



Ação Combinada da Carbonatação e dos Iões Cloreto em Betões com Cinzas Volantes

Gustavo Camacho^{1, a}, Raphaelle Malheiro^{1, b}, Aires Camões^{1, c}, Gibson Meira^{2, d}

¹ CTAC, Universidade do Minho - Departamento de Engenharia Civil
Campus Azurém, Guimarães, Portugal

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba
João Pessoa, Brasil

^agustavo92@live.com.pt, ^braphamalheiro@gmail.com, ^caires@civil.uminho.pt,

^dgibsonmeira@yahoo.com

Palavras-chave: Betão, Cinzas volantes, Carbonatação, Iões cloreto, Migração.

Resumo: A incorporação de cinzas volantes (CV) em matrizes cimentícias tem sido frequentemente utilizada a fim de tornar a matriz mais resistente à ação dos cloretos. Contudo, sabe-se que o Ca(OH)_2 existente na matriz é parcialmente consumido pelas reações pozolânicas, o que facilita o avanço da frente de carbonatação. Uma vez que a ação dos iões cloreto e da carbonatação estão, normalmente, na origem do fenómeno de corrosão do aço no betão, é importante perceber o comportamento de betões com incorporação de CV quando a estrutura é submetida à ação combinada destes dois agentes agressores. Desta forma, estudou-se a influência da profundidade de carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos. Para tal, foram utilizadas amostras de betão com uma percentagem de CV em substituição da massa de ligante de 40%, cimento CEM I 42,5 R e com uma razão água/ligante de 0,5. Após o período de cura, 90 dias, as amostras foram carbonatadas sob as seguintes condições: 20°C, 55%HR e 4%CO₂, durante 1, 2 e 3 meses. Ao fim de cada período de carbonatação, foram ensaiadas as amostras carbonatadas, através do ensaio de migração em regime não estacionário de acordo com a especificação LNEC E463. Os resultados obtidos permitiram concluir que o efeito combinado dos agentes agressores estudados traduz-se num aumento da penetração de cloretos no betão com CV. Acredita-se que o aumento da profundidade de carbonatação, ao longo dos três períodos de ensaio, foi o responsável pelo aumento do coeficiente de difusão de cloretos que esteve na ordem dos 50%, do primeiro para o terceiro mês.

1. Introdução

O betão foi durante muito tempo, considerado um material extremamente durável. Contudo, no início da década de 1970, estruturas que até então eram consideradas de vida útil praticamente infinita, começaram a apresentar em determinadas condições, uma deterioração precoce, podendo mesmo obrigar a 50% dos custos de construção, em obras de reparação e reabilitação [1].

A fim de tornar as estruturas de betão mais sustentáveis desde a fase de conceção, tem sido cada vez mais comum a incorporação de resíduos ou subprodutos industriais à sua composição. Além de imprimir um caráter sustentável ao betão, a incorporação de cinzas volantes (CV) em matrizes cimentícias tem sido frequentemente utilizada com o objetivo de tornar a matriz mais resistente à ação dos cloretos [2]. Jung et al. (2007) [3], por exemplo, estudaram misturas de betão com substituição de cimento, em massa, por 0% e 20% de CV

concluindo que misturar CV ao betão é extremamente eficaz para a prevenção da penetração de iões cloreto. O mesmo foi confirmado por outros autores [4, 5, 6].

Entretanto, no que diz respeito à carbonatação, quando se fala em adição de CV por substituição do cimento, existe um efeito duplo resultante do emprego destas adições. Se por um lado a redução da permeabilidade reduz a penetração do dióxido de carbono na estrutura, por outro, as reações pozolânicas, e o consequente consumo de hidróxido de cálcio, diminuem a reserva alcalina do betão, resultando numa frente de carbonatação mais rápida quando comparada aos betões fabricados sem esta adição [7, 8].

O efeito combinado dos mecanismos de degradação do betão é uma realidade e é um tema que tem tido maior atenção da comunidade científica [2, 9, 10], especialmente, a partir dos anos 2000. 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.

Montemor et al. (2002) [11] estudaram o efeito da adição de CV no processo de corrosão em argamassas expostas, simultaneamente, aos cloretos e à carbonatação. Para tal, moldaram amostras com 0%, 15% e 30% de CV, em massa, para substituir o uso do cimento. Tendo decorrido durante 4 meses, o ensaio contou com duas abordagens, uma na câmara de carbonatação, num ambiente com 5% de CO₂ e 15% de NaCl em forma de *spray* e outra, em ambiente de laboratório (carbonatação natural) e, semanalmente, expostos a 15% de NaCl em forma de *spray*. Terminado o período de ensaios, traçaram o perfil de cloretos e chegaram à conclusão de que a adição de CV em ambientes contendo cloretos é de todo benéfica. Contudo, se este ambiente além de conter cloretos for fortemente poluído por CO₂, a incorporação de CV pode acelerar o processo de corrosão.

Com o mesmo objetivo, Malheiro et al. (2014) [12], avaliaram uma matriz cimentícia contendo cinzas volantes quanto à ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto. Foram moldados provetes com 40% de CV (em substituição da massa de ligante). Após 90 dias de cura os provetes foram submetidos a 12 ciclos de imersão (3.5% NaCl)/secagem (4% CO₂) e 12 ciclos de referência, 168 dias. Os resultados indicaram que os provetes submetidos à ação combinada apresentam um perfil de cloretos com teores superiores quando comparados à ação exclusiva destes iões.

Face ao exposto, e a fim de contribuir para esta discussão científica, o principal objetivo deste estudo é avaliar o efeito combinado dos agentes agressores dióxido de carbono e cloretos em betões contendo CV.

2. Trabalho Experimental

2.1. Materiais e Composição em Estudo

Neste trabalho utilizou-se cimento Portland CEM I 42.5R, e cinzas volantes como materiais ligantes. As CV utilizadas foram provenientes do Departamento de Carvão e Cinzas da PEGOP Energia Elétrica, S.A, e são resultado da queima de carvão de origem Sul-africana e Colombiana. Foram utilizados agregados finos com um módulo de finura de 5.04 e agregados grossos com um tamanho máximo de 12.70 mm. Nas amassaduras foi utilizada água da rede pública de abastecimento da cidade de Guimarães - Portugal, uma vez que a mesma costuma apresentar um teor de cloretos bastante reduzido, inferior a 10 mg/L Cl.

Para o presente estudo, foi realizada uma amassadura com a incorporação de 40% de CV. Após a sua execução, o betão foi colocado nos respetivos moldes, que permaneceram 24 horas na câmara húmida, protegidos com película plástica para dificultar a evaporação da água da mistura. Passadas 24 horas os provetes foram desmoldados e imersos em água, durante 90 dias, potenciando assim o desenvolvimento das reações pozolânicas. Na Tabela 1, apresenta-se a composição da mistura e as suas propriedades físicas.

Tabela 1: Composição da mistura e propriedades físicas.

Composição da Mistura		
Cimento [kg/m ³]		228
Cinzas Volantes [kg/m ³]		152
Água [l/m ³]		190
Areia 0/4 [kg/m ³]		926
Brita 4/8 [kg/m ³]		281
Brita 6/12 [kg/m ³]		483
Propriedades Físicas		
Abaixamento [mm]		110
Resistência à Compressão [MPa]	28 dias	24.6
	90 dias	34.5
	365 dias	51.6
Absorção Capilar [kg/m ² /min ^{1/2}]		0.116
Porosidade Total [%]		9.99

2.2. Procedimentos de Ensaio

Após os 90 dias de cura, todas as amostras foram cortadas em três fatias. A parte superior e a parte inferior das amostras foram descartadas conforme o ilustrado na Fig. 1. As novas amostras com $\phi 100 \times 50 \text{ mm}$ foram divididas em dois grupos, I e II. O grupo I foi submetido primeiramente ao processo de carbonatação acelerada na câmara de carbonatação (4 % de CO₂, 20 °C e 55 % HR), seguindo as recomendações da norma europeia [13], durante 1, 2 e 3 meses, enquanto o grupo II (grupo de referência) manteve-se em ambiente de laboratório, embrulhado em papel filme para evitar a carbonatação, durante o mesmo período.

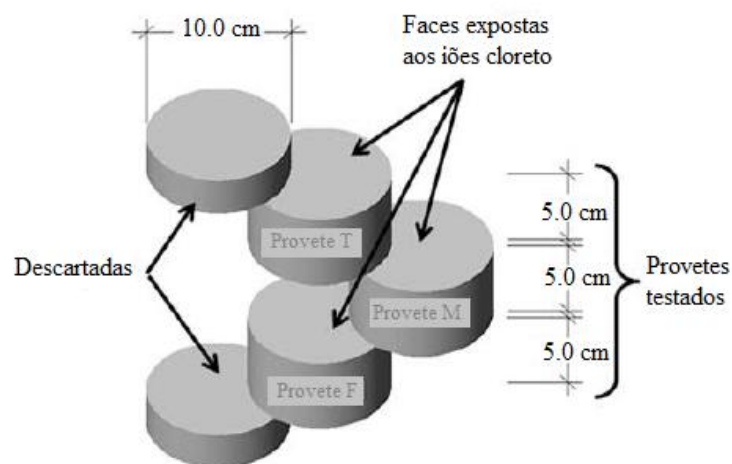


Figura 1: Esquema de corte e exposição aos cloretos

Antes de serem submetidas à carbonatação acelerada, as amostras do grupo I foram sujeitas a um pré-condicionamento, de forma a garantir uma correta redistribuição da quantidade de água interna na amostra e um melhor avanço da frente de carbonatação.

Realizado em três etapas, o pré-condicionamento começou com a permanência das amostras numa câmara com temperatura e humidade controladas (20 °C e 60 % de HR) até chegar à massa constante. A segunda etapa, revestimento com parafina, consistiu na pintura a quente e consequente eliminação dos poros de todas as faces do provete, exceto a base, que servirá de entrada para o CO₂. A última etapa consistiu no isolamento com

plástico das amostras e a introdução das mesmas na estufa, a uma temperatura de 40°C, durante 20 dias, completando assim o período de pré-condicionamento.

Após os períodos de carbonatação estudados, e com base no Ensaio de Migração em Regime não Estacionário [14] foram ensaiadas as amostras do grupo I e II. Para as amostras do grupo I, a parafina foi removida e, em seguida, todas as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à penetração de cloretos. As amostras foram previamente saturadas numa solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sob condições de vácuo e armazenadas na mesma solução durante 18 ± 2 h. Posteriormente, foi montado o esquema de ensaio como o representado na Fig. 2. A solução catódica é uma solução a 10% em massa de NaCl em água, sendo a solução anódica uma solução de NaOH 0,3N em água destilada. A duração do ensaio e voltagens aplicadas foram determinadas com base na corrente inicial pré-estabelecida de 30 V [14].

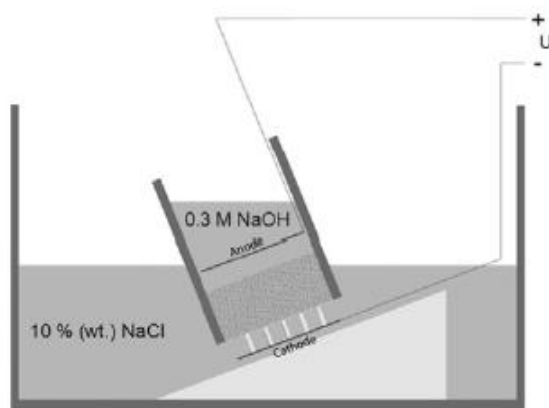


Figura 2: Sistema de ensaio

No final do ensaio, as amostras foram partidas diametralmente e de forma perpendicular à direção da penetração dos agentes agressores. Para o grupo II, as metades só foram aspergidas com uma solução de AgNO_3 0,1N a fim de determinar a profundidade de penetração dos cloretos. Para o grupo I, as metades foram usadas de diferentes maneiras: a primeira foi aspergida com uma solução de fenolftaleína (1% álcool etílico a 70%) [15], a fim de determinar a frente carbonatada; e a outra foi aspergida com 0,1N de AgNO_3 . As profundidades de cloretos registadas, foram usadas para determinar o coeficiente de difusão dos iões Cl através da equação de Nernst–Plank [16].

3. Resultados

Nos próximos pontos apresentam-se os resultados das frentes carbonatadas e dos coeficientes de difusão de cloretos de forma individual, grupo I, e de forma combinada, grupo II. Cada valor apresentado corresponde a uma média de três resultados.

3.1 Avaliação da Profundidade de Carbonatação

De forma a perceber o comportamento de difusibilidade dos cloretos nos provetes carbonatados, é imperioso analisar primeiramente as profundidades de carbonatação atingidas para os diferentes períodos de ensaio. Na Fig. 3 são apresentadas as profundidades de carbonatação alcançadas.

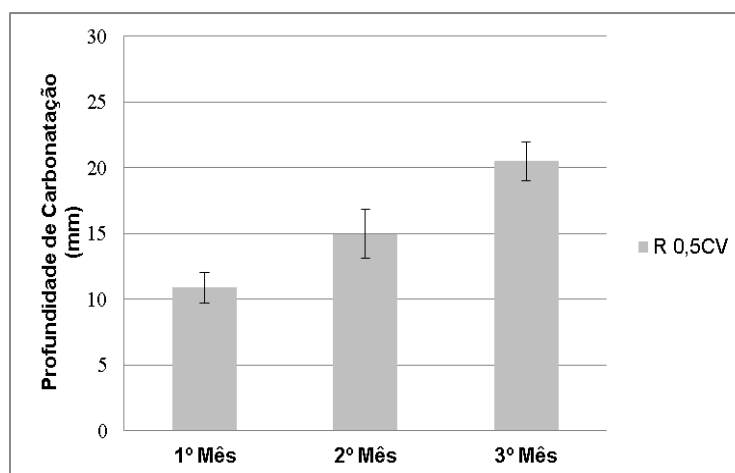


Figura 3: Resultados do ensaio de resistência à carbonatação para a composição em estudo, 0,5CV

Observando a Fig. 3, a primeira análise a salientar é, de facto, o aumento da profundidade de carbonatação com o aumento do tempo de exposição ao dióxido de carbono. Considerando a evolução do primeiro para o último mês, com os fatores relativos ao ambiente controlado ($55 \pm 5\%HR$ e $20 \pm 3^\circ C$) e com uma concentração de $5 \pm 0,1\%$ de CO_2 , é possível verificar uma evolução de 88%.

Acredita-se, tal como Reis et al. (2014) [17], que a queda da alcalinidade, provocada pela diminuição dos teores de CH na solução dos poros do betão contendo cinzas volantes é, provavelmente, a causa de uma frente carbonatada elevada e quase duplicada em apenas 3 meses de exposição ao CO_2 .

3.2. Avaliação do Efeito da Carbonatação sobre o Coeficiente de Difusão de Cloretos por Migração

Tendo em conta as profundidades de carbonatação alcançadas para os diferentes períodos do ensaio de migração em regime não estacionário, seguidamente são apresentados os valores dos coeficientes de difusão dos cloretos, para a razão estudada, Fig. 4.

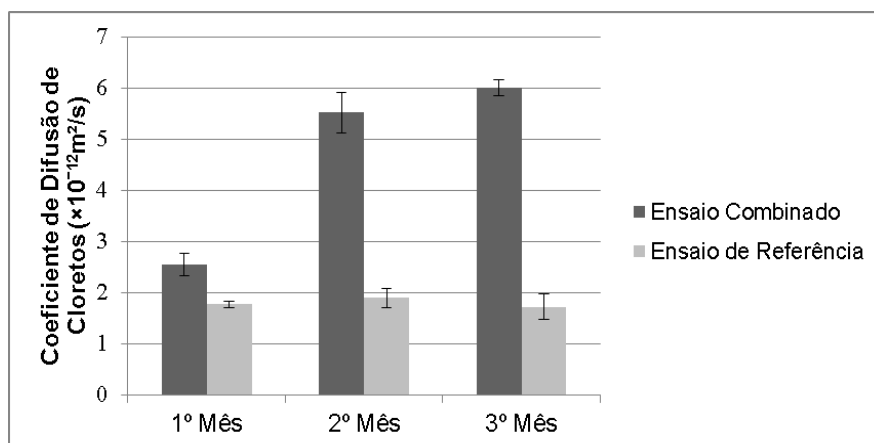


Figura 4: Coeficiente de difusão de cloretos nos três períodos de ensaio para a composição 0,5 CV

Com base nos resultados da Fig. 4, a adição de CV, apesar de ser benéfica para o aumento da resistência à penetração dos cloretos, quando exposta à ação do CO_2 e ao teste de migração em regime não estacionário, reduz a resistência à penetração dos Cl^- . Para o caso em estudo, o coeficiente de difusão de cloretos aumentou 44% no primeiro mês, no segundo mês 191% e no terceiro mês, 249%.

Duas das explicações possíveis, e citadas na literatura [18, 11, 19], para explicar o resultado da ação da carbonatação no coeficiente de difusão dos cloretos, passa pela modificação da microestrutura do betão, que provoca uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada e, pela alteração do pH, que pode agir libertando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de cloretos penetrada para o interior do betão.

Tentando correlacionar os dois fenómenos possíveis, com os resultados obtidos, para o ensaio de migração em regime não estacionário, poderá ser possível afirmar que para a situação onde se verificou um aumento do coeficiente de difusão, com o aumento da profundidade de carbonatação, razão a/0,5CV, a redução do pH, quer pela adição mineral em si, quer pela carbonatação, é provavelmente o fenómeno responsável pelo aumento de aproximadamente 50% do coeficiente de difusão dos cloretos, do primeiro para o último mês. Havendo uma redução acentuada no pH do betão, espera-se que haja uma dificuldade na fixação de cloretos, o que por sua vez provoca um aumento na penetração de cloretos livres. Neste caso, o efeito da redução do pH parece ter sido superior ao efeito causado pela modificação da microestrutura do betão.

Em termos do que se verificou em laboratório, interessa ressaltar que após partidas diametralmente as amostras, submetidas à ação combinada, e aspergidas com a solução de nitrato de prata, observou-se que a carbonatação pode funcionar como um caminho privilegiado para a penetração de cloretos no betão com CV uma vez que a profundidade de penetração de cloretos atingida é apenas poucos milímetros superior à profundidade de carbonatação nesta mesma amostra (Fig. 5). Quando o betão foi submetido apenas ao ensaio de migração, sem carbonatação prévia, a profundidade de penetração de cloretos atingida foi de apenas poucos milímetros.

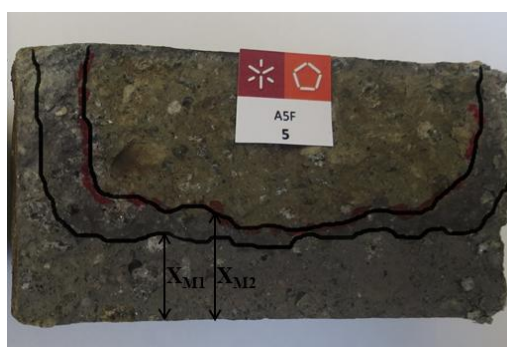


Figura 5: Amostra do betão com CV após o teste de migração. X_{M1} : profundidade de carbonatação. X_{M2} : profundidade de penetração de cloretos

4. Conclusão

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir, para as condições estudadas, que a carbonatação tem uma influência negativa sobre o coeficiente de difusão dos cloretos, funcionando como um "caminho privilegiado" para a penetração dos mesmos. A adição de CV, apesar de ser benéfica para o aumento da resistência à penetração dos cloretos, quando exposta à ação do CO_2 e ao teste de migração em regime não estacionário, seguidamente, reduz a resistência aos Cl^- , aumentando 249% o coeficiente de difusão de cloretos, em relação à amostra de referência, no 3º mês de ensaio.

5. Referências

- [1] M. Salta: Prevenção da corrosão no betão armado, Seminário Materiais em Ambiente Marítimo. Outubro de 2007, Funchal.

- [2] R. Malheiro, G. Camacho, A. Camões, G. Meira, T. Amorim, R. M. Ferreira and R. Reis: Influence of Carbonation on the Chloride Ion Diffusion Coefficient in Fly Ash Concrete. II International Conference on Concrete Sustainability ICCS16. Madrid, 2016.
- [3] S. Jung, Y. Choi, B. Lee: Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete. SB07 Seoul: Proceedings of the International Conference on Sustainable Building Asia, Seoul, Korea, 2007.
- [4] P. Chindaprasirt, C. Chotithanorn, H.T. Cao and V. Sirivivatnanon: Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete. *Construction and Building Materials* Vol. 21 (2007), p. 353-361.
- [5] T. Cheewaket, C. Jaturapitakkul and W. Chalee: Long term performance of chloride binding capacity in fly ash concrete in a marine environment. *Construction and Building Materials* Vol. 24 (2010), p. 1352-1357.
- [6] I. Varga, R. Spragg, C. Bella, J. Castro, D. Bentz and J. Weiss: Fluid transport in high volume fly ash mixtures with and without internal curing. *Cement and Concrete Composites* Vol. 45 (2014), p. 102-110.
- [7] A. O. Vaghettil: Effects of fly ash with rice husk ash or activated silica on carbonation of Portland cement concrete. Master Thesis, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (1999).
- [8] A. M. Neville: *Propriedades of concrete*. 2nd Edition. Pini, São Paulo, (1997).
- [9] M. Leivo, E. Sistonen, F. Al-Neshawy, J. Piironen, H. Kuosa, E. Holt, P. Koskinen and C. Nordqvist: Effect of interacted deterioration parameters on service life of concrete structures in cold environments. Laboratory test results 2009 - 2011. VTT Technical Research Centre of Finland, Research Report VTT-R-09119-11, 2011.
- [10] R. Malheiro, A. Camões, R.M. Ferreira, G. Meira and T. Amorim: Effect of carbonation on the chloride diffusion of mortar specimens exposed to cyclic wetting and drying. XIII International Conference on Durability of Building, Materials and Components, São Paulo, Brazil, (2014), p.482-489.
- [11] M.F. Montemor, M.P. Cunha, M.G. Ferreira and A.M. Simões: Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and Concrete Composites* Vol.24 (2002), p.45-53.
- [12] R. Malheiro, A. Camões, G. Meira, T. Amorim, R. M. Ferreira and R. Reis: Avaliação de Matriz Cimentícia Contendo Cinzas Volantes Frente à Ação Combinada da Carbonatação e dos Iões Cloreto. 5as Jornadas Portuguesas de Engenharia Estrutural. (2014).
- [13] CEN/TS 12390-12. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Testing hardened concrete - Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method, Brussels, (2010).

- [14] LNEC E 463. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Betões. Concrete. Determination of diffusion coefficient of chlorides from non-steady-state migration test. Lisboa, (2004).
- [15] RILEM CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth. Materials and Structures (1988).
- [16] L. Tang and L.O. Nilsson: Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field. ACI Materials Journal Vol. 89 (1991), p.49-53.
- [17] R. Reis, R. Malheiro, A. Camões, M. Ribeiro: Resistência à carbonatação de betões de elevado volume de cinzas volantes. Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, Guimarães, (2014).
- [18] J.J.O. Andrade: Contribuição à Previsão de Vida Útil das Estruturas de Concreto Armado Atacadas pela Corrosão de Armaduras: Iniciação Por Cloretos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil, (2001).
- [19] M. Vagheti: Estudo da Corrosão do Aço, Induzida por Carbonatação, em Concretos com Adições Minerais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [20] Harald Justnes. A review of chloride binding in cementitious systems <http://www.betong.net/ikbViewer/Content/739010/doc-21-4.pdf>, viewed in 12/01/2016.
- [21] A.K. Sryavanshi and R.N. Swamy: Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements. Cement and Concrete Research Vol. 26 [5] (1996) p. 729-741.
- [22] S. Goni and A. Guerrero: Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. Cement and Concrete Research Vol. 33 (2003), p.21-26.