3 razões A/L (0.25, 0.30 e 0.35), mantendo-se uma dose contante de superplastificante (SP) de 1.70% em massa do ligante.

Foram produzidos provetes  $40 \times 40 \times 160\text{ mm}^3$ , curados imersos em água saturada em hidróxido de cálcio durante 38 dias, depois foram preconditionados numa estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 dias, seguido de selagem de 4 faces opostas com parafina, posteriormente, foram conservados em câmara climática para ensaio de carbonatação acelerada durante 100 dias, com  $4 \pm 0.5\%$  de  $\text{CO}_2$ ,  $55 \pm 5\%$  de HR e a  $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ , para, finalmente, serem partidos e pulverizados com dois tipos de indicadores ácido-base (timolftaleína e fenolftaleína), medindo-se a frente de carbonatação com um paquímetro digital. Após o ensaio de carbonatação, os provetes foram ensaiados à compressão, considerando um prisma equivalente de  $40\text{ mm}^3$ .

Quadro 1 – Composições estudadas

Designação	A/L	Materiais						
		L [kg/m <sup>3</sup> ]	C [kg/m <sup>3</sup> ]	CV [kg/m <sup>3</sup> ]	C <sub>HID</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	M [kg/m <sup>3</sup> ]	A [kg/m <sup>3</sup> ]	SP [%L]
I 100C *	0.25	856	856	0	0	1252	214	1.70
	0.30	856	856	0	0	1141	257	1.70
	0.35	856	856	0	0	1029	300	1.70
II 50C+50CV *	0.25	856	428	428	0	1151	214	1.70
	0.30	856	428	428	0	1040	257	1.70
	0.35	856	428	428	0	928	300	1.70
III 50C+50CV+2,5C <sub>HID</sub>	0.25	856	257	599	21.4	1126	214	1.70
	0.30	856	257	599	21.4	1015	257	1.70
	0.35	856	257	599	21.4	903	300	1.70
IV 50C+50CV+5C <sub>HID</sub>	0.25	856	257	599	42.8	1101	214	1.70
	0.30	856	257	599	42.8	990	257	1.70
	0.35	856	257	599	42.8	878	300	1.70
V 50C+50CV+10C <sub>HID</sub>	0.25	856	257	599	85.6	1051	214	1.70
	0.30	856	257	599	85.6	940	257	1.70
	0.35	856	257	599	85.6	828	300	1.70
VI 50C+50CV+15C <sub>HID</sub> *	0.25	856	428	428	128	1002	214	1.70
	0.30	856	428	428	128	890	257	1.70
	0.35	856	428	428	128	779	300	1.70
VII 50C+50CV+20C <sub>HID</sub>	0.25	856	257	599	171.2	952	214	1.70
	0.30	856	257	599	171.2	840	257	1.70
	0.35	856	257	599	171.2	728	300	1.70
VIII 50C+50CV+30C <sub>HID</sub> *	0.25	856	428	428	257	852	214	1.70
	0.30	856	428	428	257	740	257	1.70
	0.35	856	428	428	257	628	300	1.70



Figura 2. Selagem com parafina

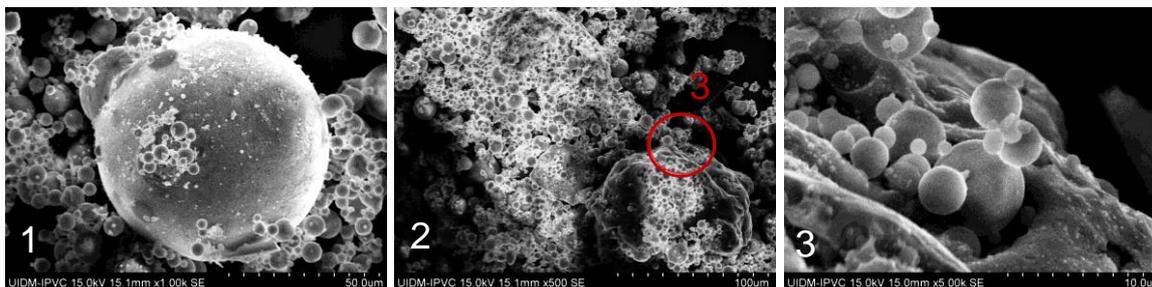


Figura 3. Imagens das cinzas volantes observadas por MEV

Quadro 2 – Características dos materiais

	CEM I 42.5R		CV		C <sub>HID</sub>
<i>Propriedades químicas [%]</i>	[16]	FRX	MEV	DRX	ATS/DRX [17]
SiO <sub>2</sub>	18.27	49.12	56.83	28.7 vítreo *	< 0.4 [17]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.75	27.30	28.59	22.1 vítreo *	< 0.5 [17]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23	8.19	6.86	4.8 vítreo *	< 0.08 [17]
CaO	63.94	2.36	1.80		
CaO livre	1.39				
MgO	1.31	1.42			< 0.85 [17]
SO <sub>3</sub>	3.05	1.30			
K <sub>2</sub> O	0.57	3.34	1.97		
Na <sub>2</sub> O		0.99	1.78		
TiO <sub>2</sub>		2.32			
Cl <sup>-</sup>	0.09				
Outros				15.4 vítreo *	
Teor Carbono			3.65		
Perda ao fogo	2.72	3.97			
Resíduo insolúvel	0.74				
<i>Propriedade físicas</i>					
Massa volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	3100		2420		600 [17]
Sup.esp. Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	4315				
<i>Propriedades mineralógicas [%]</i>					
Quartzo				18.41	
Mulite				7.18	
Hematite				3.41	
Total fase cristalina *				29.00	
Total fase vítrea				71.00	
Portlandite					75.8
Calcite					22.6
* Metodologia Rietveld					

Também foram produzidos provetes cúbicos com 50 mm<sup>3</sup> de aresta para ensaios à compressão de argamassas não carbonatadas e carbonatadas, aos 140 dias de maturidade, sob as mesmas condições de cura. Estes ensaios apenas incidiram sobre 4 amassaduras, representativas das restantes amostras (assinaladas com \* no Quadro 1). Em todas as misturas foi avaliada a trabalhabilidade recorrendo ao ensaio de espalhamento [15].

No que respeita aos materiais utilizados, o cimento foi do tipo CEM I 42.5R proveniente do centro de produção do Outão da Secil, areia rolada de rio 0/4, superplastificante de base éter policarboxílico modificado referência BASF Glenium Sky 617, o hidróxido de cálcio foi adicionada na forma de cal hidratada CALCIDRATA e cinzas volantes da Central Termoelétrica do Pego. Estas foram caracterizadas quimicamente e mineralogicamente com ensaios de difração de raios X (DRX) utilizando uma metodologia de Rietveld, microscópio eletrónico de varrimento (MEV) e análises térmicas simultâneas (ATS). Verificou-se que as cinzas volantes eram essencialmente constituídas por cenosferas, estando uma pequena percentagem aprisionada em aglomerados de carbono (Fig. 3), possuindo uma fase vítrea de cerca de 71% e um teor de carbono de 3.65%, prevendo-se uma reatividade razoável. A caracterização das cinzas volantes bem como da cal hidratada foi realizada num estudo anterior [18], cujos resultados finais estão patentes no Quadro 2.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Trabalhabilidade

A trabalhabilidade foi avaliada através do ensaio de espalhamento, imediatamente após o fabrico das argamassas. Foi verificado que as cinzas volantes aumentaram a trabalhabilidade e que a adição de cal hidratada diminuiu a trabalhabilidade de forma consistente (Figura 4). Apurou-se também que a mistura de cinzas volantes com 5% de C<sub>HID</sub> apresentou os mesmos resultados que a composição de referência, sem adições. Conclui-se que trabalhabilidade poderá ser um parâmetro incompatível com elevados volumes de incorporação de cal hidratada e reduzidas razões A/L, de tal forma evidente, que a partir de 15% de incorporação de cal hidratada já não foi possível fabricar composições com razão A/L de 0.25.

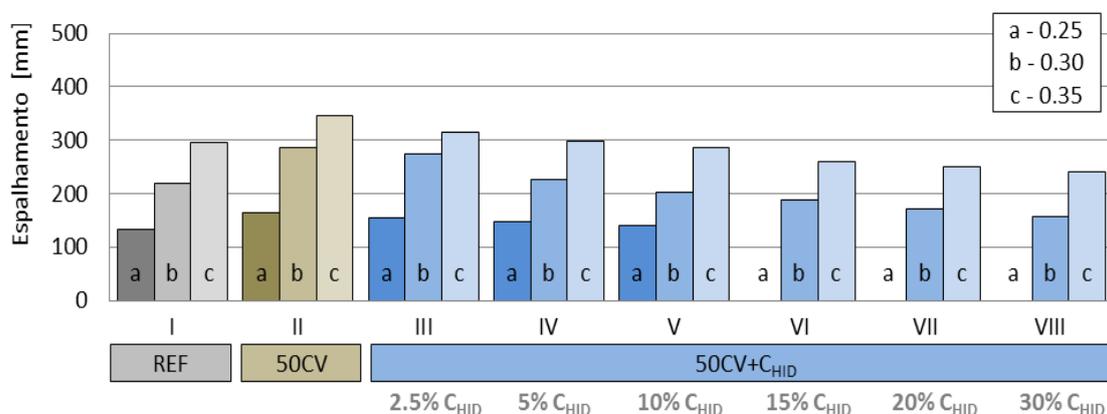


Figura 4. Trabalhabilidade

### 3.2 Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão evidenciaram por um lado, que a utilização de cinzas volantes reduziu a capacidade resistente das misturas, e por outro lado, que a incorporação de cal hidratada aumentou essa mesma capacidade face às misturas com apenas cinzas volantes (Fig. 5). Tal deve-se, como hipótese, ao aumento de C-S-H adicional proporcionado pelo incremento de CH disponível para reagir com a parte vítrea das cinzas volantes. Não ficou totalmente claro se o excesso de cal hidratada proporciona sempre melhores resistências à compressão, mas pôde-se verificar que os melhores resultados com as adições sucederam para uma incorporação até 10% de  $C_{HID}$  e para uma razão A/L de 0.25. Para percentagens superiores a 10%, aparentemente não é vantajoso do ponto de vista da resistência mecânica a introdução de mais cal hidratada.

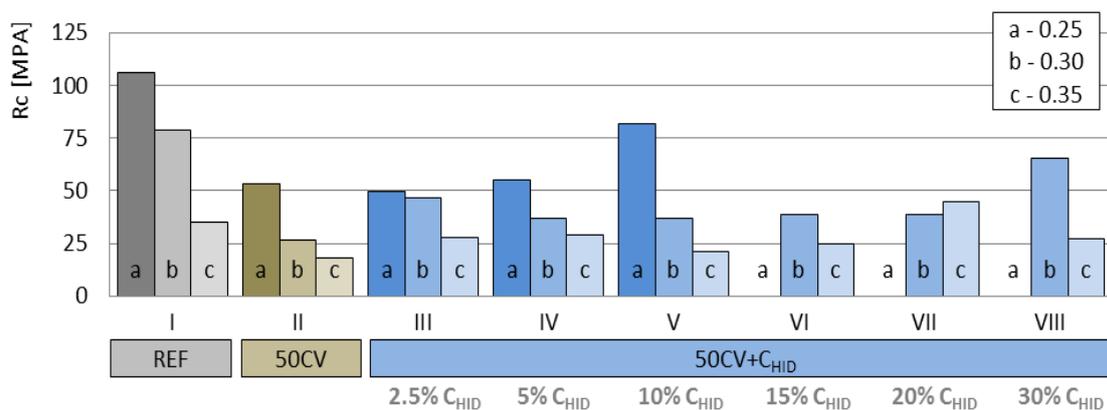


Figura 5. Resistência à compressão de provetes carbonatados

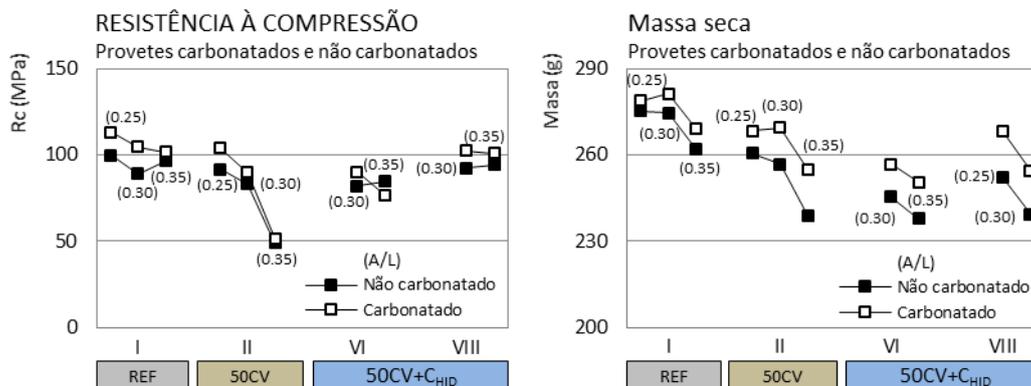


Figura 6. Efeito da carbonatação na resistência e na massa seca

O estudo da influência da carbonatação na resistência à compressão e na massa seca foi realizado numa gama de provetes limitada, com 140 dias de maturidade (Fig. 6). De forma a uniformizar as condições de ensaio, antes da medição das massas dos provetes garantiu-se primeiramente a sua saturação, seguido de secagem em estufa ventilada a  $105 \pm 5$  °C até ser atingida a massa constante, com diferença de massas inferior a 0.1% da média de duas leituras durante um intervalo de 24 horas. Verificou-se que os provetes carbonatados apresentaram maior resistência à compressão e maior massa seca. Sugere-se que durante o processo de carbonatação, desenvolveu-se um aumento de densidade das argamassas na zona carbonatada, tendo como consequência um aumento da sua massa e na resistência à compressão.

### 3.3 Carbonatação

Na Fig. 7 representa-se a profundidade de carbonatação avaliada com timolftaleína. Tal como esperado, a carbonatação foi mais severa nas misturas com cinzas volantes devido ao consumo do CH de acordo com a Equação 4. O emprego de cal hidratada na composição foi mais vantajoso numa incorporação entre 2.5 a 10%, conseguindo-se obter um ganho de até 57% face às misturas com cinzas volantes sem cal hidratada. A partir de uma incorporação superior não se obteve tantas vantagens, provavelmente porque este incremento excessivo de CH não encontrou mais fase vítrea das cinzas volantes disponível para a reação. Neste caso, o acréscimo de alcalinidade pode não ser suficiente para evitar a carbonatação, provavelmente devido à menor compacidade da matriz e consequente incapacidade de impedir a difusão do agente químico agressor. Com razões A/L elevadas o resultado também foi pior, provavelmente devido ao aumento da porosidade da matriz.

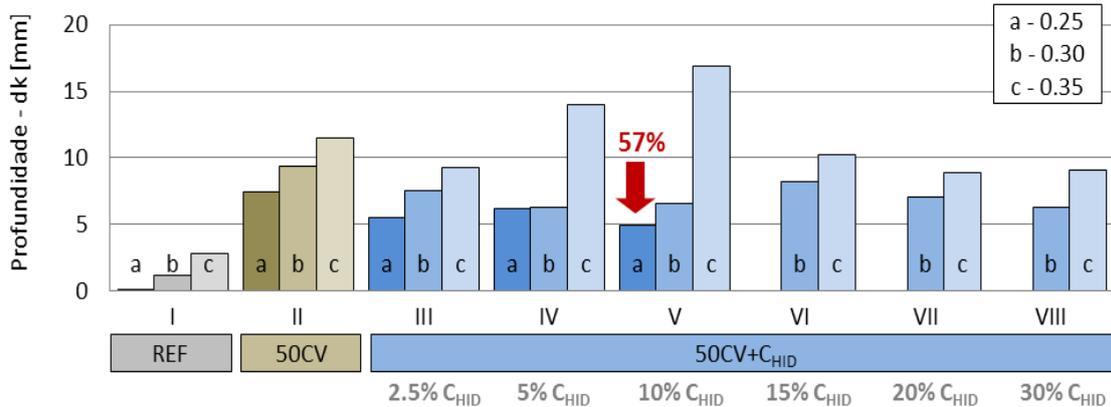


Figura 7. Profundidade de carbonatação com timolftaleína

Os indicadores ácido-base não medem a carbonatação mas sim o pH, estando relacionados, de forma aproximada, com a frente de carbonatação. A fenolftaleína apresenta uma gama de viragem entre pH 8.2 e 9.8 (incolor a violeta) e a timolftaleína uma gama entre pH 9.3 e 10.5 pH (incolor a azul). Desta foram, a utilização de timolftaleína permitiu antecipar o valor da profundidade de carbonatação, principalmente no que se refere às misturas sem qualquer tipo de adições (mistura I). Após 100 dias de carbonatação acelerada, a fenolftaleína não indicava a existência de uma frente de carbonatação. Mesmo perante esta desvantagem, a avaliação geral com fenolftaleína foi positiva, pois apurou-se que a tendência da investigação foi semelhante (Fig. 8). Além disso, as pequenas diferenças encontradas são coerentes com o erro de medição da frente de carbonatação.

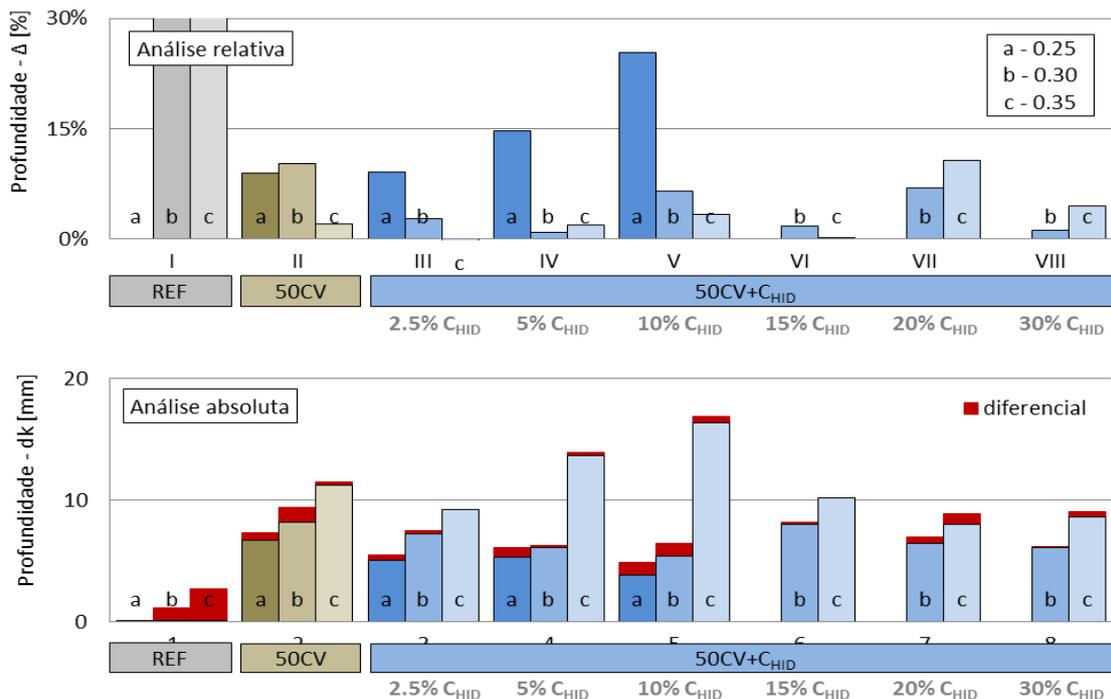


Figura 8. Razão entre timolftaleína e fenolftaleína

### 3.4 Resistividade elétrica

Por observação da Fig. 9, representando a profundidade de carbonatação (barras) e a resistividade elétrica (linhas), é possível concluir que esta última aumentou com a incorporação de adições bem como com a diminuição da razão A/L. A utilização de cal hidratada também aumentou a resistividade elétrica, no entanto os melhores valores encontram-se em volumes mais moderados, entre 2.5 e 10% de  $C_{HID}$ . A resistividade elétrica apresentou uma tendência inversa com a profundidade de carbonatação, pelo que quanto menor a resistividade elétrica, menor a profundidade de carbonatação. Esta tendência foi clara para as misturas com apenas cimento (I) ou com cimento e cinzas volantes (II). Nas misturas com cal hidratada a tendência não foi tão evidente, mas verificaram-se que os valores mais baixos de resistividade elétrica para a razão A/L de 0.25 e 0.35 encontram-se para uma incorporação de cal hidratada de 5%, o que é congruente com os demais resultados.

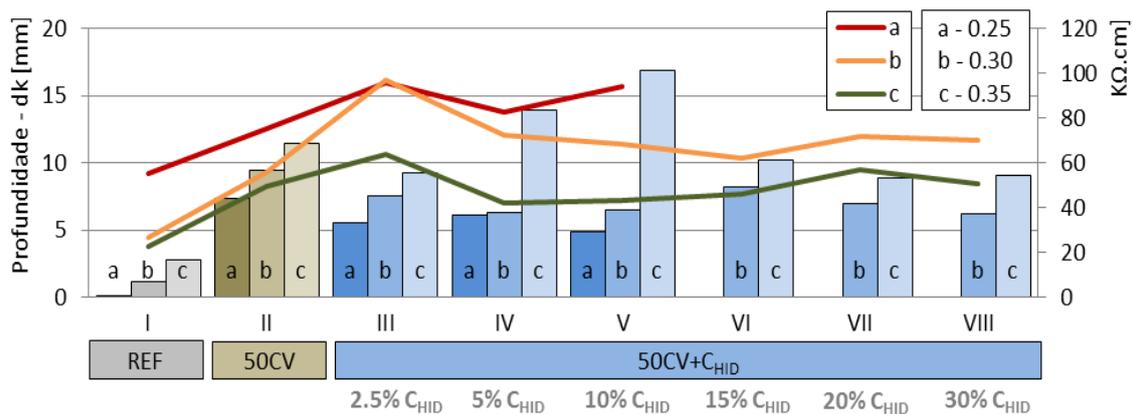


Figura 9. Carbonatação Vs resistividade elétrica.

## 4. CONCLUSÃO

A metodologia de adição artificial de hidróxido de cálcio em argamassas com elevado volume cinzas volantes apresenta-se como possível e eficaz. Permite obter sinergias entre o ganho de capacidade mecânica e resistência à carbonatação. O possível aumento da densidade da matriz pode permitir ainda uma capacidade superior para evitar a difusão dos agentes agressores. O facto de se adicionar hidróxido de cálcio no início da composição, contrariamente ao que acontece naturalmente com o desenrolar da hidratação do cimento, poderá alterar a cinética da reação e consequentemente a microestrutura do material hidratado, pelo que é necessário algumas reservas.

Verificou-se que os melhores resultados ocorreram para uma adição de cal hidratada entre 2.5% até 10%, conseguindo-se com esta última uma superior resistência à carbonatação até 57% face a uma mistura com apenas cinzas volantes. Embora este

trabalho em argamassas sugira as vantagens do método, muitos mais estudos terão de ser realizados, principalmente em composições de betão de elevado desempenho ( $A/L \leq 0.40$ ), com elevado volume de adições, mas com quantidade máxima de ligante até aos  $350 \text{ kg/m}^3$ .

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às equipas do Laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Minho e da Unidade de Investigação e Desenvolvimento de Materiais da ESTG do Instituto Politécnico de Viana do Castelo na colaboração desta investigação. Agradecem também a Secil SA, Basf e Mota Engil SA pela amável cedência do cimento, superplastificante e das cinzas volantes, respetivamente.

As instalações do MEV e do DRX foram financiadas por fundos do FEDER através do QREN – Aviso SAIECT-IEC/2/2010, Operação NORTE-07-0162-FEDER-000050.

## REFERÊNCIAS

- [1] Lee, H.J., et al., “A study for carbonation degree on Concrete using a phenolphthalein indicator and fourier-transform infrared spectroscopy”. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2012. 34(62): p. 184-190.
- [2] Torgal, F.P., et al., “An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: evaluation, use of SCMs and/or RAC”. *Construction and Building Materials*, 2012. 36(0): p. 141-150.
- [3] Gonen, T. and S. Yazicioglu, “The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete”. *Construction and Building Materials*, 2007. 21(5): p. 1040-1045.
- [4] Polito, G., “Corrosão em estruturas de concreto armado: causas, mecanismos, prevenção e recuperação”, in *Engenharia civil*. 2006, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
- [5] Thiery, M., “Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques”, in *Engenharia civil*. 2005, Ecole des Ponts ParisTech.
- [6] Papadakis, V.G., “Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress”. *Cement and Concrete Research*, 2000. 30(2): p. 291-299.
- [7] Isaia, G.C. and A.L.G. Gastaldini, “Concrete sustainability with very high amount of fly ash and slag”. *IBRACON. structures and materials journal*, 2009. 2(3 (September)): p. 244-253.
- [8] Isaia, G.C. and A.L.G. Gastaldini, “Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um caso de estudo”. *Ambiente Construído*, 2004. 4(2): p. 19-30.
- [9] Dal Ri, M., “Efeitos da adição da cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto”, in *Engenharia civil*. 2002, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria.

- [10] Younsi, A., “Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales”, in *Engenharia civil*. 2011, Université de la Rochelle.
- [11] Younsi, A., et al., “Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content”. *Cement and Concrete Composites*, 2011. 33(10): p. 993-1000.
- [12] Mehta, P.K. “Role of pozzolanic and cementitious material in sustainable development of the concrete industry”. in *6th International conference on the use of fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete*. 1998. Bangkok: ACI SP-178.
- [13] Swamy, R.N., “Fly ash concrete-potential without misuse”. *Materials and Structures*, 1990. 23(6): p. 397-411.
- [14] Hoppe, A., “Carbonatação em concreto com cinza de casca de arroz sem moagem”, in *Engenharia civil*. 2008, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria.
- [15] CEN, *EN 1015-3: 2004*, in “Methods of test for mortar for masonry - part 3: determination of consistence of fresh mortar (by flow table)”. 2004, CEN (*European Committee for Standardization*): Brussels.
- [16] SECIL, “Cimento Portland EN 197-1 CEM I 42.5: resultados do autocontrolo”. 2013, SECIL - *Companhia Geral de Cal e Cimento, S.A.*: Outão.
- [17] Calcidrata, “Ficha de especificação de produto: cal hidratada, classe 1, Grau A, Tipo 1, segundo a norma EN 12518: 2008”. 2010, *Calcidrata - indústrias de cal, SA*.
- [18] Reis, R., et al., “Resistência à carbonatação de betões de elevado volume de cinzas volantes”, in *Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis*, U.d. Minho, Editor. 2014: Guimarães. p. 49-59.