

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**Rodrigo Goettems da Silveira**

**ESTUDO DE CONCRETOS COM POZOLANAS SUBMETIDOS À  
CARBONATAÇÃO EM ENSAIOS ACELERADO E NATURAL  
MONITORADO POR 20 ANOS**

**Santa Maria, RS  
2019**

Rodrigo Goettems da Silveira

**ESTUDO DE CONCRETOS COM POZOLANAS SUBMETIDOS À  
CARBONATAÇÃO EM ENSAIOS ACELERADO E NATURAL  
MONITORADO POR 20 ANOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia

Santa Maria, RS  
2019

Silveira, Rodrigo Goettems da  
Estudo de Concretos com Pozolanas Submetidos à  
Carbonatação em Ensaios Acelerado e Natural Monitorado  
por 20 Anos / Rodrigo Goettems da Silveira.- 2019.  
304 p.; 30 cm

Orientador: Geraldo Cechella Isaia  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, RS, 2019

1. Concreto 2. Carbonatação Acelerada 3. Carbonatação  
Natural 4. Pozolanas 5. Microestrutura I. Isaia, Geraldo  
Cechella II. Título.

**Rodrigo Goettems da Silveira**

**ESTUDO DE CONCRETOS COM POZOLANAS SUBMETIDOS À  
CARBONATAÇÃO EM ENSAIOS ACELERADO E NATURAL MONITORADO POR  
20 ANOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

**Aprovado em 02 de setembro de 2019.**

---

**Geraldo Cechella Isaia, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Antônio Luiz Guerra Gastaldini, Dr. (UFSM)**

---

**André Lübeck, Dr. (UFSM)**

---

**Oswaldo Cascudo Matos, Dr. (UFG)**

---

**Cláudio de Souza Kazmierczak, Dr. (UNISINOS)**

Santa Maria, RS  
2019



## AGRADECIMENTOS

Ao longo do trabalho muitas pessoas e instituições se fizeram presentes para, de uma ou outra forma, contribuir com a pesquisa. Assim, sou grato a todos que de alguma maneira deram sua contribuição e destaco alguns agradecimentos de forma especial:

- A meus pais, pelo incentivo que me deram, desde sempre, à curiosidade, à leitura e à criatividade; pela disponibilidade quando foi necessária ajuda com os netos e por me ensinar que o estudo deve estar acima de quase tudo na vida, pois é o único meio de obter tudo o que necessitamos da vida;
- À minha esposa, Simone BassanPetry, por estar sempre ao meu lado, me incentivando, me dizendo verdades que sozinho eu não percebia e me colocando de volta no caminho, mesmo quando o trabalho parecia não ter mais fim;
- Aos meus filhos, por entenderem, mesmo tão jovens, a importância deste trabalho para toda a família;
- Ao meu irmão Diego Goettems da Silveira pela ajuda com seus conhecimentos no desenvolvimento do processo de avaliação digital das imagens utilizadas na pesquisa;
- Ao professor Dr. Geraldo Cechella Isaia, por sua ajuda, incentivo e por compartilhar seu grande conhecimento, o que torna a todos os pesquisadores do GEPECON, não só orientandos, mas também amigos e admiradores de seu trabalho e de sua pessoa;
- Ao professor Dr. André Lübeck, por suas avaliações e contribuições lúcidas e conselhos práticos que, mais de uma vez, recolocaram meu trabalho nos trilhos;
- Ao professor Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini pela ajuda ao longo do caminho, em especial ao final da pesquisa;
- Ao professor Dr. Marcos Alberto Oss Vaghetti, por disponibilizar seus dados e anotações e pela disposição em sanar as dúvidas pertinentes à pesquisa original;
- Ao professor Dr. Luís Felipe Dias Lopes, pela ajuda nas análises estatísticas e pelas explicações elucidativas;

- À Mariana Bassaco e todo os seus colegas do LAPAN, pela disponibilidade e ajuda nos ensaios nos laboratórios da Engenharia Química;
- Ao colega e amigo Elinor Fernando Dalla Lana, por, após mais de uma década de sua pesquisa de mestrado, ainda ter a paciência e disponibilidade de me explicar os procedimentos de seu método para medir a carbonatação do concreto;
- Aos colegas e amigos do Departamento de Expressão Gráfica da UFSM pelo incentivo, por terem me dado a cobertura necessária quando me afastei para me dedicar exclusivamente ao doutorado, pelo café (cuja proporção correta de fazer e a quantidade certa de tomar são tão difíceis de acertar...) e pelas conversas nos raros intervalos da pesquisa;
- Aos colegas doutorandos e mestrandos do GEPECON pela troca de conhecimentos e ajuda nos trabalhos laboratoriais, superando várias dificuldades e tornando possível esta e outras pesquisas;
- Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil por ceder local e equipamentos e à sua direção e seus funcionários pela ajuda sempre que necessário;
- Aos bolsistas e alunos do GEPECON pela valiosa ajuda;
- À MC-Bauchemie, pela disponibilização do aditivo utilizado na pesquisa;
- À CAPES, CNPq e FAPERGS pelos recursos e bolsas disponibilizados;
- À UFSM por ter me proporcionado a concretização de mais esta etapa pessoal e profissional.

## DEDICATÓRIA

Ao fim dos cinco anos deste Doutorado, me dei conta de que este período corresponde, hoje, a um quarto do tempo que estou junto de minha esposa Simone; corresponde a mais da metade da idade do meu filho mais velho, Pedro Valentim; corresponde a dois terços da idade da minha filha Amábile e corresponde a mais de três vezes a idade da minha filha mais nova, Mariane. Neste período, devido à ocupações e preocupações relativas à pesquisa, nem sempre pude ser o marido e o pai que eu gostaria de ser; nem sempre respondi a eles com o tom ponderado que deveria usar e nem sempre tive a disposição que esperavam de mim.

As crianças, dentro de sua concepção simples, sempre entenderam a importância deste trabalho, deixando-me mais tranquilo para me ausentar quando necessário, mesmo quando, de corpo presente, meu pensamento estava completamente absorto nos estudos e não ouvia os sons de casa...

Espero que todos entendam que é *por* eles e *para* eles que fiz este doutorado e espero, ainda mais, poder dar-lhes em dobro a atenção que merecem quando da conclusão desta jornada.

Simone, Pedro Valentim, Amábile e Mariane, muito obrigado!

Amo vocês!



## RESUMO

### ESTUDO DE CONCRETOS COM POZOLANAS SUBMETIDOS À CARBONATAÇÃO EM ENSAIOS ACELERADO E NATURAL MONITORADO POR 20 ANOS

AUTOR: Rodrigo Goettems da Silveira

ORIENTADOR: Geraldo Cechella Isaia

A carbonatação, uma reação química potencialmente agressiva ao concreto, é um processo lento e de difícil detecção em curto prazo por meio de ensaios acelerados, para projeção em longo prazo. Neste trabalho estudou-se concretos com cinza volante (CV) e cinza de casca de arroz (CCA) em substituição à 25% do cimento Portland em traços binários e 10% de CV+15% de CCA em traços ternários submetidos à carbonatação em ambiente interno por vinte anos e comparou-se com traços reconstituídos sob carbonatação acelerada com 3% de CO<sub>2</sub> por 20 semanas. As análises microestruturais e químicas mostraram, na maioria dos traços, similaridades entre os dois processos tanto na profundidade carbonatada, quanto na influência da carbonatação na porosidade, através da redistribuição dos diâmetros dos poros, e na composição química dos concretos, pela decomposição da portlandita na camada carbonatada (CS) do material. Constatou-se que a carbonatação consumiu toda a Portlandita da CS dos concretos com pozolanas sob processo natural e dos traços binários submetidos ao processo acelerado. Ensaios de porosimetria mostraram que, com exceção dos traços ternários, a carbonatação reduziu o volume total de poros dos concretos. Os dados colhidos nas duas modalidades de ensaios foram utilizados no desenvolvimento de um método de cálculo, de fácil execução, para prever a profundidade carbonatada do concreto em longo prazo e determinar o coeficiente de carbonatação do material. Foi observado que a adição de pozolanas ao concreto nos teores testados é viável para uma relação água/materiais cimentícios de 0,45 no prazo estudado, sem grande prejuízo no que diz respeito ao desempenho do material frente à carbonatação.

Palavras-chave: Durabilidade. Pozolanas. Carbonatação Natural, Carbonatação Acelerada. Método de cálculo.



## ABSTRACT

### STUDY OF CONCRETES WITH POZZOLANS SUBJECTED TO CARBONATION IN ACCELERATED TEST AND NATURAL TEST MONITORED FOR 20 YEARS

AUTHOR: Rodrigo Goettems da Silveira

ADVISOR: Geraldo Cechella Isaia

Carbonation, a potentially aggressive chemical reaction to concrete, is a slow process and difficult to detect in the short term through accelerated testing. In this work were studied concretes with fly ash (CV) and rice husk ash (CCA) replacing 25% Portland cement in binary mixtures and 10% CV + 15% CCA in ternary mixtures submitted to indoor carbonation for 20 years and compared with reconstituted concretes under accelerated carbonation with 3% CO<sub>2</sub> for 20 weeks. The microstructural and chemical analyzes showed, in most of the mixtures, similarities between the two tests, both in carbonate depth and in the influence of carbonation on porosity, through the redistribution of pore diameters, and in the chemical composition of concretes by the decomposition of portlandite in carbonated layer (CS) of material. It was found that carbonation consumed the entire Portlandite of CS from pozzolan concretes under natural process and the binary mixtures submitted to the accelerated process. Porosimetry tests showed that, with the exception of ternary mixtures, carbonation reduced the total pore volume of concretes. The data collected from the two test modalities were used to develop an easy-to-perform calculation method to predict the long-term carbonated depth of the concrete and to determine the carbonation coefficient of the material. It was observed that the addition of pozzolans to the concrete in the tested contents is feasible for a water / cementitious materials ratio of 0.45 in the studied period without great prejudice regarding the material performance against carbonation.

Keywords: Durability. Pozzolan. Natural Carbonation, Accelerated Carbonation, Microstructure. Calculation Method.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.3.2.1 – Avanço da frente de carbonatação no concreto.....	40
Figura 2.3.2.2 – Faixa de umidade mais favorável à carbonatação segundo diferentes autores.....	42
Figura 2.3.4.1 – Carbonatação durante ciclos de molhagem e secagem (a) comparada com carbonatação quando o material não é submetido a molhagem(b). O processo de secagem em cada ciclo é apresentado em (c). .....	47
Figura 2.3.4.2 – Teor de poros em relação à porosidade total por camada para o traço de referência com a/mc=0,45. ....	51
Figura 2.3.4.3 – Teor de poros em relação à porosidade total por camada para o traço de referência com a/mc=0,45. ....	52
Figura 2.4.1 – Resultados de Ho e Lewis (1987) para ensaios de carbonatação acelerada para quatro faixas de resistência à compressão em misturas com 20-25% de CV. ....	60
Figura 2.4.2 – Quantidade de Ca(OH) <sub>2</sub> nas misturas de Wada <i>et al.</i> (2000). ....	61
Figura 3.3.1.1 – Granulometria dos cimentos. ....	94
Figura 3.3.1.2 – Difratoograma de Raios-X do cimento CPV – ARI das moldagens originais. ....	95
Figura 3.3.1.3 – Difratoograma de Raios-X do cimento CPV - ARI dos traços reconstituídos. ....	95
Figura 3.4.1 – Curvas granulométricas das cinzas volantes. ....	98
Figura 3.4.2 – Curvas granulométricas das cinzas de casca de arroz. ....	98
Figura 3.4.3 – Difratoograma de Raios-X da CV das moldagens originais. ....	100
Figura 3.4.4 – Difratoograma de Raios-X da CV dos traços reconstituídos. ....	100
Figura 3.4.5 – Difratoograma de Raios-X da CCA das moldagens originais. ....	101
Figura 3.5.1 – Curvas granulométricas das britas usadas nas pesquisas. ....	104
Figura 3.5.2 – Curvas granulométricas das areias utilizadas em ambas as pesquisas.....	105
Figura 3.7.1 – Acondicionamento dos corpos de prova com 20 anos de idade. ....	107
Figura 3.7.1.1 – Representação esquemática das camadas estudadas (CS e CN) dos cp submetidos à carbonatação acelerada. ....	109
Figura 3.7.1.2 – Representação esquemática das camadas estudadas (CS e CN) dos cp submetidos à carbonatação natural. ....	110
Figura 3.11.1.1 – Padrões de cores RGB e CMYK. ....	121
Figura 3.11.1.2 – Comparação da coloração de concretos aspergidos com fenolftaleína. ....	123
Figura 3.11.2.1 – Fotografia original do cp aberta no <i>Photoshop CC</i> . ....	124
Figura 3.11.2.2 – Definição das bordas do limite do cp. ....	124
Figura 3.11.2.3 – Fotografia do cp com as bordas recortadas. ....	125
Figura 3.11.2.4 – Parte do cp onde têm-se área totalmente carbonatada e totalmente não-carbonatada. ....	125
Figura 3.11.2.5 – Percentagem de Magenta (em destaque) de um pixel em área totalmente carbonatada do cp. ....	126
Figura 3.11.2.6 – Percentagem de magenta (em destaque) de um pixel em área não-carbonatada do cp. ....	126
Figura 3.11.2.7 – Ampliação da área de viragem da fenolftaleína, com a percentagem de magenta de um pixel (em destaque) ....	127

Figura 3.11.2.8 – Limite da área selecionada tomando-se como referência um pixel com valor próximo da média encontrada. ....	128
Figura 3.11.2.9 – Percentagem de magenta (em destaque) de um pixel no limite da área selecionada, com valor muito acima do estipulado para a viragem. ....	129
Figura 3.11.2.10 – Novo limite selecionado, com valor de magenta (em destaque) dentro da faixa estipulada para a viragem da fenolftaleína. ....	129
Figura 3.11.2.11 – Seleção de toda a área carbonatada do cp. ....	130
Figura 3.11.2.12 – Fotografia final do cp, onde tem-se somente a área carbonatada do concreto, a identificação da amostra e a escala. ....	130
Figura 3.11.2.13 – Ampliação do limite da zona carbonatada do cp, com a percentagem de magenta (no destaque) de um pixel no limiar do corte. ....	131
Figura 3.11.2.14 – Fotografia digital contendo a máscara carbonatada após o tratamento no <i>AutoCAD</i> e rotina <i>COTA.LSP</i> . ....	132
Figura 4.1.1 – Resultados de resistência à Compressão aos 7, 28 e 91 dias dos concretos reconstituídos. ....	135
Figura 4.2.1.1 – Profundidades carbonatadas por idade sob carbonatação acelerada. ....	140
Figura 4.2.1.2 – Evolução da carbonatação com o tempo entre os traços submetidos à carbonatação acelerada. ....	140
Figura 4.2.1.3 – Ajuste linear da dispersão dos pontos de carbonatação acelerada para os traços sob traços estudados sob carbonatação acelerada. ....	142
Figura 4.2.1.4 – Ajuste polinomial de segundo grau dos dados de carbonatação acelerada para os traços em estudo. ....	143
Figura 4.2.2.1 – Profundidades carbonatadas aos 4, 14 e 20 anos. ....	145
Figura 4.2.2.2 – Ajuste linear da dispersão dos pontos de carbonatação natural para os traços em estudo. ....	145
Figura 4.2.2.3 – Ajuste polinomial de segundo grau dos dados de carbonatação acelerada para os traços em estudo. ....	146
Figura 4.3.1 – Volume cumulativo de Hg intrudido x pressão para REF AC CS. ....	155
Figura 4.3.1.1 – Volume total de Hg intrudido nos traços estudados. ....	157
Figura 4.3.2.1 – Teor de microporos, mesoporos e macroporos nos concretos estudados. ....	159
Figura 4.3.3.1 – Variação do diâmetro crítico dos poros de CS para CN nos traços estudados. ....	164
Figura 4.3.4.1 – Volume total de Hg intrudido e diâmetro dos poros de CS e CN de REF AC. ....	167
Figura 4.3.4.2 – Volume total de Hg intrudido, diâmetro dos poros e $\phi_c$ de CS e CN de CV AC e CV NAT. ....	168
Figura 4.3.4.3 – Volume total de Hg intrudido, diâmetro dos poros e $\phi_c$ de CS e CN de CCA AC e CCA NAT. ....	169
Figura 4.3.4.4 – Volume total de Hg intrudido, diâmetro dos poros e $\phi_c$ de CS e CN de CV+CCA AC e CV+CCA NAT. ....	170
Figura 4.4.1 – Difrátogramas combinados de CS e CN para REF AC. ....	173
Figura 4.4.2 – Difrátogramas combinados de CS e CN para CV AC. ....	175
Figura 4.4.3 – Difrátogramas combinados de CS e CN para CV NAT. ....	176

Figura 4.4.4 – Difractogramas combinados de CS e CN para CCA AC.....	178
Figura 4.4.5 – Difractogramas combinados de CS e CN para CCA NAT.....	180
Figura 4.4.6 – Difractogramas combinados de CS e CN para CV+CCA AC.....	181
Figura 4.4.7 – Difractogramas combinados de CS e CN para CV+CCA NAT. ....	182
Figura 4.5.1 – Exemplo de gráfico de DTG-TGA.....	187
Figura 4.5.2 – Variação dos teores dos compostos estudados na camada carbonatada (CS) e não-carbonatada (CN) por traço. ....	188
Figura 4.5.3 – Variação nos teores de carbonatos, portlandita e água combinada e profundidade carbonatada dos traços estudados. ....	200
Figura 4.5.4 – Coeficientes de carbonatação e variações nos teores de carbonatos e hidróxido de cálcio. ....	202
Figura 4.6.1.1 – Profundidades carbonatadas com a idade e ajuste linear para todos os traços. ....	204
Figura 4.6.1.2 – Profundidades carbonatadas AC x NAT para o traço REF. ....	205
Figura 4.6.1.3 – Profundidades carbonatadas AC x NAT para os traços com pozolanas. ....	206
Figura 4.6.1.4 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para REF AC e NAT. ....	207
Figura 4.6.1.5 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para CV AC e NAT. ....	208
Figura 4.6.1.6 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para CCA AC e NAT. ..	208
Figura 4.6.1.7 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para CV+CCA AC e NAT. ....	209
Figura 4.6.1.8 – Comparação entre os coeficientes de carbonatação dos traços AC e NAT. ....	210
Figura 4.6.2.1 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços estudados sob AC e NAT. ....	211
Figura 4.6.2.2 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços CV sob AC e NAT. ....	212
Figura 4.6.2.3 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços CCA sob AC e NAT. ....	212
Figura 4.6.2.4 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços CV+CCA sob AC e NAT. ....	213
Figura 4.6.4.1 – Profundidade carbonatada, coeficiente de carbonatação e resistência à compressão aos 28 dias para todos os traços estudados. ....	216
Figura 4.6.5.1 – Influência das características microestruturais e químicas de CS e resistência à compressão na profundidade carbonatada dos traços sob processo acelerado. ....	221
Figura 4.6.5.2 – Influência das características microestruturais e químicas de CS e resistência à compressão na profundidade carbonatada dos traços sob processo natural. ....	222
Figura 4.6.5.3 – Influência das características microestruturais e químicas de CS e resistência à compressão no coeficiente de carbonatação dos traços sob processo acelerado. ....	222
Figura 4.6.5.4 – Influência das características microestruturais e químicas de CS e resistência à compressão no coeficiente de carbonatação dos traços sob processo natural. ....	223

Figura 5.1 – Ajuste linear dos pontos de profundidade carbonatada <i>versus</i> $\sqrt{t}$ do traço REF AC, onde o coeficiente angular da reta corresponde ao $K_c$ . .....	229
Figura 5.2 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos de profundidade carbonatada $x \sqrt{t}$ do traço REF AC. ....	231
Figura 5.3 – Ajuste linear e ajuste polinomial de segundo grau dos pontos referentes à profundidade carbonatada. ....	232
Figura 5.4 – Curva de ajuste polinomial de segundo grau, reta de ajuste linear e duas tangentes à curva em idades diferentes, $t_1$ e $t_2$ . ....	234
Figura 5.5 – Comparação das profundidades previstas com $K_c$ obtido da mediana com os valores lidos nos ensaios. ....	239
Figura 5.6 – Comparação das profundidades previstas com $K_c$ obtido do coeficiente da reta com os valores lidos nos ensaios. ....	240
Figura 5.7 – Comparação das profundidades previstas na planilha de cálculo com os valores lidos nos ensaios. ....	240

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.4.1 – Teores de pozolanas que não influenciam a carbonatação do concreto por autor. ....	56
Quadro 2.4.2 – Limite de $w/c$ para Carbonatação.	
Quadro 2.5.1 – Pesquisas de carbonatação em longo prazo.....	64
Quadro 2.6.1 – Vantagens e limitações da modelagem matemática. ....	78
Quadro 3.3.1.1 – Caracterização química dos cimentos. ....	92
Quadro 3.3.1.2 – Comparação físico-química dos cimentos utilizados nas duas pesquisas. ....	93
Quadro 3.3.1.3 – Distribuição granulométrica dos cimentos. ....	94
Quadro 3.4.1 – Composição química das pozolanas utilizadas na pesquisa atual e por Vaghetti (1999). ....	96
Quadro 3.4.2 – Granulometria das pozolanas das moldagens originais e da atual pesquisa. ....	97
Quadro 3.4.3 – Caracterização física das pozolanas à amostra anterior. ....	99
Quadro 3.4.4 – Atividade pozolânica com o cimento. ....	99
Quadro 3.5.1 – Granulometria da brita de Vaghetti (1999) e da atual pesquisa. ....	102
Quadro 3.5.2 – Granulometria da areia da pesquisa original e da atual pesquisa. ....	103
Quadro 3.5.3 – Propriedades físicas das britas e das areias utilizadas em ambas as pesquisas. ....	103
Quadro 3.7.1 – Proporção de materiais por metro cúbico para cada traço. ....	106
Quadro 3.7.1.1 – Nomenclatura dos traços estudados. ....	110
Quadro 3.11.1 – Valores de viragem da fenolftaleína segundo alguns autores.....	117
Quadro 4.1.1 – Resultados de Resistência à Compressão dos concretos originais e reconstituídos. ....	136
Quadro 4.2.1.1 – Profundidade carbonatada no ensaio acelerado. ....	139
Quadro 4.2.1.2 – Coeficiente de carbonatação e correlação do ajuste para os traços estudados sob carbonatação acelerada.....	142
Quadro 4.2.2.1 – Profundidades de carbonatação natural dos concretos estudados. ....	144
Quadro 4.2.2.2 – Coeficiente de carbonatação, coeficiente de correlação, desvio padrão e coeficiente de variação dos traços sob NAT. ....	146
Quadro 4.3.1 – Dados de Porosimetria por intrusão de mercúrio para os concretos submetidos à carbonatação acelerada. ....	156
Quadro 4.3.2 – Dados de Porosimetria por intrusão de mercúrio para os concretos submetidos à carbonatação natural. ....	156
Quadro 4.4.1 – Número de picos de cada composto nos difratogramas.....	184
Quadro 4.5.1 – Teores de carbonatos, hidróxido de cálcio e água combinada nas camadas CS e CN dos concretos estudados. ....	188
Quadro 4.6.1.1 – Comparação entre as profundidades carbonatadas AC e NAT através de análise ANOVA. ....	204
Quadro 4.6.1.2 – Coeficientes de carbonatação e profundidades carbonatadas dos traços AC e NAT. ....	207
Quadro 4.6.4.1 – Resistência à compressão, profundidade carbonatada e coeficiente de carbonatação para todos os traços. ....	215
Quadro 4.6.5.1 – Dados para o cálculo da influência das variáveis de CS na profundidade carbonatada do concreto. ....	219

Quadro 4.6.5.2 – Dados para o cálculo da influência das variáveis de CS no coeficiente de carbonatação do concreto. ....	219
Quadro 4.6.5.3 – Valores da correlação linear de Pearson para a profundidade carbonatada. ....	220
Quadro 4.6.5.4 – Valores da correlação linear de Pearson para o coeficiente de carbonatação. ....	221
Quadro 5.1 – Processo iterativo para o cálculo da profundidade carbonatada e do coeficiente de carbonatação a partir do ajuste polinomial de segundo grau para REF AC. ....	236
Quadro 5.2 – Comparação dos resultados de coeficiente de carbonatação e profundidade carbonatada de REF AC. ....	237
Quadro 5.3 – Comparação dos resultados de coeficiente de carbonatação e profundidade carbonatada para todos os traços do estudo para 20 semanas/anos. ....	238
Quadro 5.4 – Previsão da profundidade carbonatada em 40 anos para os concretos estudados. ....	242

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>a/c</b>	Relação água cimento em massa
<b>AFm</b>	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
<b>AFt</b>	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado/Etringita
<b>a/mc</b>	Relação água materiais cimentícios em massa
<b>AC</b>	Acelerado(a), refere-se ao processo de carbonatação acelerado
<b>Al</b>	Alumínio
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de alumínio
<b>Ca</b>	Cálcio
<b>Carb</b>	Carbonatada
<b>CAD</b>	Concreto de alto desempenho
<b>C-A-S-H</b>	Silicoaluminato de cálcio hidratado (genérico)
<b>CCA</b>	Cinza de Casca de Arroz
<b>C<sub>3</sub>A</b>	Aluminato tricálcico
<b>C<sub>2</sub>S</b>	Silicato dicálcico
<b>C<sub>3</sub>S</b>	Silicato tricálcico
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Carbonato de cálcio
<b>CaO</b>	Óxido de cálcio
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	Hidróxido de cálcio
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	Sulfato de cálcio
<b>CC</b>	Carbonato de cálcio
<b>CCA</b>	Cinza de casca de arroz
<b>CH</b>	Hidróxido de cálcio/Portlandita
<b>cm</b>	Centímetros
<b>CN</b>	Camada não carbonatada
<b>CO<sub>2</sub></b>	Anidrido carbônico ou dióxido de carbono
<b>cp</b>	Corpo-de-prova cilíndrico 10x20 cm
<b>CP</b>	Cimento Portland
<b>CP V ARI</b>	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
<b>CS</b>	Camada superficial
<b>C-S-H</b>	Silicato de cálcio hidratado (genérico)
<b>CV</b>	Cinza Volante
<b>cv</b>	Coefficiente de Variação
<b>CV+CCA</b>	Cinza Volante mais Cinza de Casca de Arroz
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>DTG</b>	Termogravimetria Diferencial
<b>Eq</b>	Equação
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de ferro
<b>Fig</b>	Figura
<b>g</b>	Grama
<b>g/cm<sup>3</sup></b>	Grama por centímetro cúbico, medida de massa específica
<b>g/m<sup>2</sup></b>	Gramas por metro quadrado, medida de absorção capilar
<b>GEPECON</b>	Grupo de Estudos e Pesquisa em Concreto
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Molécula da água
<b>H<sub>2</sub>Oc</b>	Água combinada
<b>Hg</b>	Mercúrio
<b>K+</b>	Íons potássio
<b>Kc</b>	Coefficiente de carbonatação
<b>kg</b>	Quilograma

<b>kg/dm<sup>3</sup></b>	Quilograma por decímetro cúbico, medida de massa específica
<b>kg/m<sup>3</sup></b>	Quilograma por metro cúbico, medida de massa específica
<b>KOH</b>	Hidróxido de potássio
<b>KO<sub>2</sub></b>	Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio
<b>LMCC</b>	Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Santa Maria
<b>m<sup>3</sup></b>	Metro cúbico
<b>MgO</b>	Óxido de magnésio
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	Hidróxido de magnésio
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mm/√ano</b>	Milímetros por raiz do ano, medida de coeficiente de carbonatação natural
<b>mm/√sem</b>	Milímetros por raiz de semana, medida de coeficiente de carbonatação acelerada
<b>mm/√t</b>	Milímetros por raiz do tempo, medida genérica de coeficiente de carbonatação
<b>MPa</b>	Mega Pascal
<b>MRU</b>	Movimento Retilíneo Uniforme
<b>Na<sup>+</sup></b>	Íon sódio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sódio
<b>NAT</b>	Natural, refere-se ao processo de carbonatação natural
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>nm</b>	Nanômetros
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigênio
<b>OH<sup>-</sup></b>	Íon Hidroxila
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>PIM</b>	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
<b>Prof</b>	Profundidade
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de correlação estatística
<b>REF</b>	Mistura de referência
<b>RILEM</b>	RéunionInternationale desLaboratoires d' Essais et desEchercessur les Matériau et lesConstructions
<b>SA</b>	Sílica ativa
<b>sem</b>	Semanas
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silício
<b>T</b>	Temperatura
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UFSM</b>	Universidade Federal de Santa Maria
<b>UR</b>	Umidade relativa do ar em %
<b>VUP</b>	Vida Útil de Projeto
<b>φ<sub>c</sub></b>	Diâmetro crítico
<b>μm</b>	Micrômetro
<b>%</b>	Porcentagem
<b>°C</b>	Graus Celsius
<b>[CO<sub>2</sub>]</b>	Concentração de dióxido de carbono

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1	OBJETIVOS .....	25
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	25
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	26
1.2	HIPÓTESE .....	26
1.3	ORIGINALIDADE DO TEMA .....	27
1.4	ESTRUTURA DA TESE .....	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	29
2.1	DURABILIDADE DO CONCRETO .....	29
2.2	USO DO CONCRETO X SUSTENTABILIDADE .....	33
2.3	O PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DO CONCRETO.....	36
2.3.1	<b>Interações químicas do processo de carbonatação</b> .....	36
2.3.2	<b>Difusibilidade e porosidade no concreto sob carbonatação</b> .....	38
2.3.3	<b>Cinética da reação de carbonatação do concreto</b> .....	42
2.3.4	<b>Condições de exposição do concreto</b> .....	45
2.3.5	<b>Frente de Carbonatação</b> .....	52
2.4	ADIÇÕES POZOLÂNICAS X CARBONATAÇÃO DO CONCRETO .....	53
2.5	CARBONATAÇÃO NATURAL X CARBONATAÇÃO ACELERADA .....	65
2.6	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	77
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	89
3.1	HISTÓRICO DA PESQUISA .....	89
3.2	VARIÁVEIS DE ESTUDO.....	90
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS .....	91
3.3.1	<b>Cimento</b> .....	92
3.4	POZOLANAS .....	96
3.5	AGREGADOS NATURAIS .....	102
3.6	ADITIVOS.....	105
3.7	DOSAGEM DO CONCRETO .....	106
3.7.1	<b>Nomenclatura</b> .....	108
3.8	ENSAIOS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	110
3.8.1	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	112
3.8.2	<b>Termogravimetria (TG)</b> .....	112
3.8.3	<b>Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)</b> .....	112
3.9	CARBONATAÇÃO ACELERADA E NATURAL.....	113
3.10	PROPOSTA DE METODOLOGIA DE CÁLCULO DA PROFUNDIDADE CARBONATADA E COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO .....	115
3.11	DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO LIMITE DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO UTILIZANDO O PROGRAMA PHOTOSHOP CC.....	115
3.11.1	<b>Padrão de cores utilizado no método</b> .....	119
3.11.2	<b>Descrição do procedimento de utilização do programa Photoshop CC</b> .....	124
<b>4</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	135
4.1	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	135
4.2	CARBONATAÇÃO .....	138
4.2.1	<b>Carbonatação acelerada</b> .....	138
4.2.2	<b>Carbonatação natural</b> .....	144

<b>4.2.3</b>	<b>Análise e discussão dos resultados de carbonatação AC e NAT.....</b>	<b>147</b>
<b>4.3</b>	<b>POROSIMETRIA .....</b>	<b>154</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Volume total de poros (volume total de Hg intrudido) .....</b>	<b>156</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Distribuição da Porosidade em Microporos, Mesoporos e Macroporos .....</b>	<b>159</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Diâmetro crítico dos poros (<math>\Phi_c</math>) .....</b>	<b>164</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Análise combinada dos dados de PIM.....</b>	<b>166</b>
<b>4.4</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>171</b>
<b>4.5</b>	<b>TERMOGRAVIMETRIA (DTG-TGA).....</b>	<b>185</b>
<b>4.6</b>	<b>COMPARAÇÃO ENTRE CARBONATAÇÃO ACELERADA E CARBONATAÇÃO NATURAL E DEMAIS ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS .....</b>	<b>203</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Carbonatação AC x NAT .....</b>	<b>203</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Estrutura dos poros AC x NAT .....</b>	<b>211</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Difração de Raios X e Termogravimetria AC x NAT.....</b>	<b>214</b>
<b>4.6.4</b>	<b>Resistência à compressão x carbonatação.....</b>	<b>215</b>
<b>4.6.5</b>	<b>Fatores que influenciam na profundidade carbonatada e no coeficiente de carbonatação .....</b>	<b>218</b>
<b>5</b>	<b>PROPOSTA DE MÉTODO DE CÁLCULO DA PROFUNDIDADE CARBONATADA E DO COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO .....</b>	<b>227</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>245</b>
<b>6.1</b>	<b>RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....</b>	<b>245</b>
<b>6.2</b>	<b>CARBONATAÇÃO.....</b>	<b>245</b>
<b>6.3</b>	<b>POROSIDADE.....</b>	<b>248</b>
<b>6.4</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>249</b>
<b>6.5</b>	<b>TERMOGRAVIMETRIA .....</b>	<b>250</b>
<b>6.6</b>	<b>RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO X CARBONATAÇÃO.....</b>	<b>251</b>
<b>6.7</b>	<b>FATORES QUE INFLUENCIAM A PROFUNDIDADE CARBONATADA E O COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO.....</b>	<b>251</b>
<b>6.8</b>	<b>MÉTODO DE CÁLCULO DE PREVISÃO DA CARBONATAÇÃO .....</b>	<b>251</b>
<b>6.9</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>252</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>255</b>
	<b>APÊNDICE A - GRÁFICOS DE TERMOGRAVIMETRIA E PLANILHAS DE CÁLCULO DE PROFUNDIDADE CARBONATADA .....</b>	<b>285</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O concreto é um material muito versátil. Pode ser moldado nas mais diversas formas, em níveis de resistência e desempenho variáveis, de acordo com as solicitações a que a estrutura será submetida. Os insumos para a produção do cimento Portland, ingrediente básico do concreto, são encontrados em praticamente todas as regiões do planeta, a custos relativamente baixos. Tudo isto torna o concreto presente em obras das mais simples até os maiores projetos de Engenharia e Arquitetura e em ambientes com os mais variados níveis de poluição e agressividade.

Estruturas complexas, linhas arrojadas e solicitações diferenciadas são características cada vez mais comuns na construção civil. Mas os desafios à tecnologia do concreto não vêm somente de projetos ou finalidades que exigem alto desempenho: o ambiente onde a estrutura está inserida contém agentes agressivos que estão constantemente em contato com a superfície do material e ao longo do tempo podem causar efeitos deletérios ao conjunto concreto/aço. Principalmente em ambientes urbanos e industriais, a concentração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera promove o processo de carbonatação do concreto. O crescimento populacional aliado a um aumento na atividade industrial no mundo inteiro promoveram um acréscimo significativo nos teores de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. O dióxido de carbono, através de um processo de difusão, penetra na estrutura dos poros do concreto combinando-se com compostos do próprio concreto e este, sendo um material alcalino, tem seu pH reduzido gradativamente, a partir da sua superfície. A alcalinidade do concreto protege a armadura da corrosão, mesmo em presença de oxigênio, umidade e diferença de potencial. Tal camada protetora só existe em meio alcalino e na medida em que a frente de carbonatação avança pelo cobrimento da peça estrutural diminuindo o pH do concreto, a camada passivadora do aço é destruída, deixando a armadura suscetível ao início de um processo corrosivo. Assim, o desempenho e a durabilidade de projeto da estrutura ficam comprometidos.

Na indústria da construção civil há uma busca por certificações de qualidade e uma preocupação crescente com o desenvolvimento sustentável. A questão da preservação do meio ambiente está presente há muitos anos nas pesquisas da tecnologia do concreto, através da incorporação de resíduos agroindustriais ao traço, como a cinza volante e a cinza de casca de arroz. Tais adições pozolânicas

melhoram algumas características do concreto, como o refinamento da microestrutura, resistência à compressão em idades avançadas e resistência à ataques químicos. Porém, a eficiência das pozolanas reside no fato de que a sílica amorfa presente nestas adições reage com o hidróxido de cálcio originado da hidratação do cimento do concreto, formando novas fases de silicato de cálcio hidratado. Visto que o hidróxido de cálcio é o principal composto que garante a alcalinidade do concreto, a diminuição nos teores de CH causada pela reação pozolânica deixa o concreto mais vulnerável à carbonatação. Assim, na medida em que as pozolanas melhoram algumas propriedades do concreto, também propiciam maior sensibilidade ao dióxido de carbono da atmosfera. Trata-se de um equilíbrio complexo de ser equacionado. A compreensão do fenômeno de carbonatação é fundamental para definir estratégias de dosagem que conduzam a tal equilíbrio.

A carbonatação do concreto é, em geral, um processo lento, dependente da concentração de  $\text{CO}_2$  do ambiente e da microestrutura do material. Ensaio de carbonatação podem ser feitos em escala real, onde as amostras de concreto são expostas ao meio ambiente por um período pré-determinado e, ao fim deste, são medidas as profundidades carbonatadas. No entanto, o tempo necessário para se obter leituras representativas em ensaios naturais nem sempre é viável. Para obter resultados de forma mais rápida, faz-se uso de ensaios de carbonatação acelerada em câmara com temperatura, umidade e teor de dióxido de carbono controlados. Nestes ensaios a concentração de  $\text{CO}_2$  é aumentada em níveis muito superiores aos observados em ambiente natural. Com isso, consegue-se leituras significativas de profundidade carbonatada em algumas semanas. Porém, a validade destes ensaios não é consenso entre os pesquisadores da área. Faltam ensaios de carbonatação natural em longo prazo em quantidade suficiente, especialmente com adições minerais, de modo que se possam comparar os resultados de ambos os métodos a fim de validar os dados obtidos em câmara acelerada. Tais leituras são importantes na tentativa de prever o comportamento de um determinado traço de concreto frente à carbonatação, considerando o projeto de uma estrutura.

Os ensaios de carbonatação, acelerados ou naturais, servem de embasamento para o desenvolvimento de modelagens matemáticas que sejam utilizadas na fase de projeto de estruturas de concreto. Muitos pesquisadores desenvolveram equações com o objetivo de prever o comportamento do concreto frente à carbonatação. Essas modelagens se estendem desde as mais simples e

genéricas equações, como a desenvolvida por Tuuti (1982), até equações complexas, com muitas variáveis que levam em consideração diversas características do concreto e do ambiente, como a proposta por Possan (2010). É claro que quanto mais simples for uma equação, maior será a sua aceitação no meio técnico, porém, mais genéricos e imprecisos tendem a ser seus resultados. Particularidades do traço do concreto e do meio ambiente são, em geral, ignorados em tais modelos, tendo em vista a dificuldade de considerá-los de modo mais simples ou eficaz. Além de dados de laboratório que corroborem as modelagens matemáticas, o tratamento estatístico de tais dados é uma ferramenta valiosa para a compreensão do fenômeno e validação dos métodos e projetos.

Assim, a tecnologia do concreto avança em escala nano, com as pesquisas da nano/microestrutura do material a fim de otimizar o seu desempenho, e em escala macro, avaliando o impacto ambiental, econômico e social da indústria da construção civil ao longo de toda a vida útil de uma estrutura.

A presente pesquisa oferece resultados de carbonatação natural de 20 anos, bem como a reprodução dos traços de concreto submetidos aos ensaios naturais para testes acelerados. Assim, foi verificada a relação existente entre ensaios naturais de longo prazo com os ensaios acelerados, de modo a estudar a validade dos resultados destes últimos. Foi feito um estudo paralelo entre ensaios *acelerado x natural*, não só da evolução da carbonatação (profundidade e coeficiente de carbonatação), mas também o acompanhamento da evolução das principais variáveis que regem a microestrutura nestes dois momentos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste estudo foi verificar a validade e estabelecer a relação entre ensaios de carbonatação acelerada em câmara controlada com ensaios de carbonatação natural em longo prazo (20 anos). Para tanto, foram analisadas transformações físico-químicas e microestruturais de concretos com a/mc de 0,45 promovidas pela adição de pozolanas em substituição ao cimento (25% de cinza volante e 25% cinza de casca de arroz em traços binários, e 10% de cinza

volante + 15% de cinza de casca de arroz em traço ternário) e aquelas decorrentes do processo de carbonatação.

Com os dados coletados, procurou-se estabelecer uma relação válida entre carbonatação natural x acelerada, com o intuito de encontrar uma metodologia de cálculo que possibilitasse a previsão da profundidade carbonatada em estruturas de concreto expostas ao ambiente natural, a partir de ensaios de curto prazo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

A fim de detalhar o estudo proposto como objetivo geral, as questões que regem a presente investigação são desdobradas nos seguintes itens:

- Avaliação das mudanças físico/químicas dos concretos de referência e com adições sob carbonatação acelerada através de ensaios de Resistência à Compressão, Termogravimetria, Porosimetria e Difração de Raios X;
- Avaliação das mudanças físico/químicas dos concretos com adições sob carbonatação natural através de ensaios de Resistência à Compressão, Termogravimetria, Porosimetria e Difração de Raios X;
- Viabilidade de adições pozolânicas ao concreto frente à carbonatação, tendo em vista as alterações físico-químicas e microestruturais promovidas pelas adições e a influência destas na velocidade da frente carbonatada;
- Previsibilidade da avaliação da profundidade de carbonatação a partir de ensaios acelerados, por meio de modelos matemáticos.

## 1.2 HIPÓTESE

Dado o exposto, pode-se enunciar a hipótese que serve de linha guia para esta pesquisa da seguinte forma: *“Se é viável a utilização de pozolanas em concretos submetidos à carbonatação e se são válidas as relações entre ensaios natural x acelerado para um dado conjunto de materiais e teores de pozolanas e, ainda, se é possível estabelecer modelos aproximados de comportamento entre os dois tempos de carbonatação, para previsão da profundidade carbonatada em dada idade do concreto”*.

### 1.3 ORIGINALIDADE DO TEMA

Devido à lentidão do processo natural de carbonatação do concreto, são muito poucos os trabalhos nesta área que tratam do fenômeno e das mudanças microestruturais causadas no material em longo prazo. Além disso, a validade de ensaios acelerados na simulação da carbonatação natural, mesmo em curto prazo, ainda divide a opinião de pesquisadores.

Assim, este trabalho apresenta não só os resultados e a avaliação da carbonatação natural em concretos com e sem pozolanas ao longo de um período de vinte anos, mas também uma tentativa de reproduzir estes resultados de forma acelerada com teores de 3% de CO<sub>2</sub>, analisando as modificações físico-químicas do concreto ao final dos dois processos. As diferenças e semelhanças microestruturais e químicas dos concretos ao final das duas modalidades de carbonatação foram avaliadas e comparadas. Desta forma, foi possível estudar a validade do processo acelerado para reproduzir a carbonatação natural em vinte anos. Para medir a profundidade carbonatada e determinar o limite da frente de carbonatação dos concretos estudados foi desenvolvida uma técnica semi-quantitativa para análise de imagens digitais de concretos carbonatados aspergidos com fenolftaleína. De posse destes dados, estabeleceu-se uma rotina de cálculo para a previsão da profundidade carbonatada a partir de leituras experimentais.

### 1.4 ESTRUTURA DA TESE

A tese ora apresentada está organizada em seis capítulos, conforme a descrição que segue:

- Capítulo 1 – Introdução: o tema é apresentado em linhas gerais e detalhado em seus objetivos e hipótese;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: é realizado um apanhado da fundamentação teórica do tema em estudo a partir de bibliografia sobre o assunto;
- Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais: são descritos os materiais e métodos utilizados na execução prática da pesquisa. Os materiais brutos

são detalhados, as técnicas são descritas e um breve histórico da pesquisa é apresentado;

- Capítulo 4 – Discussão dos Resultados: são apresentados os resultados colhidos nos ensaios realizados, como resistência mecânica, carbonatação acelerada e natural, difração de raios-X, análises termogravimétricas e porosimetria. Sobre estes resultados são feitos comentários na tentativa de explicar de forma lógica os comportamentos observados tanto na carbonatação acelerada quanto no processo natural. Dados foram comparados e analisados isoladamente para cada traço/camada em estudo sob os dois processos de carbonatação e em conjunto, a fim de fornecer e propor uma elucidação às questões pertinentes ao tema.
- Capítulo 5 – Proposta de Método de Cálculo para Previsão da Carbonatação: a partir dos dados de profundidade carbonatada colhidos nas duas modalidades de carbonatação, apresenta-se um modelo matemático que permite prever a profundidade atingida pela carbonatação em qualquer idade do concreto.
- Capítulo 6 – Conclusões: são apresentadas as conclusões gerais obtidas da observação do fenômeno e dos dados colhidos nos ensaios da pesquisa.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DURABILIDADE DO CONCRETO

Em seu livro “O Fabrico e as Propriedades do Betão” o Engenheiro Souza Coutinho escreveu (CÓIAS, 2006):

Assim como a natureza do material utilizado pelo homem marca uma época da História da Civilização – a pedra, o bronze, o ferro – o concreto e o concreto armado marcam a sua presença no século XX. Mas até quando? Infelizmente tudo leva a crer que a sua duração será efêmera. A elevada alcalinidade e a enorme energia interna resultante, o torna um material instável. Tudo isto faz com que o concreto, e em especial o concreto armado, seja um material muito vulnerável e pouco estável; a sua duração não será provavelmente muito longa. (“Inspeções e Ensaios na Reabilitação de Edifícios, p. 63, 2006).

Cóias (2006) acrescenta:

O concreto segrega, exsuda, disseca, retrai, flui sob carga. Os componentes do cimento hidratado reagem com o meio ambiente. O hidróxido de cálcio carbonata-se, baixando o pH e deixando as armaduras à mercê da corrosão. Os agentes agressivos presentes no ar poluído ou na água de contato penetram nos poros, canalículos e fissuras, atacam as armaduras ou reagem com o ligante e os inertes. Por vezes, estes reagem entre si, iniciando um lento processo de desintegração do concreto”. (“Inspeções e Ensaios na Reabilitação de Edifícios, p. 39, 2006).

A afirmação de Souza Coutinho não se confirmou, ao menos em curto e médio prazos até agora e, dependendo dos avanços apresentados pela tecnologia do concreto nas últimas décadas, bem como nos esforços de pesquisadores em todo o mundo com o objetivo de otimizar este material, teremos o concreto ainda presente nas grandes obras de Engenharia por muitas décadas ou séculos, desde que bem dosado para os esforços mecânicos e para as propriedades principais da durabilidade.

Mas, se o concreto pode apresentar tantos problemas, conforme a segunda afirmação, o que o torna tão útil, interessante e viável para a construção civil? Em obras correntes, o baixo custo, a fácil execução, a alta resistência à compressão e a facilidade de moldá-lo com o uso de formas torna-o tecnicamente extremamente útil. Mesmo com todas as limitações inerentes ao concreto, este material pode ser

adaptado, aditivado, reforçado e moldado de modo a se adaptar aos mais diversos usos e solicitações. Décadas de observações e pesquisas em escala macro e microestrutural, e ultimamente em nanoescala, expandiram os limites de utilização do concreto. O uso deste material já não se limita a estruturas de construção civil. Sua versatilidade permite que o concreto, convenientemente dosado e moldado, seja utilizado atualmente na área da mineração, em poços de petróleo, no encapsulamento de resíduos tóxicos e radiativos, entre outras utilizações (SHARP, 2006).

A aparente contradição apresentada nos parágrafos anteriores é resumida por Aïtcin (1997) ao afirmar que *o concreto envolve uma tecnologia muito simples e uma ciência muito complexa*. De fato, em qualquer lugar do planeta encontra-se a matéria prima para o fabrico do cimento e, por consequência, do concreto. Pode-se produzi-lo sem tecnologias avançadas ou mão-de-obra especializada e, mesmo assim, obter um concreto que satisfaça as solicitações mais simples e usuais. No entanto, Ashani *et al.* (2015) afirmam que as reações químicas entre o cimento e a água e os produtos resultantes desta interação criam um material que é altamente complexo.

Mas, ao necessitar de melhoras no desempenho do concreto, temos que partir para testes e análises em escalas cada vez menores, até obtermos a compreensão microestrutural e química do material, e é então que a complexidade do concreto se mostra como desafios a serem vencidos.

O desempenho de uma estrutura de concreto armado está intimamente ligado às condições do ambiente onde se encontra esta estrutura. O concreto sofre influência tanto das intempéries quanto do grau de poluição da atmosfera. Percolação de água e de fluidos pelos poros, lixiviação, teor de umidade interna, são exemplos de fatores influenciados pelas condições climáticas da região onde a estrutura está inserida. O ataque por cloretos ou sulfatos e a carbonatação são alguns fatores decorrentes do grau de agressividade do ambiente e que são prejudiciais ao concreto e às suas armaduras. Os fenômenos climáticos e ambientais citados podem influenciar no desempenho da estrutura, pois, isoladamente ou em conjunto, causam modificações físicas e químicas no concreto e, conseqüentemente, no aço.

Silva *et al.* (2014) afirmam que com o passar do tempo as propriedades do concreto se modificam como resultado da interação do material com o ambiente e, como consequência, a durabilidade do concreto é afetada. Portanto, ao se

considerar a vida útil de uma estrutura de concreto, as condições ambientais que interagem com esta estrutura são tão ou mais importantes quanto suas propriedades mecânicas (NYKIEL, 2008).

Compreender a interação entre as estruturas de concreto e o meio ambiente onde elas encontram-se inseridas, do ponto de vista físico e químico e modelar os fenômenos presentes nesta interação são ações que subsidiam os projetistas na busca por produtos com maior durabilidade (NEPOMUCENO, 2005).

No entanto, a preocupação com o efeito do meio ambiente sobre uma estrutura de concreto é relativamente recente. Até meados do século XX, por exemplo, as normas e códigos europeus para a produção de concreto apenas definiam os esforços admissíveis de uma estrutura.

No Brasil, a NBR 6118:2014 especifica relações água/cimento e espessuras de cobertura mínimas, de acordo com o *nível de agressividade do ambiente* onde está a estrutura. Helene *et al.* (1999) salientam que normas que limitam a relação água/cimento máxima da mistura são tecnicamente mais corretas do que determinar limites mínimos para o consumo de cimento por m<sup>3</sup> de concreto.

A estrutura dos poros da camada de cobertura do concreto é determinante na penetração de agentes agressivos no material. O diâmetro crítico e a interconectividade são as características desta rede de poros que, aliadas às condições ambientais, vão definir o mecanismo de transporte dominante no interior do material. O transporte de substâncias agressivas para o interior do concreto pode seguir diferentes mecanismos, dependendo da estrutura dos poros do material, das condições de exposição ambiental da estrutura e das características das substâncias que penetram no concreto (MEHTA, 2008).

O *Comite Euro-International Du Beton* (CEB, 1997) e Nepomuceno (2005), entre outros, afirmam que os mecanismos de transporte no concreto e a velocidade com que ocorrem dependem fundamentalmente das condições micro-ambientais da superfície do concreto. Cada ambiente tem suas particularidades. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que corresponde, em média, a 0,03% da atmosfera terrestre, por exemplo, terá maiores concentrações em ambientes urbanos e industriais do que em ambientes rurais e estas concentrações têm influência direta sobre a durabilidade de uma estrutura de concreto exposta ao ar.

Devido à complexa natureza dos efeitos ambientais sobre uma estrutura de concreto e sua correspondente resposta, o CEB (1989) destaca que, acredita-se que

um aperfeiçoamento real do desempenho da estrutura não pode ser realizado pelo aperfeiçoamento isolado das características de seus materiais, mas deve considerar os elementos e características dos projetos arquitetônicos e estruturais, os processos de execução e os procedimentos de inspeção e manutenção, incluindo-se aí a manutenção preventiva. Reitera-se desta forma a importância do ambiente no desenvolvimento da microestrutura do concreto, em especial da porosidade, bem como da elaboração de projetos que prevejam a agressividade de agentes externos que podem danificar ou modificar as características do material. Basheer *et al.* (1994) citam os fatores que influenciam a durabilidade de uma estrutura de concreto, onde a interação com o meio ambiente ocupa a ponta final do processo de produção/uso de uma estrutura.

Ao se estudar a influência do meio ambiente sobre uma estrutura de concreto, deve-se avaliar qual é o mecanismo de transporte que predomina na penetração de determinado agente agressivo no material. Isaia (2001 [a]) destaca que todos os processos que causam a deterioração do concreto em si ou a corrosão das armaduras envolvem fenômenos de transporte de fluidos e/ou compostos químicos através dos poros da pasta, o que pode ocorrer devido à capilaridade (*absorção*), gradientes de pressão (*permeabilidade*), gradiente de concentração (*difusão*) ou devido à aplicação de um campo elétrico (*migração*).

Para Sanjuán e Muñoz-Martialay (1995) o controle da durabilidade do concreto é realizado por meio de requisitos mínimos de resistência à compressão, espessura de cobrimento, tempo de cura e limites de adições. No entanto, prosseguem os autores, estes parâmetros não são suficientes para garantir o desempenho ao longo da vida útil da estrutura, tendo em vista que não levam em conta as mudanças físicas e químicas do material devido à penetração de agentes agressivos externos ou à influência da velocidade de intrusão destes agentes.

Assim, pode-se afirmar que a durabilidade do concreto é função da impermeabilidade do mesmo (redução da porosidade aberta), havendo uma estreita relação entre o transporte de fluidos para o interior do material e sua durabilidade.

A corrosão das armaduras é uma das patologias que tem protagonismo na determinação da durabilidade e vida útil de uma estrutura de concreto armado. O processo de corrosão das armaduras causa danos nas estruturas de concreto armado, visto que a área da seção transversal das barras de aço é reduzida e, como a ferrugem ocupa um volume maior do que o metal original, pode causar fissuras e

desplacamento do cobrimento do concreto, reduzindo a vida útil da estrutura (MONTEIRO *et al.*, 2012; NEVILLE, 2013).

O aumento da durabilidade e vida útil de uma estrutura de concreto armado passa obrigatoriamente pelo estudo das patologias que atacam o material, bem como pelo uso de adições minerais utilizadas com a intenção de minimizar os danos causados por estas patologias, aumentar a vida útil e utilizar resíduos ou co-produtos de outros processos industriais. Diferentes tipos e teores de adições minerais e relações a/mc provocam interações variadas do concreto com o meio ambiente e somente as pesquisas mais avançadas podem ajudar a definir as misturas mais adequadas às solicitações a que uma estrutura de concreto armado possa ser submetida.

## 2.2 USO DO CONCRETO X SUSTENTABILIDADE

A explosão populacional, bem como o aumento da quantidade de veículos movidos a motores de combustão, o alto consumo de combustíveis fósseis e o crescimento da atividade industrial, em escala mundial, tendem a provocar um incremento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera e um aumento do extrativismo mineral e vegetal.

O ser humano consome mais do que o planeta consegue produzir. Esta constatação está no cerne da busca pelo *desenvolvimento sustentável*. O Relatório Brundtland (ONU, 1987) definiu o desenvolvimento sustentável como aquele que satisfaz as necessidades presentes sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades. Essa definição engloba o que se passou a chamar de *ecoeficiência*: “um estilo gerencial que busca produzir mais utilizando menos insumos e gerando menos poluição, mantendo preços de produtos e serviços, melhorando, assim, a qualidade de vida da sociedade e progressivamente levando os impactos ambientais e o uso de recursos a situar-se dentro dos limites da capacidade de sustentação ambiental do planeta”.

A Fundación Fórum Ambiental (2016) afirma que a gestão ecoeficiente dos processos ou serviços de uma empresa traz benefícios porque:

- Reduz o desperdício de recursos através da melhoria contínua;
- Reduz o volume e toxicidade dos resíduos gerados;
- Reduz o consumo de energia e as emissões de poluentes.

Segundo Andersen (2014), o setor da construção civil foi recentemente identificado como um dos três "mercados-piloto" para a *ecoinovação* como parte da elaboração de políticas para a União Europeia, onde são feitos esforços especiais para promover uma ação política coordenada para melhorar a ecoeficiência no setor. Isto ressalta os enormes potenciais de economia energética na construção civil. Este potencial engloba desde a produção dos insumos do setor, como o cimento, por exemplo, até a eficiência energética das edificações como produto final.

Na década de 1990, dois eventos internacionais discutiram o impacto da indústria da construção civil no meio ambiente, com vistas ao desenvolvimento sustentável, os quais, segundo Gjörv (2015), resultaram nas Declarações de Hakodate (1996) e de Lofoten (1998), que afirmavam:

Nós, especialistas em concreto, devemos direcionar a tecnologia do concreto para um desenvolvimento mais sustentável no século XXI mediante o desenvolvimento e a introdução na prática de:

1. Projeto de ciclo de vida integrado e orientado ao desempenho;
2. Construção de concreto mais ecológica;
3. Sistemas de manutenção, reparo e reuso de estruturas de concreto.

Além disso, devemos compartilhar informações sobre todas as questões com grupos técnicos e com o público em geral". ("Projeto da Durabilidade de Estruturas de Concreto em Ambientes de Severa Agressividade", pp. 208-209, 2015).

A durabilidade das estruturas de concreto é uma preocupação global, recorrente a pesquisadores no mundo todo devido aos fatores econômicos e sócioambientais envolvidos. Há atualmente um esforço em escala mundial no sentido de reduzir as emissões de elementos tóxicos na produção do cimento portland.

De acordo com Czarnecki *et al.* (2012), a produção de cimento Portland (CP) é uma importante fonte de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, sendo que estas emissões ocorrem principalmente no processo de queima do calcário, conforme a equação a seguir (FÉLIX e POSSAN, 2018):



Jang *et al.* (2016) e Morandeu *et al.* (2015), entre outros, destacam que de 5 à 8% de toda a emissão de dióxido de carbono produzido pela humanidade são

devidos à indústria do cimento Portland. O processo de produção do CP emite cerca de 0,8 a 0,9 kg de dióxido de carbono por kg de clínquer (DE SCHEPPER, 2014; STEINER *et al.*, 2018). Félix e Possan (2018) afirmam que para produzir uma tonelada de clínquer, são gerados de 700 a 1100 kg de CO<sub>2</sub>. Gjörv (2015) destaca que a metade das emissões de dióxido de carbono para a produção de cimento vem do calcário e dolomita, utilizados como matéria prima; e a outra metade se deve à queima de combustíveis fósseis durante o processo de fabricação do material.

Embora a indústria do CP emita altos índices de dióxido de carbono no processo de fabricação do produto, pesquisas indicam que o concreto de cimento Portland, que passa por um processo de carbonatação, é um potencial armazenador de CO<sub>2</sub>, através do sequestro deste composto da atmosfera durante o processo (MORANDEAU *et al.*, 2015). Claisse (2013) afirma que as estruturas de concreto podem capturar em torno de 266 milhões de toneladas de dióxido de carbono ao ano no mundo inteiro.

O sequestro de dióxido de carbono pelo concreto pode garantir um equilíbrio, ao longo do seu ciclo de vida, em relação ao CO<sub>2</sub> liberado pela indústria do cimento no processo de fabricação do produto. Porém, a durabilidade do concreto armado nestas condições fica comprometida. Ressalta-se que a durabilidade comprometida e o aparecimento de patologias causadas pela carbonatação são, classicamente, ocorrências em sistemas estruturais armados e protendidos. Em estruturas de concreto simples, como artefatos de argamassa de cimento e peças em concreto não armadas, a carbonatação não é diretamente patológica. Assim, pode-se afirmar que a carbonatação do concreto, embora gere patologias, é particularmente interessante no sequestro de CO<sub>2</sub> da atmosfera (FERNÁNDEZ BERTOS *et al.*, 2004; JANG *et al.*, 2016).

Davidovits (1994) cita dois métodos para reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> emitido na produção de cimento:

- 1- Reabsorção do dióxido de carbono da atmosfera durante o processo de carbonatação do concreto;
- 2- Adição de resíduos industriais (cinza volante, escória de alto forno, sílica ativa, cinza de casca de arroz) ao cimento.

A utilidade e os benefícios da adição de materiais suplementares ao cimento, corroborada pelas inúmeras pesquisas com utilização de pozolanas viabilizou uma

diminuição no teor de clínquer no CP de 85% em 2003 para 77% em 2010 com previsão de reduções ainda maiores em médio e longo prazo (JUENGER e SIDDIQUE, 2015).

O desenvolvimento sustentável da indústria do cimento, segundo Papadakis (1999), pode ser alcançado pela completa utilização de adições minerais, como CV, escória e SA, derivados da indústria metalúrgica e termoelétrica.

Zhang *et al.* (2013) relatam uma série de pesquisas que permitem afirmar que a incorporação de adições minerais ao concreto é de grande utilidade na construção civil e da preservação ambiental, pois não só reduz o custo de produção do concreto, economizando recursos e energia, reduzindo o impacto ambiental, mas também melhora a resistência do concreto a agentes agressivos.

## 2.3 O PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DO CONCRETO

Extensas pesquisas experimentais de campo realizadas em vários países em estruturas de concreto mostram que, na maioria dos casos, os problemas mais graves de durabilidade e desempenho observados foram causados principalmente pela corrosão das armaduras, cuja recuperação, além de ser onerosa, muitas vezes é apenas paliativa.

A deterioração de estruturas de concreto armado por corrosão de armaduras ocorre, principalmente, devido à ação de cloretos e/ou pela carbonatação do concreto. Em áreas urbanas ou industriais e em países tropicais onde a poluição ambiental gera uma significativa concentração de dióxido de carbono, a corrosão das armaduras causada pela carbonatação prevalece sobre as outras causas (SILVA *et al.*, 2009). Na definição de Czarniecki e Woyciechowski (2015), a carbonatação é a combinação de transformações físicas e químicas que ocorrem no concreto sob a exposição prolongada ao dióxido de carbono. A carbonatação leva a modificações na microestrutura do material, evidenciadas por vários parâmetros, como variações na superfície específica e na distribuição da porosidade do concreto. Estas variações dependem do material utilizado nas moldagens e dos métodos de caracterização (PHAM e PRINCE, 2014).

### 2.3.1 Interações químicas do processo de carbonatação

Sabe-se que o aço no interior do concreto é protegido por uma fina camada de óxidos, conhecida como “*passivadora*”, que, em ambiente alcalino, envolve as

armaduras. Esta camada é definida por Andrade (1992) como uma capa de óxidos transparentes, compacta e contínua que mantém o aço protegido por períodos indefinidos, mesmo em presença de umidades elevadas no interior do concreto.

A passivação, define Cascudo (2005) é um fenômeno da interface aço/concreto, evidenciado ao nível da dupla camada elétrica. O filme passivo, prossegue o autor, é uma camada muito aderente ao aço, muito fina (espessura entre  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  e  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ ), compacta e insolúvel. A camada passivadora, por si só, não impede a ocorrência de eletrólitos e diferenças de potencial, condições básicas para o início do processo de corrosão do aço, mas impede, por barreira, a dissolução do ferro. Assim, as reações eletro-químicas de oxi-redução não ocorrem enquanto o aço estiver protegido pela camada passivadora promovida pela alcalinidade do concreto (CASCUDO, 2005). Porém, a integridade e a qualidade da proteção deste filme dependem de vários fatores, como a disponibilidade de oxigênio e a alcalinidade da solução dos poros do concreto.

Até atingir a armadura, a frente de carbonatação avança pela camada de cobertura do concreto sem causar danos reais à estrutura, mas diminuindo o pH do material (CZARNECKI *et al.*, 2018). O processo de carbonatação pode ser um meio que leva à corrosão do aço, porém, a carbonatação e a corrosão não estão inexoravelmente ligadas, visto que a umidade relativa que mais favorece a carbonatação está em torno de 60% e a que mais favorece a corrosão excede 80% (SILVA e LIBÓRIO, 2003).

Na opinião de Shu *et al.* (2013), três fatores determinam o processo de carbonatação no concreto: a dosagem e características dos materiais escolhidos; as características do ambiente que cerca o concreto; e o método de execução da estrutura, incluindo tipo e tempo de cura.

Para concretos de cimento Portland, Nepomuceno e Pessoa (2004) afirmam que a alta alcalinidade do material deve-se às pequenas quantidades de NaOH e KOH solúveis, sendo que a pasta de cimento contém, principalmente, uma grande quantidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que amortece o sistema, de tal forma que o pH do concreto nunca cai abaixo de 12,5 em condições normais. Cascudo (2005) destaca que a alcalinidade do concreto depende basicamente da quantidade iônica do  $\text{OH}^-$  oriunda das bases solúveis NaOH e KOH, visto que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  preferencialmente ocorre como fases precipitadas da pasta de cimento. O autor prossegue afirmando que, com base no exposto, a alcalinidade é muito dependente dos álcalis solúveis, ao passo que a *reserva alcalina* ou fontes posteriores de alcalinidade (pós ataque por  $\text{CO}_2$ ) do sistema sejam decorrentes do hidróxido de cálcio.

Gjørsv (2015) ressalta que mesmo para cimentos com alta reserva alcalina, a alcalinidade pode ser reduzida, seja pela lixiviação destas substâncias pela percolação de água ou pela neutralização depois da carbonatação, processo que pode baixar o pH do concreto para cerca de 8,5.

O hidróxido de cálcio apresenta uma solubilidade de 1,2 g/l de água a 25°C, enquanto o carbonato de cálcio tem solubilidade de 0,001g/l de água a 25°C. Esta diferença faz com que o hidróxido de cálcio reaja prontamente com o íon carbonato para formar carbonato de cálcio, desde que haja água suficiente para tanto.

Nepomuceno (2005) destaca que há vários íons dissolvidos na água dos poros, como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo que a concentração de cada íon depende da idade de hidratação e da composição do cimento, sendo a presença destes íons alcalinos que garante a passividade das armaduras. A presença dos compostos alcalinos tem grande influência na dissolução do hidróxido de cálcio na fase aquosa e, portanto, na carbonatação do concreto, durante a difusão de  $\text{CO}_2$ .

O teor de hidróxido de cálcio do concreto pode decrescer ao longo do tempo devido à dois fatores: *carbonatação* e *reações pozolânicas*. As reações pozolânicas consomem o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  remanescente das reações de hidratação para formar novas fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). No processo de carbonatação, essa reserva alcalina do concreto reage com o dióxido de carbono da atmosfera que penetra no material e forma outros compostos não alcalinos que reduzem o pH do concreto.

### 2.3.2 Difusibilidade e porosidade no concreto sob carbonatação

Nguyen *et al.* (2015) desenvolveram um modelo de previsão de carbonatação e corrosão das armaduras que assume que o principal fenômeno envolvido é o transporte de água através dos poros interconectados seguido da difusão do  $\text{CO}_2$  em sua fase gasosa e sua dissolução e reação com a portlandita.

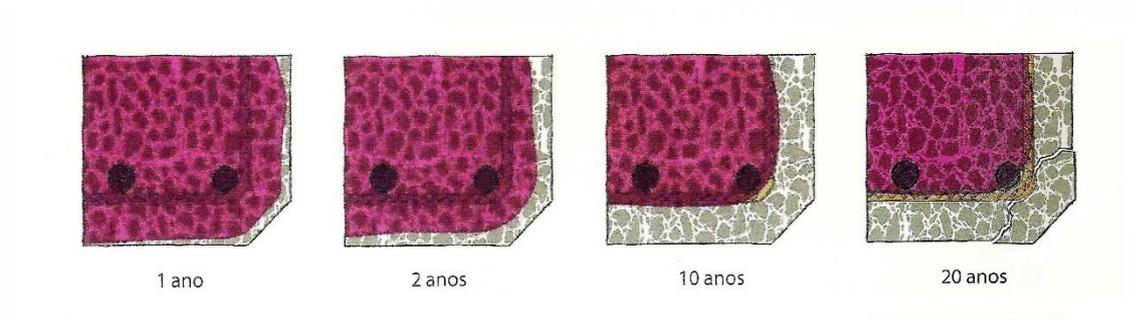
Dentre os fatores que influem na carbonatação, segundo Gonen e Yazicioglu (2007), o mais básico é a difusibilidade da pasta de cimento endurecida, que é afetada pelo tipo e a quantidade de cimento, pela porosidade do material, pelo tempo de cura e pelo tipo e teor das adições pozolânicas. O  $\text{CO}_2$  começa a penetrar efetivamente no concreto quando, após a secagem, a água no interior do material evapora até atingir-se uma faixa de umidade ótima na rede de poros, sendo que a força motriz deste processo de difusão é o gradiente de concentração de dióxido de carbono nos meios envolvidos (KHUNTHONGKEAW e TANGTERMSIRIKUL, 2005).

Segundo Houst e Wittmann (1994), quando o dióxido de carbono entra em contato com um sistema poroso, o gás penetra rapidamente no material pela rede de poros grandes. Em um primeiro momento, apenas as paredes dos poros são carbonatadas e pequena parte de  $\text{CO}_2$  difunde pela rede secundária de poros menores, onde a taxa de difusão é menor. A frente de carbonatação é o resultado da difusão do dióxido de carbono nestas duas modalidades de rede de poros. A diferença na velocidade de difusão nas duas redes provoca o que os autores chamam de *ilhas* atrás da frente de carbonatação.

Segundo Figueiredo (2005), quando a UR é baixa e os poros estão secos o  $\text{CO}_2$  difunde até o interior do concreto, mas a reação de carbonatação não ocorre, devido à falta de água. Por outro lado, quando os poros estão completamente preenchidos de água, a frente de carbonatação é freada devido à baixa difusibilidade do  $\text{CO}_2$  neste meio. Steffens *et al.* (2002) afirmam que a difusão do  $\text{CO}_2$  através de poros saturados de água e por convecção aquosa que se infiltra na rede de poros pode ser desprezada para o estudo do fenômeno. A situação mais favorável ocorre quando os poros estão parcialmente preenchidos de água, devido à alta UR do ambiente. Neste caso, a frente de carbonatação avança devido a alta difusibilidade do meio e à presença da água para que ocorra a reação do  $\text{CO}_2$  com os produtos carbonatáveis do concreto.

O processo continuado de carbonatação do concreto gera a chamada *frente de carbonatação*, que é a faixa limite teórica do material que passa de um pH aproximado de 13 para valores em torno de 9,0. Este limite é difuso e irregular, visto que a frente de carbonatação baixa o pH do concreto gradativamente, através da dissociação dos cristais de hidróxido de cálcio, de fora para dentro. Quando esta frente chega à armadura do concreto, ocorre a despassivação do aço. A velocidade da frente varia de acordo com as características físico-químicas do concreto e com o nível de agressividade do meio ambiente onde a estrutura está inserida. Steffens *et al.* (2002) afirmam que a velocidade de reação de carbonatação depende da concentração de dióxido de carbono dissolvido no meio aquoso dos poros do concreto. Assim, pode levar vários anos até que a frente vença a espessura da camada de cobrimento do concreto e chegue ao aço, conforme representado na Figura 2.3.2.1 a seguir.

Figura 2.3.2.1 – Avanço da frente de carbonatação no concreto.



Fonte: Adaptado de CÓIAS (“Inspeções e Ensaios na Reabilitação de Edifícios”, p. 66, 2006).

Ao usar a fenolftaleína para medir o pH do concreto, o limite que indica o limiar da frente de carbonatação pode não ser bem definido, devido ao fato de que a frente do indicador de fenolftaleína não depende do grau exato de carbonatação (KARI *et al.*, 2014). No entanto, este método de mensurar a camada carbonatada do concreto é o mais amplamente utilizado nas pesquisas da área, pelo fato de ser simples, barato e rápido.

Segundo Neves *et al.* (2013), os fatores que influenciam a carbonatação do concreto podem ser divididos em dois grupos: fatores ligados às características do meio ambiente onde se encontra a estrutura e as características intrínsecas do material. Os fatores ambientais incluem a ocorrência de ciclos de secagem/molhagem, umidade relativa e concentração de  $\text{CO}_2$ . Os fatores intrínsecos são principalmente devidos à estrutura dos poros do concreto, que influencia os mecanismos de transporte de substâncias para o interior do concreto e à quantidade destas substâncias que podem ser transformadas em carbonatos. Papadakis (2000) afirma que a velocidade de difusão de gases no interior do concreto depende do tamanho e da interconectividade dos poros do sistema.

A estrutura dos poros do concreto está diretamente ligada à relação  $a/mc$  utilizada na mistura. Sabe-se que baixas relações  $a/mc$  proporcionam teores menores de porosidade aberta na pasta endurecida. Além da estrutura dos poros, Chaussadent *et al.* (2000) destacam que a relação  $a/mc$  afeta o valor da área superficial total do hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento. Em estudo realizado pelos autores, quantificando a área superficial do CH formado na hidratação do cimento em pastas, foi observado que uma redução na relação água/cimento ( $a/c$ ) de 0,6 para 0,25 proporciona um aumento de dez vezes na área

superficial total do CH da pasta endurecida. Este resultado poderia significar que quanto menor a  $a/c$ , mais rápido seria o processo de carbonatação, tendo em vista a maior área superficial do CH disponível na mistura para reagir com o  $\text{CO}_2$ , porém, há outros parâmetros que devem ser considerados, como, por exemplo, a difusibilidade nas pastas de baixa relação  $a/c$  e, também, o fato de a menor relação  $a/c$  significar um maior consumo de cimento no traço. Isto implica em maiores quantidades absolutas de CH, composto este que, na prática, atua como um “bloqueador” da carbonatação. Chaussadent *et al.* (2000) ressaltam que os resultados dos ensaios indicaram que o fenômeno da carbonatação foi mais intenso em altas  $a/c$ , indicando que a permeabilidade da pasta é um processo dominante sobre a superfície disponível de CH no material. Os autores da pesquisa concluem ainda que a relação  $a/c = 0,4$  corresponde à um “limite de percolação” de água na rede de capilares do material. Este limite pode influenciar no teor de umidade dos poros do concreto e, conseqüentemente, no processo de carbonatação.

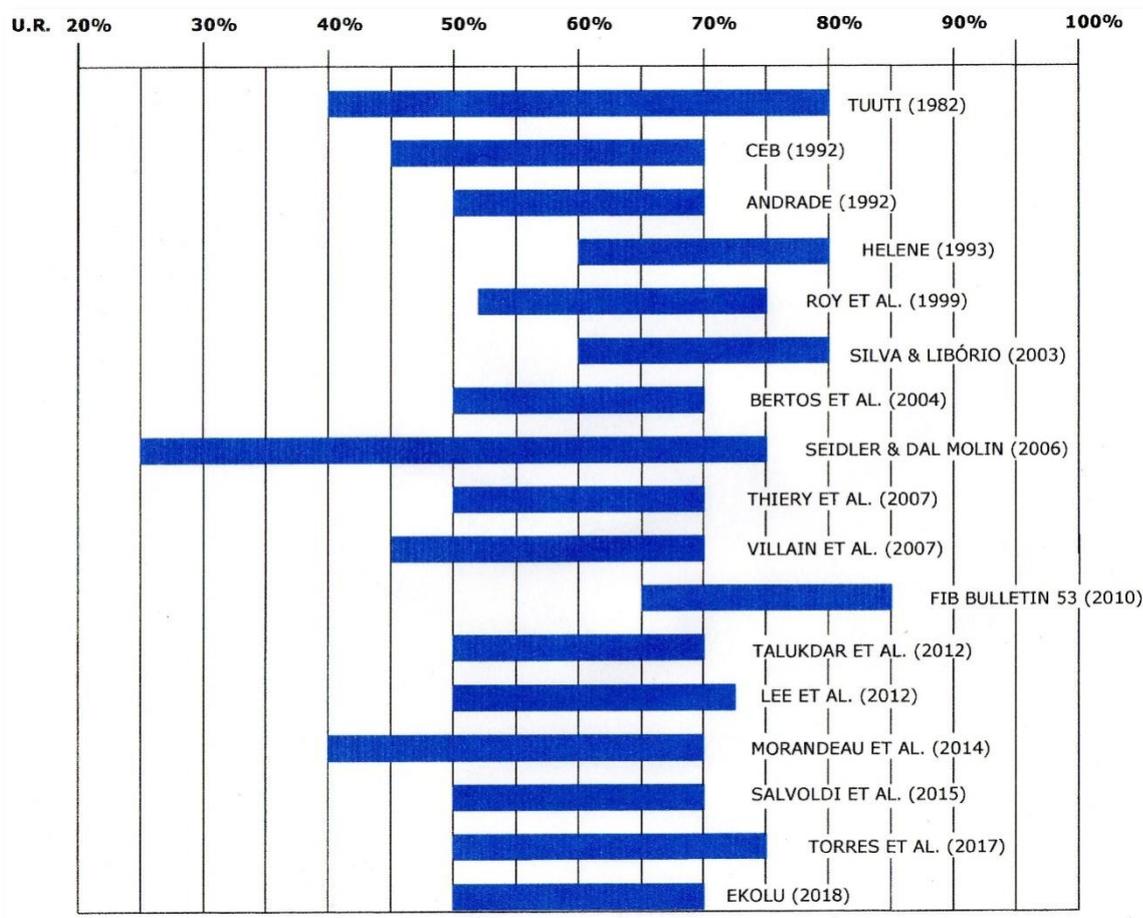
Na carbonatação o teor de umidade do concreto é muito importante. Como a difusão do  $\text{CO}_2$  controla o processo, a velocidade da reação diminui quando os poros estão saturados de água. Assim, as condições ambientais que afetam o teor de umidade no concreto também afetam significativamente a carbonatação.

A faixa entre 50 – 70% de umidade relativa, segundo Andrade (1992), é aquela na qual o processo de carbonatação é mais favorecido. Em ensaios acelerados, Gonen e Yazicioglu (2007) testaram três teores de umidade relativa (UR) na câmara: 35%, 55% e 80%. Estes autores relatam que a UR que apresentou maior taxa de carbonatação foi a de 55%, seguida de 80% e, por fim, 35%. Verifica-se, portanto, que há, de fato, uma faixa de UR que proporciona uma maior velocidade da frente de carbonatação.

O FIB (2010) destaca que a faixa de UR mais favorável à carbonatação inicia em 65%, mas o processo de corrosão do aço ocorre de maneira mais pronunciada no intervalo entre 75 e 98%. Assim, para que ocorra corrosão nas armaduras devida ao processo de carbonatação do concreto a faixa de UR mais favorável é de 65-85%.

A Figura 2.3.2.2, a seguir, apresenta as faixas de umidade do ambiente onde está o concreto que são mais favoráveis à carbonatação segundo alguns autores. Observa-se que a grande maioria aponta a faixa entre 60 e 75% de UR.

Figura 2.3.2.2 – Faixa de umidade relativa do ambiente mais favorável à carbonatação segundo diferentes autores.



Fonte: Autor.

### 2.3.3 Cinética da reação de carbonatação do concreto

Maries (1985, *apud* FERNÁNDEZ BERTOS, 2004) detalha o mecanismo de carbonatação dos materiais cimentícios através da sequência:

- 1- Difusão de  $\text{CO}_2$  no ar;
- 2- Permeação do  $\text{CO}_2$  através do sólido;
- 3- Solubilização do  $\text{CO}_2$  gasoso ( $\text{CO}_2(g)$ ) em  $\text{CO}_2$  aquoso ( $\text{CO}_2(aq)$ );
- 4- Hidratação do ( $\text{CO}_2(aq)$ ) em  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (reação lenta);
- 5- Ionização do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  em  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Esta etapa ocorre quase instantaneamente, fazendo o pH cair aproximadamente 3 unidades;
- 6- Dissolução das fases cimentícias  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ . Como o processo é cíclico, esta etapa é rápida e exotérmica. As partículas de silicato cálcico são

recobertas por um filme de gel de C-S-H, que é rapidamente dissolvido, liberando  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$ ;

7- Nucleação de  $\text{CaCO}_3$  e C-S-H;

8- Precipitação de fases sólidas de calcita e outros carbonatos;

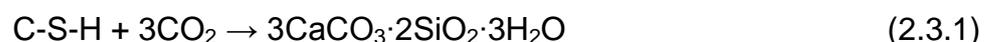
9- Carbonatação secundária. Gel de C-S-H é formado e progressivamente descalcificado, sendo convertido em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaCO}_3$ .

O  $\text{CO}_2$  dissolvido na água dos poros do concreto reage, em um dado momento, com a forma aquosa do hidróxido de cálcio dissolvido para formar  $\text{CaCO}_3$ , diminuindo, assim, a concentração de dióxido de carbono no local (TALUKDAR, 2012). Há um limite máximo de quanto hidróxido de cálcio pode reagir, devido à quantidade deste composto que pode se dissolver na água dos poros.

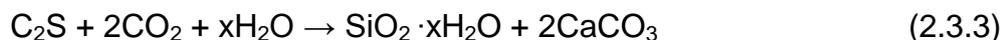
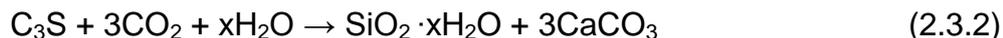
Nos materiais compostos de cimento Portland, o  $\text{CO}_2$  reage principalmente com o CH, mas também o C-S-H, o sulfoaluminato de cálcio hidratado, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e as fases não hidratadas do clínquer são potenciais reagentes (MORANDEAU *et al.*, 2014; CASTELLOTE *et al.*, 2009). Se a hidratação do cimento não for completa, então mesmo alguns dos compostos não hidratados, como o  $\text{C}_3\text{S}$  e o  $\text{C}_2\text{S}$ , podem carbonatar (PAPADAKIS *et al.*, 1992 [b]; PETER *et al.*, 2008). No entanto, Peter *et al.* (2008) afirmam que estes compostos não hidratados carbonatados têm volume desprezível quanto comparadas aos produtos totais derivados do processo.

Pade e Guimarães (2007) acham razoável considerar que pelo menos 50% do Ca presente no C-S-H de uma pasta não-carbonatada com pH de 13 a 14 reagirá para formar  $\text{CaCO}_3$  em uma pasta carbonatada a um pH em torno de 9,0. Segundo estes autores, considera-se ainda que 100% do Ca encontrado no CH e nas fases Aft e Afm da etringita tenham se transformado em carbonato de cálcio. Assim, concluem, em torno de 75% do Ca do clínquer original terá carbonatado.

O C-S-H carbonata conforme a reação a seguir, relatada por Chinchón-Payá *et al.* (2016):



Os silicatos de cálcio não hidratados também podem carbonatar seguindo as equações:



Para Czarnecki *et al.* (2018), a carbonatação do C-S-H é mais lenta do que a do CH e não é motivo de preocupação sob condições naturais.

Figueiredo (2005) afirma que a velocidade da difusão de  $\text{CO}_2$  é pouco influenciada por variações de temperatura. Song *et al.* (2006) pontuam que a reatividade do dióxido de carbono é praticamente constante no intervalo de temperatura entre 20°C e 40°C.

Outro fator a ser considerado, segundo Talukdar (2012), é a difusão de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dissolvido no interior do concreto que não é tão crítica quanto a do dióxido de carbono, visto que é de magnitude inferior ao da difusão dos gases. Park (2008) avaliou o coeficiente de difusão do hidróxido de cálcio em  $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , enquanto Papadakis (1991) a considerou tão pequena que pode ser desprezada.

A descalcificação do C-S-H causa perda de coesão entre as camadas do composto, devido à perda de  $\text{Ca}^{2+}$  interlamelar, aumentando a mobilidade das camadas de C-S-H e causando retração no material, pela sua reorganização em morfologias mais densas, afirmam Chen *et al.* (2006).

Por outro lado, Cultrone *et al.* (2004) afirmam que a carbonatação do concreto normalmente envolve um aumento na massa do material, causado pela transformação da portlandita (74 g/mol) em calcita (100 g/mol).

O pH da solução dos poros do concreto muda de acordo com o grau de carbonatação devido a transformação do CH em  $\text{CaCO}_3$ . Talukdar *et al.* (2012) identificam no concreto apenas duas camadas distintas devido à carbonatação: uma *carbonatada* e outra *não carbonatada*.

Já Chang *et al.* (2006) relatam que o valor limite do pH utilizando-se o método da fenolftaleína é geralmente 9, quando o grau de carbonatação é de 50% e pH de 7,5 quando o grau de carbonatação já atingiu 100%. Este autor identificou em sua pesquisa três regiões distintas no concreto, de acordo com o grau de carbonatação:

- 1- Zona totalmente carbonatada: grau de carbonatação maior que 50% (pH < 9,0);

- 2- Zona parcialmente carbonatada: grau de carbonatação entre 0 e 50% (9,0 < pH < 11,5);
- 3- Zona não carbonatada: área sem sinal de carbonatação (pH > 11,5).

Houst e Wittmann (2002) também citam a existência das três zonas citadas acima, destacando que a *frente de carbonatação* encontra-se na zona *parcialmente carbonatada* do concreto. Afirmam que as três zonas consideradas levam a concluir que após certo período de tempo, a carbonatação não chega a uma profundidade precisa, definida por um único valor, como nos cálculos de profundidade carbonatada encontradas nas modelagens matemáticas do fenômeno. No entanto, a previsão do valor médio da profundidade carbonatada através de um modelo matemático é um importante auxiliar na dosagem de concretos e no projeto de estruturas.

A quantidade de hidróxido de cálcio sólido no concreto ajuda a manter o pH alto do material, por tanto tempo quanto estiver disponível para a reação (KARI *et al.*, 2014). Depois de consumido o hidróxido de cálcio, o C-S-H primeiramente descalcifica e então se decompõe, diminuindo tanto o valor do pH quanto a concentração do íon  $\text{Ca}^{2+}$ . Isto leva à decomposição de outras fases em novos compostos, causando alterações na microestrutura do concreto.

#### **2.3.4 Condições de exposição do concreto**

Outro fator importante a ser considerado é a interação dos compostos constituintes do concreto e as substâncias que o penetram como cloretos e dióxido de carbono. Esta interação determina a velocidade de penetração dessas substâncias e, dependendo do tipo e intensidade, pode ser um fator de retardamento da carbonatação, visto que pode reduzir o coeficiente de difusão de gases no concreto. Esta interação também pode ser de natureza física, como no caso da difusão de vapor no concreto, onde o fenômeno de adsorção ocorre pela fixação de moléculas de água pela superfície do material, e ocorrem até que o equilíbrio termodinâmico entre o meio gasoso e a camada adsorvida se estabeleça (NEPOMUCENO, 2005).

Tendo em vista a influência do meio ambiente na carbonatação e as muitas possibilidades de funções de uma peça estrutural de concreto no conjunto de uma

estrutura, pode-se classificar, para fins de estudo, três ambientes com diferentes características de exposição ao meio para o concreto, conforme detalhado a seguir:

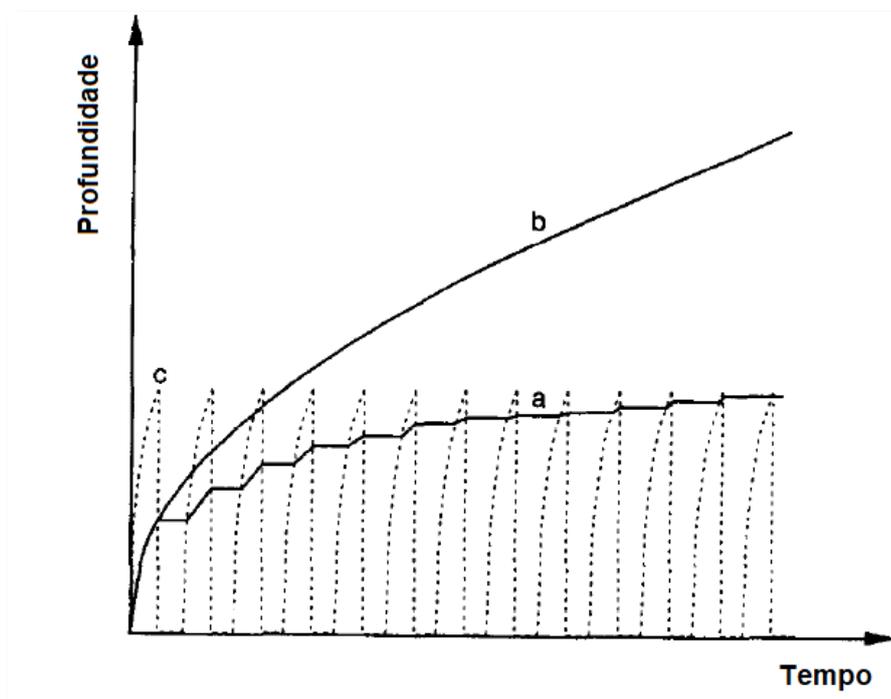
- No ambiente *externo exposto* o concreto está diretamente sob a influência das intempéries, tais como chuvas, insolação, ventos e variações térmicas, passando por ciclos de molhagem e secagem e, portanto, apresentará variações na umidade dentro de seu sistema de poros abertos. Os poros alternam, então, períodos de saturação, secos e de umidade variável, estes últimos mais favoráveis à carbonatação.
- O ambiente *externo abrigado* proporciona proteção parcial às intempéries. Considera-se que o concreto está protegido da chuva e da insolação direta, mas ainda sofre grande influência das variações de temperatura, ventos e da variação da umidade relativa do meio. Desta forma, a umidade interna do concreto apresentará maior constância em relação àquele em ambiente *externo exposto*. Nesta situação, serão mais raros os períodos em que os poros estarão saturados ou completamente secos.
- A terceira situação considerada, ambiente *interno*, é a mais desfavorável na maioria das regiões quanto ao processo de carbonatação, tendo em vista que o concreto está protegido da ação das intempéries, exceto umidade relativa do ar, sob as variações de temperatura menores que no ambiente externo e, principalmente, com umidade relativa e teor de CO<sub>2</sub> praticamente constantes na maioria das vezes. Nestas condições, o sistema de poros do concreto dificilmente se apresentará saturado ou completamente seco. Assim, uma vez iniciado o processo de carbonatação, ele não sofrerá interrupções e a frente de carbonatação apresentará uma velocidade mais ou menos constante, no que depender das condições ambientais, influenciada apenas pelo gradativo bloqueio dos poros provocado pelos produtos da própria carbonatação.

Pesquisas mostram que a taxa de carbonatação de estruturas em ambiente interno apresenta-se maior do que aquelas em ambiente externo para qualquer tipo de concreto. No entanto, embora em ambientes externos o coeficiente de carbonatação seja menor, as estruturas estão expostas a condições climáticas que favorecem que o teor de umidade do concreto aumente, tornando o aço mais suscetível à corrosão quando o concreto está carbonatado.

Conforme foi visto, as modalidades de exposição do concreto que condicionam o grau de umidade interna são importantes para a velocidade de difusão do  $\text{CO}_2$ . Ao contrário, a distribuição do grau de saturação na estrutura dos poros é mais importante do que a UR interna, segundo afirmam Bahador e Jong (2006), devido ao fato de que a água condensada no interior dos poros pode diminuir a área efetiva dos poros para a difusibilidade do concreto. Os autores destacam que, em um processo de secagem e molhagem, podem ser obtidas diferentes medidas dos valores do grau de saturação dos poros para uma mesma UR.

Nilsson (1996) diferencia o processo de carbonatação em ambiente abrigado e sob influência de ciclos de secagem/molhagem, de acordo com a Figura 2.3.4.1 a seguir.

Figura 2.3.4.1 – Carbonatação durante ciclos de molhagem e secagem (a) comparada com carbonatação quando o material não é submetido a molhagem(b). O processo de secagem em cada ciclo é apresentado em (c).



Fonte: Adaptado de Nilsson (1996).

A UR interna do concreto, destacam Salvoldi *et al.* (2015), é importante na medida em que influencia tanto na difusão do dióxido de carbono no concreto quanto

nas reações químicas envolvidas na carbonatação. Afirmam que a UR interna do concreto é função de períodos de molhagem, da UR externa e da microestrutura do material. Propõem que a UR ambiente pode ser considerada como sendo a UR interna do concreto, visto que ao longo do tempo, há tendência de equilíbrio entre estas variáveis. Porém, é importante notar que o tempo necessário para que este equilíbrio se estabeleça depende da microestrutura do concreto e das condições de exposição da estrutura.

Assim como a diminuição do pH, outra consequência importante da carbonatação é a mudança causada na porosidade do material. Os produtos da carbonatação, pelo seu volume, afirmam Lilkov *et al.* (2014), tendem a preencher os espaços dos poros do concreto endurecido. Assim, a rápida precipitação de  $\text{CaCO}_3$  produzido pela carbonatação leva gradativamente ao fechamento dos poros do concreto (MUNTEAN *et al.*, 2005).

É consenso entre os pesquisadores que o bloqueio dos poros pelos produtos da carbonatação retarda o processo de difusão do  $\text{CO}_2$  através do concreto, diminuindo a velocidade da frente carbonatada. Song *et al.* (2006) declaram que a diminuição da porosidade do concreto durante a carbonatação é devido à deposição de  $\text{CaCO}_3$  nos poros do material ao longo do processo, cujo volume formado excede ao dos hidratos, causando a redução da porosidade interna.

Sobre esse tema, Czarnecki *et al.* (2012) afirmam que, mesmo na carbonatação natural, o processo pode se auto-extinguir naturalmente devido à progressiva redução da capacidade de difusão do concreto, cujos poros vão sendo selados pelos produtos da carbonatação. Citam pesquisas que relatam reduções de 10 a 15% na porosidade do concreto devido à carbonatação, podendo chegar a 40% em alguns casos. Essa observação reafirma o caráter assintótico do processo, que tradicionalmente é considerado um fenômeno cuja velocidade é *decreciente* ao longo do tempo, porém *infinito*, limitado apenas pelas dimensões da peça. De acordo com estes autores, através de modelos matemáticos supõe-se que em vinte anos de exposição natural, 80% da profundidade máxima de carbonatação do concreto é atingida. Estes dados carecem de comprovação pela inexistência, até o momento, tanto de ensaios de carbonatação natural em tão longo prazo como pela falta de comparação destes com ensaios acelerados equivalentes. Assim,

consideram que o processo de carbonatação seja *finito*, devido à redução gradativa da capacidade de difusão do material. Esta constatação poderia levar à estimativa de uma “*profundidade de segurança*”, ou seja, uma profundidade mínima para a camada de cobertura para evitar a desp passivação das armaduras pela carbonatação.

Sisomphon *et al.* (2007) também sugerem espessuras mínimas de cobertura, de acordo com o tipo de cimento e de adições utilizadas no concreto, baseados em resultados de ensaios de carbonatação natural e acelerado e considerando a redução da porosidade do material.

Concretos submetidos à carbonatação apresentam decréscimo na porosidade total, o qual ocorre devido ao bloqueio dos poros pelos cristais de calcita formados durante o processo.

No entanto, Wu e Ye (2015) afirmam que, em concretos com alta relação a/mc ( $>0,5$ ) e altos teores de adições minerais (30% ou mais), a carbonatação pode acarretar em um aumento da porosidade total da pasta. Este fenômeno ocorre porque o CH da pasta, ao carbonatar, dissolve-se e deixa espaços vazios na matriz cimentícia e, visto que a formação de carbonatos se dá, de preferência, em poros muito pequenos, ao fim do processo sobram poros de diâmetro entre 100-200 nm no material. Observam ainda que em concretos com adições pozolânicas e, por consequência, baixa relação Ca/Si, as modificações microestruturais se dão principalmente pela carbonatação do C-S-H e suas variações. Assim, prosseguem, a carbonatação do C-S-H tem efeito dominante na evolução da porosidade total em pastas com adições.

Em leituras de concretos com 6 anos de idade, Czarnecki *et al.* (2012) verificaram um decréscimo de 20 a 25% na porosidade do concreto, acompanhado de uma redução de 4 vezes no coeficiente de difusão de  $\text{CO}_2$ . Também Pham e Prince (2014) observaram que a carbonatação causou uma diminuição no volume de microporos (raio  $< 2,0$  nm), concluindo que ocorreu bloqueio dos poros desta faixa pelos cristais de calcita formados durante o processo. Visto que o  $\text{CaCO}_3$  tem um volume maior do que o dos produtos carbonatáveis do concreto, complementam, a formação deste produto no interior do concreto pode causar microfissuras que, por

seu tamanho, aumentam o volume de mesoporos do material, embora haja, no processo, redução no volume total de poros.

Outro fator que deve ser considerado ao se avaliar a redução da velocidade da frente de carbonatação com o tempo é o fato de haver uma redução natural na porosidade do concreto a partir da superfície para o interior do material.

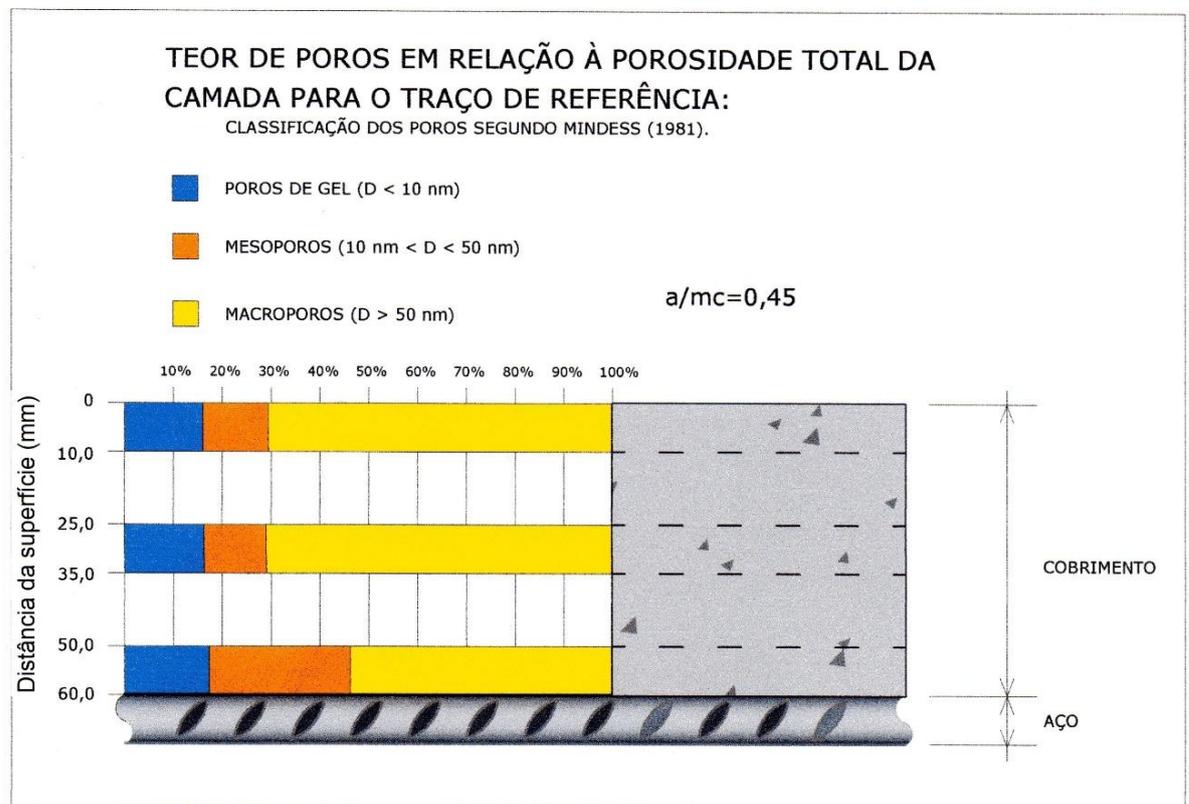
Yuasa *et al.* (1999) estudaram a estrutura dos poros e distribuição de umidade na camada superficial, concluindo que o processo de secagem ocasionou aumento do tamanho dos poros maiores que 18 à 32 nm e um acréscimo no volume total de poros, quanto mais próximo da superfície. Esta tendência foi mais notada para as relações  $a/mc$  mais altas.

O concreto próximo da superfície, declaram Basheer e Nolan (2001), é muito heterogêneo, devido à movimentação da pasta de cimento e dos agregados durante a compactação do concreto fresco e à exudação da água nas idades iniciais da hidratação do cimento. Assim, a superfície tende a ser mais porosa do que o seu interior. Da mesma forma, afirmam que há um gradiente de umidade interna no concreto, da superfície para o interior, que depende do histórico de exposição da estrutura.

Em pesquisas realizadas por Silveira (2004) sobre a microestrutura da camada de cobertura de protótipos de concreto curados ao ar livre, com traços com e sem a adição de CV, observou que há uma redução no diâmetro dos poros do material quanto maior a profundidade estudada. Além disso, em comparação com o traço de referência, sem adições, o traço com 50% de CV apresentou uma porosidade ainda mais reduzida nas três camadas pesquisadas. A Figura 2.3.4.2 mostra o teor de poros de gel, mesoporos e macroporos em relação à porosidade total de cada camada, segundo a classificação de diâmetro de poros de Mindess (1981), para o traço de referência, com relação  $a/mc$  de 0,45 (SILVEIRA, 2004).

Assim, há evidências que, além do bloqueio dos poros pelos produtos da carbonatação, há também uma progressiva redução na porosidade a partir da superfície do concreto que é intrínseca ao material e certamente contribui para o retardo do avanço da frente de carbonatação.

Figura 2.3.4.2 – Teor de poros em relação à porosidade total por camada para o traço de referência com  $a/mc=0,45$ .



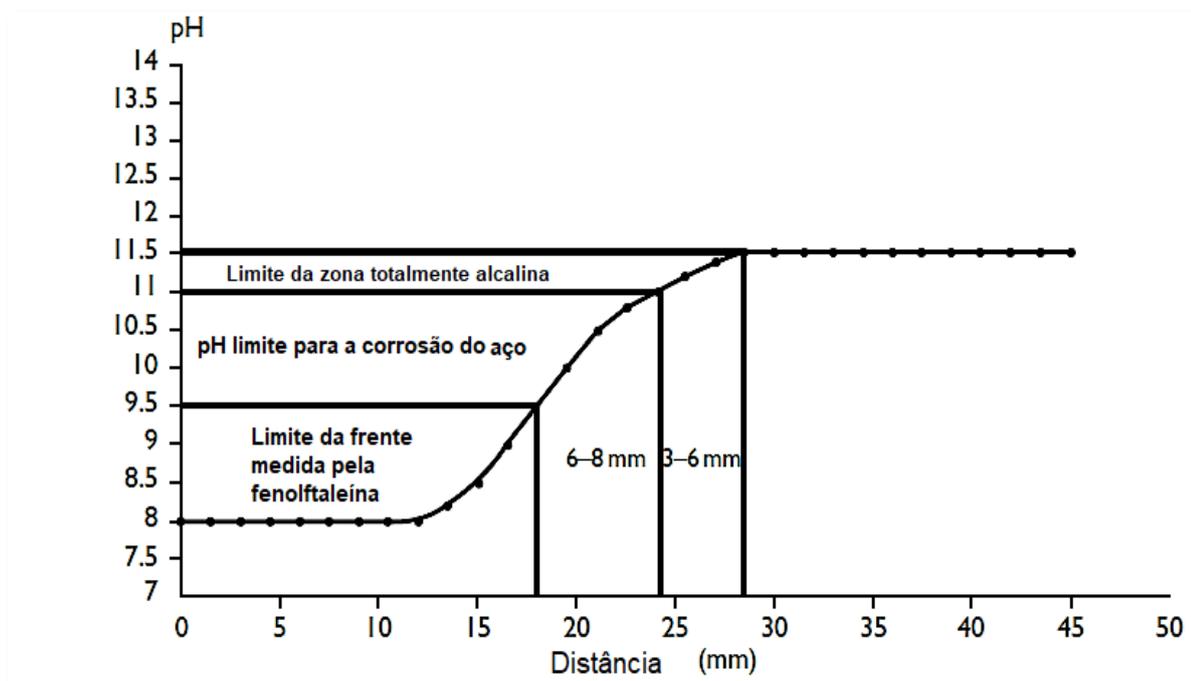
Fonte: Adaptado de Silveira (2004).

A reação de carbonatação libera água que estava combinada no CH, na proporção de 0,4091 g de água liberada na reação de 1,0 g de  $\text{CO}_2$ , de acordo com Steffens *et al.* (2002), a qual não se difunde facilmente através das camadas de calcita do material, o que gera, segundo Pham e Prince (2014), gradientes hídricos que podem originar microfissuras que aumentam, pelas suas dimensões, o volume de mesoporos do material.

Assim, embora a carbonatação diminua a porosidade total do sistema, ainda pode haver caminhos para a difusão de gases para o interior do material. Chen (2006) observou que a descalcificação do CH e do C-S-H, advinda da carbonatação, podem causar microfissuras na pasta de cimento devido à retração e à reorganização da microestrutura da pasta. No entanto, Chi *et al.* (2002) e Kunthongkeaw (2006) observaram que concretos carbonatados apresentam resistência à compressão ligeiramente maiores que concretos não carbonatados, atribuindo esse fato à redução da porosidade do material causada pela carbonatação.

Portanto, pesquisas mostram que há diminuição da porosidade com o aumento da profundidade no concreto a partir da superfície, bem como pelo bloqueio dos poros com os produtos da carbonatação, diminuindo a taxa de difusão de  $\text{CO}_2$  para o interior do material. Da mesma forma, o consumo progressivo dos produtos carbonatáveis do concreto pela reação de carbonatação tendem a retardar o processo, diminuindo a velocidade da frente carbonatada. A Figura 2.3.4.3 apresenta um exemplo da variação do pH com a profundidade (Broomfield, 1997). Observa-se que o avanço da frente de carbonatação reduz o pH do concreto numa área de transição de 6 à 8 mm entre a zona totalmente carbonatada e a zona não carbonatada.

Figura 2.3.4.3 – Exemplo de variação do pH com a profundidade.



Fonte: Adaptado de Broomfield (1997).

### 2.3.5 Frente de Carbonatação

Pelo exposto, observa-se que a carbonatação caracteriza-se como um processo assintótico, onde a frente tende a uma profundidade limite, sem nunca atingir de fato. Benítez *et al.* (2019) afirmam que a diminuição gradual da difusão de  $\text{CO}_2$  no concreto e a taxa de carbonatação tendem assintoticamente a zero em função do tempo. Essa afirmação é corroborada por Lu *et al.* (2018) ao afirmar que a

causa deste comportamento é devido à colmatação dos poros mais externos do concreto por carbonatos e pelo consumo de produtos carbonatáveis do material ao longo do processo.

É consenso entre os pesquisadores que o processo de cura do concreto nas idades iniciais tem um papel fundamental na carbonatação do material. Almeida (1991) ressalta que os concretos com adições minerais são mais sensíveis à carbonatação quando não recebem a cura apropriada e, para Pauletti *et al.* (2004), há uma grande suscetibilidade de carbonatação em concretos que passaram por um processo de cura muito curto ou insuficiente.

Assim, a carbonatação é um processo dinâmico, não só por avançar concreto adentro, mas também por modificar a porosidade por onde passa, tornando mais difícil o acesso de mais  $\text{CO}_2$  no material.

## 2.4 ADIÇÕES POZOLÂNICAS X CARBONATAÇÃO DO CONCRETO

A crescente preocupação com a sustentabilidade aliada à busca por desempenhos cada vez mais adequados das estruturas torna imperativo o uso de adições/substituições minerais ao concreto. Porém, como já apontado por vários pesquisadores, tais incorporações podem favorecer o processo de carbonatação do concreto se não forem dosados adequadamente.

A necessidade de reduzir as emissões de  $\text{CO}_2$  e obter materiais que tenham uma menor pegada ambiental está levando a uma redução no teor de clínquer nos cimentos.

Embora diversas pesquisas já tenham indicado que o uso de adições minerais produza um refinamento da estrutura dos poros, as dúvidas em relação ao seu uso quanto à resistência à carbonatação persistem e são fundamentadas no fato de as pozolanas consumirem o hidróxido de cálcio disponível, conhecido como reserva alcalina do concreto, tendo como resultado um avanço mais veloz da frente de carbonatação e conseqüente despassivação da armadura de aço em prazo menor do que as misturas sem adições ativas. Rukzon e Chindaprasirt (2010) citam que, embora a resistência à cloretos do concreto melhore com a incorporação de pozolanas, a carbonatação, normalmente, é afetada negativamente.

É sabido que a relação a/mc do concreto tem influência determinante na carbonatação. No entanto, Shah e Bishnoi (2018) advertem que a redução na reserva de hidróxido de cálcio do concreto, fenômeno recorrente em concretos com

adições pozolânicas, tem predominância sobre a quantidade de água do traço na resistência do material à carbonatação.

Para Stefanoni *et al.* (2018), cimentos com adições devem ser utilizados com cuidado, levando-se em conta as condições de exposição da estrutura. Pode-se concluir, então, que não há impedimentos técnicos para o uso de pozolanas no concreto, desde que seja adequadamente dosado e executado, com vistas às possíveis patologias que a estrutura poderá enfrentar.

Assim, pode-se dizer que as adições minerais ao concreto proporcionam dois efeitos contrastantes na carbonatação (CZARNECKI *et al.*, 2018):

- *Inibição*, através do aumento da compactidade do concreto, dificultando a difusão de gases no material;
- *Aceleração*, devido à diminuição do teor de CH (consumido na reação pozolânica), o que induz a um gradiente de concentração de  $\text{CO}_2$  maior, resultando em maior coeficiente de difusão no concreto.

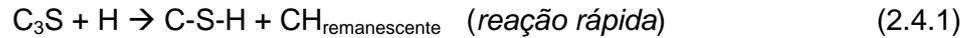
A dominância de um dos efeitos mencionados sobre o outro depende tanto das propriedades dos compostos do concreto, quanto de fatores externos e relação  $a/mc$  da mistura.

Para Lilkov *et al.* (2014), a carbonatação da portlandita e a carbonatação e polimerização do gel de hidrossilicatos na pasta de cimento endurecido é acelerado quando se utiliza adições minerais no concreto.

Sabe-se que a eficiência dos materiais pozolânicos depende, entre outros fatores, do seu grau de amorfismo, finura e do volume de hidróxido de cálcio disponível para a reação pozolânica no concreto (GJØRV, 2015). O volume de  $\text{Ca(OH)}_2$ , por sua vez, está diretamente relacionado à quantidade de clínquer e ao tipo de cimento utilizado na mistura.

A diferença entre a reação de uma mistura de cimento Portland comum e outra de cimento Portland pozolânico, segundo Metha e Monteiro (2008), é, basicamente, a velocidade de formação e a forma do silicato de cálcio hidratado. No cimento Portland comum, o  $\text{C}_3\text{S}$  (Alita) reage com a água (H), formando o C-S-H e CH, em uma *reação rápida*; e o  $\text{C}_2\text{S}$  (Belita) reage com a água, resultando também C-S-H e CH, em uma *reação moderada*. Já no cimento Portland pozolânico (cimento Portland + pozolana) ocorre uma reação secundária entre a pozolana, a água e o  $\text{Ca(OH)}_2$  remanescente da hidratação do cimento, formando novas fases de C-S-H,

no que é considerada uma *reação lenta*. Dessa forma, equacionando o exposto acima, tem-se:



Nas reações pozolânicas ocorre aceleração da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  pelas partículas finas das pozolanas, liberando os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e, posteriormente, formando o silicato de cálcio hidratado com locais preferenciais de nucleação, fazendo com que este precipite na solução dos poros, segundo Massazza (1998). Assim, o hidróxido de cálcio é dissolvido e precipitado, havendo a adsorção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  pelos íons  $\text{Si}^{4+}$  dissolvidos da superfície dos grãos da pozolana, com a consequente formação do  $\text{C-S-H}_{\text{secundário}}$ .

Em ambiente natural, o teor de adições minerais é o fator mais importante na influência sobre a carbonatação do concreto (JIA *et al.*, 2012), visto que, quanto mais pozolanas se adiciona ao concreto, mais gel de C-S-H é formado e mais hidróxido de cálcio é consumido, o que, embora refine a microestrutura do material, acelera o processo de carbonatação (CASTELOTTI, 2009). Assim, o tipo e a quantidade de pozolana adicionada à mistura influenciam na profundidade de carbonatação, que será tão maior quanto mais reativa e maior o teor de adição notraço, pois estes fatores estão diretamente ligados ao consumo de hidróxido do cálcio do concreto (ISAIA *et al.*, 2001[b]). No entanto, Scrivener *et al.* (2015) destacam que o preenchimento dos poros pelos produtos da hidratação adicionais proporcionados por adições pozolânicas limita a difusibilidade da pasta, melhorando a resistência à carbonatação. Cabe a discussão sobre qual fenômeno é predominante no processo de carbonatação.

Embora a adição de pozolanas esteja diretamente ligada à um aumento da velocidade do processo de carbonatação, estudos conduzidos por Atiş (2003) mostraram que se pode produzir concretos com baixo potencial de carbonatação com adição de até 50% de cinza volante,  $a/mc \leq 0,55$  e cura úmida de 65-100% de UR.

Jia *et al.* (2012) afirmam que o consumo adicional de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica e às mudanças que estas adições causam à microestrutura do material, tornam o processo de carbonatação mais complexo do que no concreto sem adições. A porosidade da porção carbonatada de um concreto, por exemplo, é menor do que o volume de poros da porção não carbonatada da mesma peça, visto que os produtos gerados pelo processo de carbonatação colmatam os poros do material (TALUKDAR, 2012; TORRES *et al.*, 2017).

O emprego de altos teores de adições minerais em concreto estrutural tem sido objeto de restrições por parte das normas nacionais e internacionais em razão da já citada diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio intersticial (reserva alcalina), o que resultaria em aumento da velocidade de avanço da frente de carbonatação (coeficiente de carbonatação) e, portanto, um menor prazo para ocorrer uma possível despassivação da armadura. Entretanto, Gjorv(2015), entre outros, revelam que é possível empregar altos teores de adições minerais em concreto desde que sejam tomadas algumas precauções tais como a adição de cal hidratada ao concreto, a limitação da relação água/aglomerante ou do nível de resistência (DALLA LANA, 2005; YOUNSI *et al.*, 2011).

O Quadro 2.4.1 a seguir apresenta o teor de adição ou substituição do cimento por pozolanas que, aliados à cura adequada, segundo os autores, não influenciam negativamente o concreto quanto à carbonatação.

Quadro 2.4.1 – Teores de pozolanas que não influenciam a carbonatação do concreto por autor

<b>AUTOR</b>	<b>POZOLANA</b>	<b>TEOR (%)</b>
Hossain <i>et al.</i> (2016)	CV	≤ 15
Khunthongkeaw <i>et al.</i> (2006)	CV	≤ 10
Atiş (2003)	CV	≤ 50
Dalla Lana (2005)	CV	≤ 50
Cao <i>et al.</i> (1994)	Não especificado	≤ 60
Bouzoubaâ <i>et al.</i> (2010)	CV	≤ 50
Younsi <i>et al.</i> (2011)	CV	≤ 50
Završnik <i>et al.</i> (2014)	CV	≤ 10
Hui-sheng <i>et al.</i> (2009)	CV	≤ 30
Kulakowski <i>et al.</i> (2009)	SA	≤ 10

Sabe-se que algumas pozolanas são mais reativas do que outras, devido às suas naturezas ou dos processos pelos quais o material é obtido. Quanto à quantidade das adições, pesquisas mostram que teores entre 10-20% de materiais pozolânicos, quando devidamente curados e com relação a/mc adequada, não influem no processo de carbonatação.

Para Završnik *et al.* (2014), em pesquisa com o uso de CV e a/mc entre 0,47 e 0,5, a carbonatação do concreto cresceu significativamente à medida que aumentou a quantidade da pozolana, após teores de 30% de adição. No entanto, complementam, quando o teor de adição não ultrapassa 10%, a profundidade carbonatada é igual ou apenas ligeiramente maior do que aquela observada em traços sem adições minerais.

Embora a CV provoque uma diminuição na reserva alcalina, barreira natural contra a carbonatação, é inegável o benefício desta adição na redução da porosidade total da camada de cobrimento e, conseqüentemente, na redução da capacidade de difusão do CO<sub>2</sub> através do concreto. Sabe-se que somente os poros maiores que o diâmetro crítico contribuem significativamente para o transporte de fluidos através do concreto. A adição de pozolanas promove o refinamento dos poros da camada de cobrimento, com o aumento do teor de mesoporos e poros de gel no material, com conseqüente diminuição na quantidade de macroporos e na interconectividade entre eles, em comparação com o concreto sem adições minerais.

O coeficiente de carbonatação do concreto ( $K_c$ ) é diretamente proporcional ao volume de poros do concreto, afirmam Horiguchi *et al.* (1994). No entanto, diferentes adições minerais podem gerar no concreto volumes totais de poros semelhantes, porém com interconectividades diferentes, o que resulta em diferentes valores de  $K_c$ . Assim, concluem, o coeficiente de carbonatação não pode ser relacionado somente ao *volume total de poros*, mas também ao *teor de porosidade aberta* do material.

O desempenho do concreto com adições minerais frente à carbonatação depende do teor da adição e do modo como a pozolana é incorporada ao concreto, como *adição* ou em *substituição* de parte do cimento (GASTALDINI, 1999). Zhao *et al.* (2018) afirmam que a CV, quando usada em substituição de parte do cimento, resulta em um período mais curto de indução do processo de carbonatação em relação a um traço sem pozolanas. Em complementação, Helene e Castro-Borges

(2009) consideram que o teor de cimento no concreto pode promover resistência adequada à carbonatação se o *slump* do material for mantido constante. Ou seja, até certo ponto pode haver pequenas variações na relação a/mc de um traço, desde que a quantidade de cimento da mistura seja corrigida a fim de que a trabalhabilidade do concreto continue inalterada, visto que é o CP que fornece ao material a reserva alcalina necessária para resistir à carbonatação. Desta forma, considerando a pozolana como *adição*, a correção no teor de cimento pode compensar o menor teor de CH do concreto em longo prazo. No entanto, Helene e Castro-Borges (2009) ponderam que, na prática, o controle do processo de carbonatação em um concreto é mais efetivo e prático pela redução do fator a/mc, visto que, para variações mais radicais, esta relação prepondera sobre o teor de cimento.

A afirmação de que a adição de pozolanas favorece a carbonatação, segundo Papadakis (2000), só é válida quando a pozolana é utilizada como *substituição* de parte do cimento no traço do concreto. Isto ocorre porque não só o hidróxido de cálcio é carbonatado, mas também o C-S-H, que é o principal produto da reação pozolânica, e a etringita (THIERY *et al.*, 2007). Quando a pozolana é utilizada como *adição*, mantendo-se o teor de cimento do traço, a quantidade total de compostos sujeitos à carbonatação permanece quase o mesmo e, ainda, há uma redução na porosidade e um aumento no volume da pasta, resultando em uma carbonatação mais lenta. Porém, quando parte do cimento é retirada do traço e *substituído*, em massa, por pozolana, a quantidade total de produtos carbonatáveis diminui, devido ao decréscimo do teor total de CaO, resultando em um processo de carbonatação mais rápido. Isaia *et al.* (2001 [b]) compartilham dessa constatação ao afirmar que a carbonatação do concreto com adições está relacionada ao teor efetivo de cimento na mistura, sendo tão maior quanto menor este teor.

O tipo e a duração do período de cura parecem ter influência sobre a carbonatação de concretos com adições minerais. Sabe-se que os concretos com pozolanas necessitam de maior tempo de cura a fim de garantir a adequada hidratação do cimento, com a formação de hidróxido de cálcio para as reações pozolânicas. Assim, se garante a densificação da microestrutura do concreto e, por consequência, a resistência à carbonatação do concreto é aumentada. Em suma, quanto maior o período de cura, menor a carbonatação (Atiş, 2003). Seidler *et al.* (2006) citam pesquisas com utilização de adições pozolânicas com cura inadequada

que resultaram em um aumento no grau de carbonatação e outras onde as adições minerais não afetaram na carbonatação do material.

Basheer *et al.* (1999) afirmam que o concreto pode ser projetado para ter uma resistência específica à carbonatação baseando-se unicamente na lei de Abrams, quanto menor for a relação  $a/mc$  maior será a resistência à compressão do concreto, devido a densificação da microestrutura do material com a diminuição desta relação, fazendo com que predomine as ações físicas entre o contato das partículas de maior finura sobre as ações químicas devida às reações pozolânicas (ISAIA *et al.*, 2003).

Em decorrência da relação  $a/mc$ , Marques *et al.* (2013) em pesquisa com concretos com e sem adições, demonstraram que o aumento da resistência à compressão dos concretos acarreta em diminuição do coeficiente de carbonatação e, conseqüentemente, da profundidade carbonatada.

“Como a resistência da pasta hidratada de cimento Portland é derivada principalmente das forças de Van der Waals, segue-se que quanto mais compactos e menos cristalinos forem os produtos da hidratação, maior será a resistência” (Aïtcin, 2000, p. 99).

Para concretos com condições de exposição idênticas e mesmo grau de hidratação, Pade e Guimarães (2007) ressaltam que a taxa de carbonatação é essencialmente determinada pela porosidade capilar do material, que, por sua vez, é fortemente determinante na resistência à compressão.

Em concretos de alto desempenho (CAD), Baroghel-Bouny e Larrard (2000) observaram que a profundidade carbonatada diminui à medida que a resistência à compressão aumenta, de modo que, em concretos com alta resistência (CAR), praticamente não se observa o fenômeno da carbonatação. Esta conclusão é partilhada por Atiş (2003) ao afirmar que há uma relação linear entre carbonatação e resistência à compressão: a profundidade carbonatada diminui com o aumento da resistência.

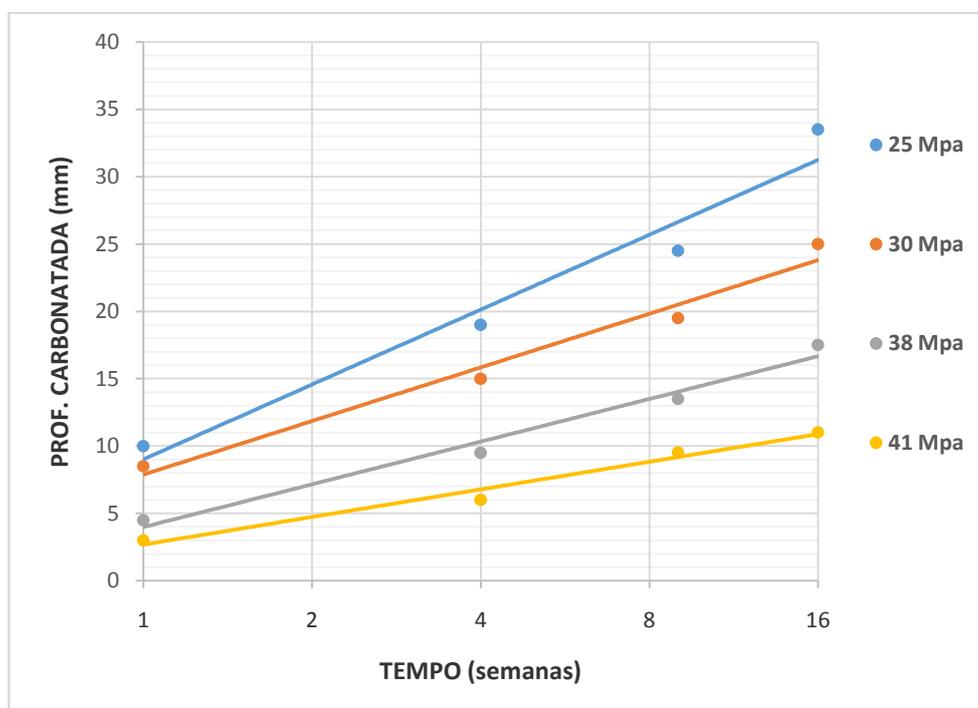
A compacidade dos concretos de alto desempenho acima de 50 MPa é a principal causa da redução da carbonatação, de acordo com Isaia (1995). O autor afirma que o fator mais importante para a redução da carbonatação é a desconectividade dos poros e aumento da compacidade e não, necessariamente, a relação  $a/mc$ . Em sua pesquisa, Isaia (1995) observou que para o mesmo nível de resistência entre doze misturas binárias e ternárias de pozolanas, em substituição de cimento entre 10% e 50% em massa, com  $a/mc$  distintos, entre os traços

estudados, houve uma diferença entre os coeficientes de carbonatação mais baixo e mais alto de 6 vezes, devido ao fato de que a resistência à compressão dos traços foi obtida com relações  $a/mc$  que variaram de 0,3 a 0,48.

Ao contrário, Hossain (2016) afirma que, em igualdade de resistência, com relação à carbonatação, não há diferenças significantes entre concretos sem adições pozolânicas e aqueles com até 50% de substituição ao cimento.

A relação entre resistência à compressão e carbonatação foi estudada por Ho e Lewis (1987), onde foram avaliados traços com teores entre 20-25% de CV em substituição à areia para quatro faixas de resistência aos 28 dias em câmara acelerada por 16 semanas. Os resultados, apresentados na Figura 2.4.1, mostram que o aumento da resistência à compressão causa redução na profundidade de carbonatação do concreto. Os autores concluíram que a carbonatação é mais influenciada pela relação água/cimento do que pela água/materiais cimentícios.

Figura 2.4.1 – Resultados de Ho e Lewis (1987) para ensaios de carbonatação acelerada para quatro faixas de resistência à compressão em misturas com 20-25% de CV.

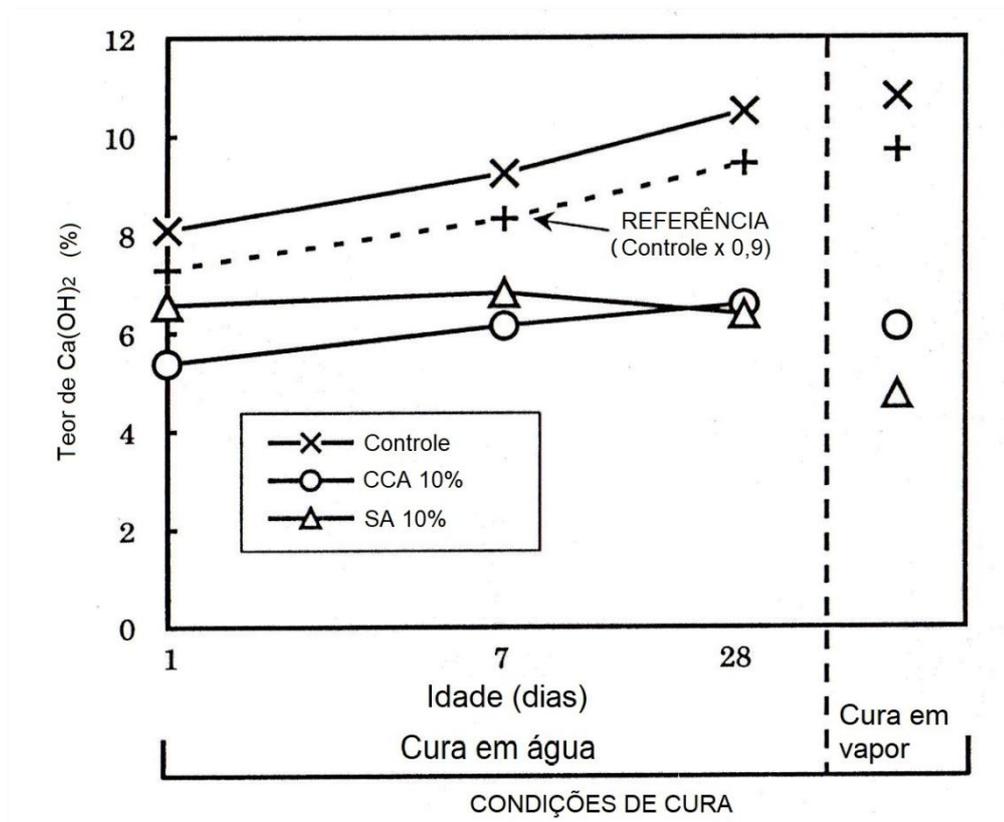


Fonte: Adaptado de Ho e Lewis (1987).

Com relação à diminuição da porosidade com a adição de pozolanas ao concreto, Wada *et al.* (2000), em estudos sobre a adição de CCA e SA em

argamassas, verificaram uma redução na distribuição dos poros do material com o aumento do teor da adição nas misturas. As pozolanas foram incorporadas em substituição ao cimento em teores de até 10% e foi avaliada a quantidade de hidróxido de cálcio remanescente nas misturas até 28 dias em relação à um traço sem incorporações (REF). A fim de equalizar as leituras, a quantidade total de  $\text{Ca(OH)}_2$  remanescente no traço de REF foi minorado em 10%, a fim de compensar a substituição por pozolana. Os resultados são mostrados na Figura 2.4.2. Observe-se que a reserva alcalina das misturas com SA e CCA é menor do que REF, mesmo após a minoração do teor de hidróxido de cálcio deste. Note-se que, embora a adição de pozolanas promova um refinamento da porosidade da pasta como efeito positivo, há o efeito negativo, considerando-se a carbonatação, da redução do teor de CH do material.

Figura 2.4.2 – Quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  nas misturas de Wada *et al.* (2000).



Fonte: Adaptado de Wada *et al.* (2000).

Em avaliação do efeito simultânea da redução no aporte de compostos alcalinos e da redução da porosidade da matriz a partir da adição de sílica ativa,

Kulakowski (2002, 2009) concluiu que há uma faixa entre 0,45 e 0,50 para a relação água/materiais cimentícios, onde acima da mesma, a carbonatação é mais influenciada pela presença ou não de compostos alcalinos. Abaixo desta faixa, a carbonatação passa a ser regida, principalmente, pela porosidade do material e a concentração de CH e o pH têm pouca influência. Possan *et al.* (2005) reforçam esta ideia ao afirmar que existe uma faixa crítica limite de valores para  $a/mc$ , em torno de 0,45, abaixo da qual a profundidade de carbonatação pode ser considerada desprezível para concretos com e sem adição de sílica ativa, em teores de até 20%. Acima desta relação  $a/mc$ , os autores afirmam que a carbonatação passa a ser influenciada fortemente pela presença de adições minerais, principalmente devido à diminuição da reserva alcalina destes concretos.

Em pesquisas realizadas por Jia *et al.* (2012) relatou-se que não foi observado nenhum vestígio de carbonatação em concretos com baixa relação  $a/mc$  e com cura adequada (28 dias em câmara úmida), mesmo em ensaios acelerados com concentração de  $CO_2$  de até 20%. No entanto o autor relata que, em ambiente natural, após exposição por 56 dias, todos os traços estudados carbonataram em algum grau. Isto indica que a dinâmica do processo de carbonatação para concretos em idade inicial, de até 60 dias, é diferente do que para idades mais avançadas, pois o processo de carbonatação tem um comportamento assintótico.

Estudos de Czarnecki *et al.* (2012) mostraram que, de todas as variáveis envolvidas no processo de carbonatação, a mais importante é a relação  $a/mc$ , que está diretamente ligada ao teor de poros do concreto, visto que, quanto maior a  $a/mc$ , maior a profundidade carbonatada observada. O tipo de cimento, na referida pesquisa, só se mostrou importante no processo quando as relações  $a/mc$  eram mais altas. Os autores relatam que a adição de CV causou um aumento na profundidade carbonatada somente para traços com  $a/mc$  maiores do que 0,55, reforçando as observações de Kulakowski (2002) e Possan *et al.* (2005).

Em ensaios de carbonatação acelerada de Horiguchi *et al.* (1994) com adições de até 30% de CV, UR de 60%,  $a/mc = 0,5$  e teor de  $CO_2$  de 5%, foi observado que o valor do coeficiente de carbonatação  $Kc$  cresce com o aumento do teor da pozolana na mistura, ou seja, o  $Kc$  é diretamente proporcional ao teor de CV adicionado. Na mesma pesquisa, os autores observaram que o  $Kc$  diminui com o aumento da resistência à compressão do concreto. Porém, ressaltam, em concretos de igual resistência à compressão, o coeficiente  $Kc$  de ambos não é

necessariamente igual, pois este parâmetro depende também da composição do concreto.

Wesche (1991) relata que concretos *em igualdade de resistência* com e sem CV apresentam resistências à carbonatação similares. Khunthongkeaw *et al.* (2006) afirmam que quando pequenas proporções de até 10% de CV são adicionadas ao concreto, com cura adequada, a reação pozolânica e o efeito filler da pozolana não quimicamente ligada podem reduzir significativamente a porosidade do concreto, diminuindo a carbonatação. Os autores salientam ainda que, para um dado teor de adições pozolânicas, uma diminuição na relação a/mc acarreta em menor coeficiente de carbonatação. Porém, com o aumento da resistência à compressão, devido à redução da relação a/mc, o efeito da adição de CV se torna menos significativo, provavelmente por causa da diminuição da difusividade no material devido à menor porosidade do concreto de maior resistência à compressão. Neste caso, a baixa difusibilidade da pasta se sobrepõe ao efeito das reações pozolânicas, pela redução da relação a/mc. Esta opinião é partilhada por Isaia *et al.* (2003) que concluiu que o efeito das reações pozolânicas é mais significativa em concretos com resistências mais baixas (35 MPa), e consequente relações a/mc mais altas, e o efeito físico (filler) predomina em concretos de relação a/mc mais baixas e altas resistências (65 MPa). A variação no teor a/mc acarreta mudanças na porosidade da pasta e influenciando nos mecanismos de transporte no interior do concreto.

Em experimentos com utilização de CV, SA e CCA em vários teores e relações a/mc, Seidler *et al.* (2006) verificaram que para uma mesma faixa de resistência à compressão, os concretos estudados apresentaram uma grande variabilidade de profundidade carbonatada. Nessa pesquisa, em concretos com a/mc= 0,4, independente da adição, não houve carbonatação, enquanto que com o aumento da relação para 0,7 e os mesmos teores de pozolanas, o concreto carbonatou. Concluem que não existe uma relação direta de dependência da resistência à compressão na espessura carbonatada e sim que a carbonatação é influenciada principalmente pela relação a/mc. Já Haque e Al-Khaiat (1997), em amostras retiradas de estruturas existentes com até dez anos de idade, sugerem que, para obter uma profundidade de carbonatação dentro de limites aceitáveis, as estruturas a serem construídas em regiões de ambiente agressivo devem ser executadas com concretos com resistência à compressão entre 30-50 MPa. Os

autores não especificam quais seriam os limites aceitáveis para a profundidade carbonatada.

O Quadro 2.4.2 a seguir apresenta os limites máximos de  $a/mc$  que, segundo os autores anteriormente citados, não influenciam na carbonatação do concreto.

Quadro 2.4.2 – Limite de  $a/mc$  para Carbonatação.

<b>AUTOR</b>	<b><math>a/mc</math> LIMITE</b>	<b>POZOLANA</b>
Papadakis (1999)	<b>0,45</b>	Não especificado
Chaussadent <i>et al.</i> (2000)	<b>0,4</b>	Não especificado
Isaia <i>et al.</i> (2001 [b])	<b>0,45</b>	CV, CCA
Kulakowsky <i>et al.</i> (2002)	<b>0,45 - 0,5</b>	SA
Possan (2005)	<b>0,45</b>	SA
Seidler (2006)	<b>0,4</b>	CV, SA, CCA
Czarnecki (2012)	<b>0,55</b>	CV
Lee <i>et al.</i> (2012)	<b>~ 0,45</b>	CV
Završnik <i>et al.</i> (2014)	<b>0,47</b>	CV

Fonte: Autor.

Cabe salientar que nem todos os autores citados no Quadro 2.4.2 especificaram se em suas pesquisas foi realizado o pré-condicionamento dos cp, prática que será comentada em item adiante.

Conforme o exposto, observa-se que, na prática, há uma carência de pesquisas sobre o efeito da carbonatação em concretos com pozolanas em longo prazo, de forma que se possa subsidiar normativas que orientem ou limitem o uso destas adições com vistas à previsão adequada da vida útil de uma estrutura de concreto armado. A norma europeia EN 206-1 limita, para a classe de exposição mais comum (XC – risco de corrosão induzido por carbonatação), a quantidade de substituição de clínquer por adições minerais. Esta norma permite, no entanto, que sejam utilizadas proporções de adições diferentes das preconizadas, desde que estas misturas apresentem um desempenho equivalente ao de uma mistura de referência, sem adições ou substituições. Para esta avaliação, na classe de exposição XC, o teste de durabilidade especificado é o ensaio de carbonatação acelerada (YOUNSI *et al.*, 2011). Possan *et al.* (2005) salientam que “a previsão da

vida útil das estruturas de concreto armado empregando dados de ensaios acelerados é recomendada pela ASTM 632 (1996), desde que estes sejam correlacionados com resultados de ensaios não acelerados ou naturais”.

Com base no exposto, apesar de o uso de adições minerais alterar o processo de carbonatação das estruturas de concreto armado, deve-se considerar a importância de minimizar os impactos ambientais gerados pela fabricação do concreto e a possibilidade de aproveitamento de resíduos agroindustriais através da incorporação das adições minerais. Além deste benefício ambiental, o já comprovado efeito vantajoso das mesmas no refinamento dos poros corrobora o uso destas adições em teores elevados.

Assim, o estudo da carbonatação acelerada comprovado por ensaios de carbonatação natural, conforme recomendam as normas, principalmente para concreto com adições minerais, é muito importante para que possam ser relacionados os resultados de curto e de longo prazo, para tomada de decisão sobre a durabilidade e vida útil das estruturas, com respeito à corrosão de armadura.

## 2.5 CARBONATAÇÃO NATURAL X CARBONATAÇÃO ACELERADA

Em pesquisas laboratoriais, se obtém concretos elaborados em condições e ambientes controlados. No entanto, ao se considerar uma estrutura real, há diferenças significativas com a prática de laboratório porque as peças de concreto apresentam volume, forma e dimensões diversas, além de exposições às intempéries distintas.

O consenso entre os pesquisadores é que a relação entre a carbonatação em ambiente acelerado e natural ainda não foi bem estudada e compreendida (CHEN e HO, 2013)

A exposição aos fatores climáticos, aliada ao tempo desta exposição, pode acarretar mudanças microestruturais no concreto que em ensaios acelerados de laboratório não podem ocorrer de modo comparável. Com relação ao tempo de exposição necessário para simular em câmara de carbonatação o processo natural, por exemplo, deve-se considerar que este período sofre influência de fatores como concentração de CO<sub>2</sub>, variações de umidade e temperatura, entre outras.

Segundo Leemann *et al.* (2015) e Ekolu (2015), grandes variações na concentração de CO<sub>2</sub>, umidade relativa e temperatura são utilizados em ensaios acelerados. Assim, não está claro se os resultados obtidos em um teste acelerado específico podem ser transferidos a outros e, o mais importante, à carbonatação natural. Pauletti *et al.* (2007) afirmam que as condições dos ensaios de carbonatação acelerada, onde todos os parâmetros que influenciam o fenômeno são controlados, nunca acontecerão na prática, pois em escala natural as variáveis são aleatórias.

Uma variável a ser considerada é o volume de concreto exposto à carbonatação. Kaszin'ska (2002) afirma que em uma estrutura de grande volume, o concreto hidrata-se em condições diferentes daquelas observadas em corpos de prova, moldados para observar e controlar suas propriedades em laboratório. Assim, pode-se supor que a microestrutura de uma grande peça de concreto, em especial o teor de poros e a interconectividade entre eles, pode diferir de corpos de prova de mesmo traço, porém com menor volume de material e curados sob condições de laboratório. Neste fator, o que influi sobremaneira é a relação área/volume exposta ao meio ambiente, pois dela vão depender as condições de cura ambientais.

O estudo do comportamento de concretos com adições minerais frente à carbonatação é realizado por intermédio das medidas das profundidades em ensaios em verdadeira grandeza (natural) e acelerado. É necessário considerar que o ensaio de carbonatação acelerado ainda é uma metodologia em desenvolvimento (HIDALGO *et al.*, 2008), visto que variáveis como o teor de CO<sub>2</sub> na câmara ou o tempo equivalente de exposição variam conforme a pesquisa.

O ensaio natural é fruto de uma reação lenta (SILVA *et al.*, 2009), normalmente ocorrida em concretos expostos a ambientes cobertos de modo a simular as situações mais adversas de ocorrência da carbonatação. Pode levar vários anos para que a frente de carbonatação atinja a profundidade próxima da máxima. Ensaio de carbonatação natural, portanto, são demorados, enquanto que as pesquisas sobre o assunto necessitam de dados e respostas rápidas. Desta forma, além de a maioria dos pesquisadores darem preferência à ensaios acelerados, há uma carência de dados de carbonatação em longo prazo para validar os resultados de laboratório (EKOLU, 2015). Como exemplo, o Quadro 2.5.1 mostra

alguns autores que realizaram pesquisas de carbonatação natural em longo prazo em ambiente laboratorial, bem como as idades de ensaio (tempo de exposição).

Quadro 2.5.1 – Pesquisas de carbonatação em longo prazo.

<b>AUTOR</b>	<b>IDADE (anos)</b>
Almeida (1991)	<b>2</b>
Isaia <i>et al.</i> (2001 [b])*	<b>2 e 4</b>
Lilkov <i>et al.</i> (2014)	<b>4</b>
Czarnecki <i>et al.</i> (2012)	<b>6</b>
Park <i>et al.</i> (2012)	<b>10</b>
Ferreira (2013)	<b>10</b>
Ribeiro <i>et al.</i> (2018)	<b>10</b>
Kari <i>et al.</i> (2014)	<b>13</b>
Pires <i>et al.</i> (2016)	<b>14</b>
Tasca (2012)*	<b>14</b>
Ohga e Nagataki (1989)	<b>15</b>
Kokubu <i>et al.</i> (1989)	<b>10, 15 e 20</b>
Galan <i>et al.</i> (2010)	<b>18</b>
Li (2016)	<b>20</b>

\* Estes dados utilizaram os mesmos concretos moldados por Vagheti (1999) e que também foram estudados na presente pesquisa.

Fonte: Autor.

Uma das maiores diferenças entre os ensaios acelerado e natural está na velocidade das reações de hidratação do cimento, seja este proporcionado pelo período de cura ou pelo tempo de exposição. Em ensaios naturais de longo prazo, supõe-se que o cimento teve mais tempo para se hidratar e desenvolver uma microestrutura mais estável no concreto em comparação com um material que, poucas semanas após a moldagem, já foi submetido ao processo acelerado em câmara climática. Em ambos os casos, infere-se que os pesquisadores tenham submetido seus espécimes à um período adequado de cura, o que pode minimizar as potenciais diferenças entre concretos sob carbonatação acelerada e natural. Jia *et al.* (2012) afirmam que os primeiros 56 dias após a moldagem são o período mais

importante no processo de carbonatação natural. De acordo com os autores, é neste período que mais de 50% da profundidade total carbonatada em dois anos se estabelece, *se a cura do concreto não for adequada*.

Visto que a carbonatação está relacionada com a porosidade do material, concretos com pozolanas e com curas inadequadas tendem a sofrer maior carbonatação (SISOMPHON *et al.*, 2007). Quanto mais curto o período de cura, maior a suscetibilidade do concreto à carbonatação.

Com relação à cura, Vagheti *et al.* (2001) observaram que se deve ter cuidado ao comparar os resultados de diferentes pesquisas, pois alguns trabalhos não especificam o tempo de cura prévio antes de as amostras irem para a câmara de carbonatação, ou o tempo em que ficaram dentro dela. O período de cura prévia tem grande importância, pois, nestes casos, a hidratação das misturas e a distribuição dos poros do material sofrem grande influência da cura nas idades iniciais. Para Bahador e Jong (2006), a principal razão para os resultados divergentes observados em testes de carbonatação acelerada é a diferença no tipo e tempo de pré-condicionamento dos cp antes do início dos testes.

O período de pré-condicionamento das amostras é um fator ligado às primeiras idades do concreto e que merece atenção. Ao iniciar o período de exposição acelerado, os corpos de prova devem passar pelo processo de pré-condicionamento, a fim de homogeneizar e igualar a umidade interna das amostras entre si, de modo que os resultados obtidos sejam comparáveis.

Em estudo sobre a influência do método de pré-condicionamento dos cp sobre os resultados de ensaios de carbonatação acelerada, Bahador e Jong (2006) verificaram que a temperatura de secagem das amostras pode modificar a microestrutura do concreto. Observaram que quando as amostras foram secas sob temperatura de 40°C no período de pré-condicionamento houve um aumento de 50% no diâmetro dos poros mais próximos da superfície do concreto; quando submetidos à temperatura de 105°, verificaram que o diâmetro dos poros superficiais e do interior do concreto tiveram um aumento de até três vezes e a interconectividade entre os poros também aumentou. Em ambos os casos, as modificações microestruturais decorrentes do pré-condicionamento podem resultar em aumento da difusão e distorções nos resultados do ensaio acelerado.

O ensaio acelerado tem o objetivo de prever rapidamente o comportamento que o concreto terá em idades avançadas, sendo que a escolha do teor de CO<sub>2</sub> a

ser utilizado, aliado ao tempo de exposição, será fator fundamental nos resultados obtidos (JIA *et al.*, 2012; NEVES *et al.*, 2013; KARI *et al.*, 2014). De acordo com Sisomphon *et al.* (2007), a aceleração do processo de carbonatação pode ocorrer pelo aumento da concentração de CO<sub>2</sub> ou pelo aumento da pressão atmosférica interna na câmara, medidas que favorecem a difusão dos gases para o interior do concreto.

Pesquisas relatam que o uso de altos teores de CO<sub>2</sub> nos ensaios acelerados favorecem alterações na microestrutura que não ocorrem na carbonatação natural, fazendo que o ensaio acelerado apresente resultados que podem não ser comparáveis com a carbonatação natural (KARI *et al.*, 2014). Concentrações de CO<sub>2</sub> muito altas na câmara climática podem levar a resultados aparentemente contraditórios. Cui *et al.* (2015), por exemplo, relatam que em experimentos acelerados realizados com concentrações de CO<sub>2</sub> que variaram entre 2-20% e 50-100%, os concretos submetidos à primeira faixa, de concentração mais baixa, apresentou taxas de crescimento da profundidade carbonatada maiores do que aqueles submetidos à segunda faixa, mais alta. A explicação dos autores para este comportamento é que os concretos sob concentrações mais altas desenvolveram uma camada externa carbonatada muito densa, reduzindo a taxa de difusão do dióxido de carbono. Assim, pode-se inferir que concentrações muito altas de CO<sub>2</sub> durante a incubação pode mascarar os resultados e torná-los não extrapoláveis ao fenômeno natural.

Além disso, Silva *et al.* (2009) alertam que a solubilidade do CO<sub>2</sub> é baixa e a reação com o hidróxido de cálcio só ocorre após sua transformação em ácido carbônico na presença de água, então, há uma limitação na quantidade de dióxido de carbono capaz de se dissolver em água.

Cultrone *et al.* (2005), observaram que em ensaios acelerados há o surgimento de grandes quantidades de cristais de calcita nos poros e fissuras através dos quais o anidrido carbônico flui. Por outro lado, destacam que em exposição natural a carbonatação é muito mais lenta e a formação de cristais em níveis similares aos observados no processo acelerado não chega a ocorrer. Visser (2014) afirma que as discrepâncias eventualmente observadas nas leituras dos ensaios de carbonatação natural e acelerada são devidas, principalmente, à dois fatores: diferenças na cinética das reações do CO<sub>2</sub> e às mudanças no mecanismo de transporte dominante.

Gruyaert *et al.* (2013) destacam que as predições fundamentadas na carbonatação acelerada não levam em conta o efeito positivo da hidratação continuada das partículas de cimento e, quando houver, das pozolanas, em longo prazo na microestrutura do concreto. Porém, enquanto testes acelerados em concretos jovens podem gerar resultados diferentes da realidade, algumas estruturas de concreto são submetidas a substâncias agressivas quase imediatamente após a moldagem. Nestes casos, testes em estruturas com idades avançadas também podem gerar resultados irreais.

Para Pommersheim e Clifton (1985), testes acelerados podem modificar os mecanismos de degradação, de modo que este pode não mais representar o mesmo processo em uma estrutura real submetida à exposição natural. Os autores afirmam que podem surgir efeitos sinérgicos entre mecanismos de degradação ou não-linearidades nos mecanismos, gerando resultados anômalos, que não podem ser extrapolados. Assim o desempenho de um material em testes acelerados pode não ter correlação com a estrutura real, sendo que esta correlação pode ser mais ou menos óbvia, dependendo das condições de ensaio. Ao fim, no entanto, reconhecem que os ensaios acelerados são, em geral, a única alternativa para testar determinados processos que, ao natural, ocorrem de forma lenta.

Cabe destacar que, no caso da carbonatação, os ensaios acelerados são, há décadas, amplamente utilizados para a modelagem do processo e previsão do comportamento da frente de carbonatação, bem como na previsão da vida útil das estruturas (HELENE e CASTRO-BORGES, 2009), mesmo que não exista um protocolo padronizado para estes ensaios e que não seja um consenso entre os pesquisadores (TURCRY *et al.*, 2014). Da mesma forma, ao longo do tempo, muitos trabalhos são publicados avaliando a validação ou não destes testes.

No ensaio de carbonatação acelerada, é de suma importância a definição do teor de CO<sub>2</sub> a ser utilizada na câmara, pois é a sua concentração que vai influenciar na velocidade da reação de carbonatação do ensaio e, portanto, no tempo de exposição das amostras.

Estudos realizados por Castellote *et al.* (2009), utilizando diversos teores de CO<sub>2</sub> em ensaios acelerados revelam que, à medida que aumenta a concentração de dióxido de carbono na câmara de carbonatação, a microestrutura das pastas cimentícias se modifica. A principal modificação ocasionada é a despolimerização dos silicatos de cálcio, alterando a estrutura dos poros e as propriedades

decorrentes da mesma. Este estudo, onde foram utilizados os teores de 0,03%, 3%, 10% e 100% de CO<sub>2</sub>, revela que teores baixos (até 3% de CO<sub>2</sub>) não trazem alterações significativas na microestrutura dos compostos hidratados das pastas cimentícias. Visser (2014) argumenta, porém, que é provável que as leituras de Castellote *et al.* (2009) tenham sofrido distorções devido à carbonatação incompleta das amostras, e considera válido o processo de carbonatação acelerado através do aumento da concentração de CO<sub>2</sub>.

Com efeito, não há mudança no mecanismo de carbonatação por causa da aceleração do processo via aumento da concentração de dióxido de carbono, afirma Visser (2014). O autor destaca que alguns efeitos colaterais podem ocorrer, como, por exemplo, uma mudança no mecanismo de transporte dominante. Devido à produção de água durante o processo de carbonatação, a taxa de evaporação (transporte de vapor) de água pode se tornar dominante sobre o processo de difusão de CO<sub>2</sub> para o interior do concreto.

Sanjuán e Olmo (2001) observaram aumentos significativos da resistência à compressão de amostras de concreto submetidas à carbonatação acelerada em teores de CO<sub>2</sub> de 5, 20 e 100%, ressaltando que este aumento foi crescente com o aumento do teor de dióxido de carbono. Os autores atribuem este aumento na resistência à compressão ao preenchimento dos poros do concreto pelos produtos da carbonatação.

Observa-se, portanto, a grande importância no conhecimento das relações que interligam os resultados dos ensaios de carbonatação acelerada e natural, tendo em vista as alterações sofridas pela microestrutura do concreto quando a concentração de CO<sub>2</sub> aumenta acima de dado limite. Torna-se oportuna a citação abaixo sobre o tema:

A representatividade dos ensaios de desempenho baseados no envelhecimento acelerado, em relação aos fenômenos que ocorrem em condições reais, são suscetíveis à evolução de microestrutura e de propriedades diferentes em comparação ao envelhecimento natural. Foram observadas modificações estruturais em concretos submetidos a ensaios de carbonatação acelerada com altos teores de CO<sub>2</sub> (...) A severidade de um ensaio não pode ser avaliada a não ser estudando-se a resposta do desempenho para traços de concreto para os quais se conheça o comportamento *in situ* em período suficientemente grande (pelo menos 10 anos). Isto implica em iniciar os ensaios mesmo antes de conhecer seu grau de severidade, devido a importância da existência de estudos prévios antes de incorporar ensaios de desempenho nos textos (normas). (BAROGHELBOUNY, V; CUSSIGH, F.; ROUGEAU, p. 287, 2008).

O estudo comparativo da microestrutura entre os concretos submetidos à carbonatação acelerada e natural permite que seja determinado o teor ótimo (limite) de CO<sub>2</sub>, ou seja, aquele para o qual a carbonatação acelerada reproduz, em curto prazo, estudos de concretos com idades avançadas, submetidos a reações de carbonatação natural, em longo prazo. Sanjuán *et al.* (2003) afirmam que a comparação entre ensaios acelerados e naturais só pode ser considerado entre concretos similares.

Para prever a profundidade de carbonatação natural com base em ensaios acelerados, Papadakis (1989) propôs a seguinte relação:

$$\frac{\text{Profundidade de carbonatação no método acelerado}}{\text{Profundidade de carbonatação em ambiente natural}} = \sqrt{\frac{[CO_2]_a}{[CO_2]_n}} \quad (2.5.1)$$

onde:

[CO<sub>2</sub>]<sub>a</sub> = concentração de dióxido de carbono na câmara de ensaio acelerado;

[CO<sub>2</sub>]<sub>n</sub> = concentração de dióxido de carbono no ambiente natural.

A relação entre o teor de CO<sub>2</sub> na atmosfera natural e na câmara de carbonatação acelerada e a velocidade proporcional de carbonatação entre estes teores também foi demonstrado por Sisomphon *et al.* (2007). Baseado na lei de Fick da difusão, a relação do coeficiente de carbonatação no teste acelerado e natural é dado por:

$$\frac{K_{acc}}{K_{env}} = \frac{\sqrt{\frac{2D C_{I_{acc}}}{C_0}}}{\sqrt{\frac{2D C_{I_{env}}}{C_0}}} \quad (2.5.2)$$

onde os subscritos **acc** e **env** representam, respectivamente, as condições de ensaio nas condições *acelerado* e *natural*. Considerando o valor da difusividade do gás, **D**, e a quantidade inicial de Ca(OH)<sub>2</sub> que pode reagir com o CO<sub>2</sub>, **C<sub>0</sub>**, como propriedades constantes de cada concreto estudado, a relação entre os coeficientes de carbonatação podem ser expressos em função da concentração de dióxido de carbono na atmosfera (0,03%) e na câmara acelerada (3,0%, tomado na presente pesquisa) da seguinte forma:

$$\frac{K_{acc}}{K_{env}} = \frac{\sqrt{CI_{acc}}}{\sqrt{CI_{env}}} \approx \frac{\sqrt{3,00\%}}{\sqrt{0,03\%}} = 10 \quad (2.5.3)$$

Assim, o concreto no ensaio acelerado carbonatou *dez vezes mais rápido* do que o do ensaio natural, segundo a formulação acima.

Para Pommershein e Clifton (1985), quando o processo de degradação ocorre à uma taxa proporcional ao mesmo mecanismo, tanto em ensaios acelerados quanto naturais em longo prazo, então é possível obter um fator de aceleração, definido pelos autores como K, na forma:

$$K = \frac{R_{AT}}{R_{LT}} \quad (2.5.4)$$

onde:

$R_{AT}$  = taxa de mudança nos testes acelerados;

$R_{LT}$  = taxa de mudança nos testes naturais em longo prazo.

No entanto, dada a complexidade dos sistemas no concreto, esta relação nem sempre é tão simples, de modo que são necessárias modelagens matemáticas para estabelecer uma relação mais próxima possível entre os testes acelerados e naturais.

Segundo Johannesson e Utgenannt (2001), o carbonato de cálcio formado no processo de carbonatação tem uma solubilidade muito baixa, contribuindo assim para a colmatação dos poros do concreto. No entanto, a formação de  $\text{CaCO}_3$  causa microfissuras na área carbonatada. Assim torna-se difícil prever as mudanças nas propriedades de transporte de gases como  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  causadas pela carbonatação.

Park *et al.* (2012) avaliam que a determinação do coeficiente de difusão do  $\text{CO}_2$  no concreto é muito difícil em experimentos de carbonatação acelerada. Uma das razões, segundo os autores, é a variação na porosidade do material inerente ao processo de carbonatação.

Na pesquisa de Park *et al.* (2012), ao comparar carbonatação acelerada e natural em longo prazo (10 anos), a variação da porosidade causada no processo foi obtida através de uma curva de regressão utilizando dados obtidos experimentalmente, considerando a equação:

$$\varepsilon' = \alpha \cdot \varepsilon_0 \quad (2.5.5)$$

onde:

$\varepsilon'$  = porosidade total após a carbonatação;

$\alpha$  = coeficiente de redução da porosidade;

$\varepsilon_0$  = porosidade total antes da carbonatação.

Em que  $\alpha$ , cuja equação foi obtida a partir de dados experimentais, é dado por:

$$\alpha = 0,92 - 3,95 \cdot (0,94^{a/mc}) \quad (2.5.6)$$

onde:

$a/mc$  = relação  $a/mc$  (%).

Conforme o exposto, a carbonatação acelerada é uma maneira de se prever o comportamento que o concreto apresentará no futuro, ao longo da vida útil da estrutura sob carbonatação natural. Entretanto, algumas incertezas ainda preponderam e dificultam a comparação entre os dois processos (HIDALGO *et al.*, 2008; KARI *et al.*, 2014), embora Neves *et al.* (2013) afirmem que se pode assumir, *a priori*, que há uma relação linear entre o coeficiente de carbonatação acelerado e natural.

Em ensaios naturais de longo prazo e acelerados equivalentes, Kari *et al.* (2014) relataram que amostras de concreto expostas à carbonatação natural em ambiente controlado durante 13 anos revelaram que a carbonatação foi significativamente subestimada nos testes acelerados. Os autores destacam que a frente de carbonatação em ambiente natural foi mais rápida do que o que foi previsto usando-se os dados do processo acelerado proporcional. Assim, os autores concluíram que a carbonatação natural, em longos períodos, não pode ser estimada pela combinação do método da difusão linear convencional e os resultados da carbonatação acelerada. A carbonatação como fenômeno, concluem, mostrou ser mais complexa do que pressupões os modelos de difusão convencionais, baseados na lei de Fick. Porém, nota-se que na pesquisa citada, usaram-se duas relações  $a/mc$  em dois traços diferentes. No traço com menor  $a/mc$  os autores usaram um teor de cimento Portland por  $m^3$  maior do que no traço de  $a/mc$  mais alta. Assim,

pode-se supor que, além da maior porosidade do traço de maior a/mc, há, nesta mistura, menor formação de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Assim, a comparação dos resultados de carbonatação entre os dos dois traços e a comparação entre os resultados naturais e a predição, utilizando a fórmula baseada nos ensaios acelerados, podem sofrer distorções.

Em ensaios de carbonatação natural com dois anos de exposição e ensaios acelerados com tempo proporcional e 10% de  $\text{CO}_2$ , Isaia *et al.* (2001 [b]) obtiveram resultados divergentes ao de Kari *et al.* (2014): constatou-se que, em traços com teores de até 50% de pozolanas, os testes acelerados apresentaram coeficientes de carbonatação maiores do que os naturais.

Para tentar a modelização dos dois fenômenos que ocorrem em tempos distintos, Khunthongkeaw *et al.* (2006) obtiveram resultados de carbonatação acelerada e natural que permitiram elaborar um modelo matemático para prever o comportamento da carbonatação natural. A comparação entre os dados medidos em ensaios naturais e aqueles obtidos pelas fórmulas propostas, descritas no item 2.6 desta revisão (Modelagem Matemática), tiveram uma correlação ( $R^2$ ) sempre igual ou maior que 0,92.

Visto que o teor de umidade tem grande influência no processo de difusão de  $\text{CO}_2$  no concreto, faz-se necessário observar as diferenças de um concreto exposto às variações climáticas do ambiente externo e aquele utilizado em ensaios acelerados. No concreto exposto às intempéries, o teor de umidade dos poros varia, podendo ficar completamente seco em determinadas épocas, e saturado em outras. Assim, o processo de difusão do  $\text{CO}_2$  para o interior do concreto não é contínuo, o que influencia no coeficiente de carbonatação do material. Já no ensaio acelerado, a umidade relativa da câmara climatizada é mantida sempre dentro do intervalo que propicia a carbonatação máxima, entre 50 e 80%. Neste caso, além da concentração de dióxido de carbono ser muito alta, o processo de difusão é contínuo, sem interrupções, o que acentua o processo de carbonatação (VAGHETTI *et al.*, 2001).

As dificuldades referentes à validade ou não do uso de ensaios acelerados para prever a carbonatação natural devem-se principalmente ao reduzido número de pesquisas que estudam a carbonatação natural em concretos moldados em laboratório em longo prazo, havendo um menor número ainda das que realizam monitoramento periódico durante este tempo, podendo-se citar os trabalhos de Czarnecki *et al.* (2012) e Kari *et al.* (2014), de modo que a carbonatação natural, em longo prazo, ainda é um método de estudo pouco explorado no meio científico

(PAULETTI, 2004; HOPPE, 2008). Sisomphon *et al.* (2007) afirmam que o ensaio acelerado é importante, porém, na prática, as profundidades de carbonatação natural são as informações mais importantes e seguras para o projeto de uma estrutura de concreto armado.

Sanjuán e Olmo (2001) recomendam que os testes de carbonatação acelerada utilizem concentrações de CO<sub>2</sub> abaixo de 20% a fim de evitar a obtenção de coeficientes de carbonatação distantes da realidade. Os autores destacam ainda que estes coeficientes podem ser resultado de mudanças microestruturais desenvolvidas somente em concentrações de CO<sub>2</sub> muito altas e que não se observam em condições naturais. Estes autores ressaltam ainda que em testes acelerados, quando concentrações altas de CO<sub>2</sub> são utilizadas, a equação clássica da  $v_t$  (discutida no último item desta revisão) não fornece uma modelagem correta do processo de carbonatação. Desta forma, os coeficientes encontrados não podem ser utilizados para prever a evolução da carbonatação de uma estrutura de concreto.

Outro fator que gera questionamentos e dificulta a comparação dos resultados das mais diversas pesquisas envolvendo a carbonatação acelerada é a falta de padronização nos procedimentos adotados pelos pesquisadores, especialmente no que se refere à cura do concreto, ao pré-condicionamento dos corpos de prova e à determinação do teor de CO<sub>2</sub> a ser utilizado (PAULETTI, 2004; CZARNECKI *et al.*, 2012; KARI *et al.*, 2014). Pauletti *et al.* (2008) afirmam que a profundidade de carbonatação é maior quando se aumenta a concentração de CO<sub>2</sub>, mas, quando é maior do que 50% ocorre uma mudança no comportamento do fenômeno e os resultados passam a depender do tipo de pré-condicionamento adotado para os ensaios.

Para ensaios acelerados, Muntean *et al.* (2005) afirmam que algumas condições são impostas, como, por exemplo, o equilíbrio entre a umidade relativa da amostra e da câmara, obtido pelo pré-condicionamento, e que as reações de hidratação estejam completas (paralisadas) ou quase completas. Afirmam ainda que há muitos processos físico-químicos, condições de exposição e parâmetros que podem apresentar comportamentos diferentes em ensaios acelerados e em escala natural. Existem, segundo eles, duas diferenças significantes que são características intrínsecas dos testes acelerados:

- 1- As condições de exposição (teor de CO<sub>2</sub> mais alto do que aquele observado na atmosfera natural, umidade relativa constante, temperatura pré-fixada, etc.);
- 2- A curta duração do processo como um todo.

O monitoramento periódico permite que a carbonatação natural seja avaliada e comparada à acelerada produzindo resultados de curto, médio e longo prazo. Huyvert *et al.* (2010) enfatiza que o uso de modelos de previsão da carbonatação juntamente com os resultados obtidos de testes acelerados permitem prever a cinética do fenômeno em escala natural.

Em suma, as leituras de profundidade carbonatada obtidas em câmaras climatizadas com umidade, temperatura e concentração de CO<sub>2</sub> controladas de modo a acelerar o processo, podem ser consideradas como valores máximos e quando utilizados na fase de projetos, são favoráveis à segurança estrutural (ALMEIDA, 1991).

Assim, pode-se inferir que um maior entendimento da microestrutura, especialmente no caso de concretos monitorados em longo prazo, e a determinação de um teor limite de CO<sub>2</sub> para a realização de ensaios acelerados, pode contribuir para uma nova visão do uso das adições minerais no que se refere à carbonatação.

## 2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

Tendo em vista a inexistência de métodos práticos e não destrutivos para avaliar a resistência à carbonatação do concreto em estruturas *in loco*, há a necessidade de se obter tal avaliação através de dados laboratoriais e de modelagem matemática (NEVES *et al.*, 2015).

Para Pommershein e Clifton (1985), experimentos devidamente planejados e conduzidos, aliados à observação e reflexão, devem servir como mediação entre as teorias envolvidas na solução/interpretação de um problema. Destacam ainda que a modelagem matemática pode ser tanto a elaboração de equações quanto um tratamento estatístico, baseados em observações e coleta de dados experimentais que permitam a previsão de determinado comportamento de um material submetido à um mecanismo de degradação. No entanto, a modelagem matemática, embora

seja uma técnica válida, não é uma panaceia; tem suas limitações e suas vantagens, conforme mostra o Quadro 2.6.1 a seguir:

Quadro 2.6.1 – Vantagens e limitações da modelagem matemática.

VANTAGENS	LIMITAÇÕES
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Pode gerar embasamento para o planejamento experimental.</li> <li>2. Quantificação, natureza precisa da matemática.</li> <li>3. Verificação de modelos conceituais.</li> <li>4. Previsão da vida útil, incidência e tipo de falha.</li> <li>5. Pode se estender a regiões não testadas.</li> <li>6. Modelos de simulação podem prever mudanças contínuas nas propriedades do concreto.</li> <li>7. Visão clara, unificada e nítida; foco nítido.</li> <li>8. Pode minimizar custos e tempo, quando utilizada de modo correto.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. A matemática não substitui a observação.</li> <li>2. Dificuldade de quantificar algum fator de degradação e mecanismos; necessidade de conhecimento específico.</li> <li>3. Descrições fenomenológicas alternativas podem produzir os mesmos resultados, nunca “provar” um modelo.</li> <li>4. Mecanismos de degradação podem variar com o tempo e ambiente.</li> <li>5. Extrapolações são arriscadas.</li> <li>6. Parâmetros precisos e não-empíricos do modelo são impossíveis de obter a partir de dados imprecisos e limitados.</li> <li>7. A natureza obscurece a verdade.</li> <li>8. O uso impróprio de resultados causa desperdício de dinheiro e tempo.</li> </ol>

Fonte: Adaptado de Pommershein e Clifton (1985).

A importância de se prever a vida útil de uma estrutura de concreto quanto à carbonatação levou ao desenvolvimento de muitos modelos matemáticos com a finalidade de prever a evolução deste fenômeno. Porém, esta não é uma tarefa simples, pois envolve muitas variáveis, como a agressividade do meio ambiente, a difusibilidade de gases no concreto, a porosidade do material, entre outros parâmetros que não podem ser ignorados (MEIER *et al.*, 2007; MONTEIRO *et al.*, 2012).

Em consonância, Possan (2010, p. 57) afirma que:

(...) assumindo-se que um modelo é uma simplificação da realidade, dependendo de como foi concebido, pode ser generalizável ou não. Um modelo é generalizável quando representa o fenômeno em estudo para

mais de uma situação, no entanto todo o modelo apresenta limitações e pode ser refutado. (POSSAN, 2010, p.57)

A necessidade de determinar a profundidade carbonatada do concreto requer um grande conhecimento das limitações dos testes usados para detectar a carbonatação e do significado dos resultados obtidos. De posse destas informações, estratégias capazes de extrapolar os resultados de testes acelerados para a carbonatação em escala real podem ser propostas (MUNTEAN *et al.*, 2005).

Para prever a profundidade de carbonatação em uma estrutura de concreto, segundo Papadakis *et al.* (1991 [b]), é necessário um modelo quantitativo que seja função de todas as variáveis que envolvem os materiais e o meio ambiente que possam influenciar no processo.

Muitos modelos têm sido desenvolvidos para prever os efeitos da carbonatação no concreto, no entanto, cada um é limitado a um conjunto específico de condições presentes apenas no sistema para o qual a modelagem foi desenvolvida, tornando sua aplicação limitada (HELENE e CASTRO-BORGES, 2009).

Uma das dificuldades que se apresentam para uma modelagem do fenômeno são as interdependências dos elementos que influem nos mecanismos de transporte no interior do concreto, pois cada um segue leis físicas e químicas próprias. De forma genérica, os mecanismos de transporte de fluidos já foram modelados matematicamente, porém, ao se tratar um fenômeno específico, como a carbonatação, por exemplo, as particularidades deste fenômeno devem ser inseridas ou adaptadas às modelagens existentes.

Nilsson *et al.* (1996) propuseram uma expressão geral para o mecanismo de transporte em materiais porosos que representa o fenômeno de transporte em uma forma genérica que pode ser adaptada para um mecanismo em particular. Nesta equação, o fluxo de massa  $q_m$  é dado por:

$$q_m = -k_\psi \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (2.6.1)$$

onde:

$\psi$  = gradiente de potencial;

$k_\psi$  = propriedades do material;

$x$  = profundidade.

No caso da difusão, o gradiente de potencial  $\psi$  pode ser a diferença de concentração de um gás. A característica do material,  $k_\psi$ , não é necessariamente uma constante, porém, varia com a distribuição e o volume de poros e vazios interligáveis por onde flui a substância.

Basicamente, a difusão é um processo que equilibra concentrações inicialmente diferentes, onde o gradiente de potencial  $\psi$  corresponde a um gradiente de concentração  $C$ . Pode ser expressada pela equação 2.6.2, onde  $x$  é a profundidade onde se mede a quantidade de massa que penetrou no material:

$$q_m = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.6.2)$$

A eq. 2.6.2 é a *primeira lei de Fick* da difusão, que considera um fluxo unidirecional, onde o coeficiente de difusão  $D$  depende das características microestruturais do material e também das substâncias presentes no fluido que penetra nos poros e a concentração  $C$  é constante e independe do tempo (NEPOMUCENO, 2005). Entretanto, os modelos de previsão de carbonatação derivados da primeira lei de Fick levam em conta apenas o transporte (difusão) de  $\text{CO}_2$ . Mudanças causadas pelas reações químicas no material ou nos mecanismos de transporte sob altas concentrações de dióxido de carbono, como no processo de ensaio de carbonatação acelerada, não são previstas (VISSER, 2014). Yoon *et al.* (2007) afirmam que o coeficiente de difusão do  $\text{CO}_2$  é de difícil obtenção a partir de métodos experimentais, por isso este parâmetro é obtido a partir de cálculos baseados na primeira lei de Fick.

Considerando a forma geral do balanço de massa e supondo que a concentração é dependente do tempo e varia de acordo com a profundidade  $x$ , pode-se desenvolver a eq. 2.6.2, obtendo a eq. 2.6.3:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6.3)$$

A eq. 2.6.3 expressa a *segunda lei de Fick* da difusão, onde se considera uma situação onde não há combinação das substâncias que penetram com o material poroso. Assim, não se considera, em 2.6.3, o retardo do mecanismo de difusão nem a diminuição da concentração de  $\text{CO}_2$  pela combinação com o hidróxido de cálcio da

pastas. Sabe-se que, na carbonatação, há uma diminuição da intensidade do processo de difusão, de acordo com a saturação dos poros ou mesmo pelo fechamento destes pelos produtos da carbonatação, influenciando no coeficiente  $D$ . Outro fator que afeta a difusão no concreto é a redução dos diâmetros e da interconectividade dos poros com a profundidade, a partir da superfície do concreto. Houst e Wittmann (2002) ressaltam que para a aplicação da primeira lei de Fick, muitas simplificações são assumidas.

Para Czarnecki e Woyciechowski (2015), os modelos baseados nas leis de Fick pressupõem que a carbonatação é um processo ilimitado enquanto o material estiver exposto ao dióxido de carbono. Assim, assume-se que o fim da carbonatação só ocorrerá quando a totalidade de produtos carbonatáveis no concreto se exaurirem. É importante considerar que a difusibilidade de  $\text{CO}_2$  no concreto depende da microestrutura do mesmo e não só da diferença de concentração do dióxido de carbono entre o concreto e o ambiente. Os modelos baseados nas leis de Fick assumem que o meio onde ocorre a difusão não muda ao longo do tempo, o que permite que se tenha um *coeficiente de difusão*. Isto é uma simplificação significativa do processo de carbonatação, que não leva em conta uma série de fatores, como as mudanças na difusibilidade em função da umidade, mudanças na concentração de  $\text{CO}_2$  da atmosfera, entre outras, mas, principalmente, as variações microestruturais do concreto.

Assim, pode-se concluir que o equacionamento do processo de difusão baseado nas leis de Fick não se aplica ao processo de carbonatação, visto que este é um processo mais complexo e dinâmico do que o previsto nas eq. 2.6.2 e 2.6.3.

Villain e Thiery (2005) afirmam que modelos físico-químicos da degradação do concreto armado necessitam das características das propriedades microestruturais e dos mecanismos de transporte como dados de entrada. No entanto, a carbonatação modifica a microestrutura do concreto, diminuindo a porosidade e influenciando no transporte de substâncias para o interior do material.

Em um estudo detalhado, Muntean *et al.* (2005) demonstram que os modelos usados normalmente para prever a carbonatação consistem de uma fórmula que determina a profundidade carbonatada em um dado período de tempo  $t$ . No entanto, estas fórmulas só são válidas quando se pressupõe condições muito específicas e não fica claro como certos parâmetros, como, por exemplo, o tipo de cimento e a relação  $a/mc$ , influenciam nos coeficientes da fórmula. A equação mais usada,

conhecida como lei da  $\sqrt{t}$  básica, baseada na primeira lei da difusão de Fick, determina a profundidade de carbonatação,  $s(t)$ , em um dado tempo  $t$ .

$$s(t) = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2].t}{[Ca(OH)_2]}} \quad (2.6.6)$$

para  $t > 0$ , onde:

$D_{CO_2}$  = difusividade do gás  $CO_2$

$[Ca(OH)_2]$  = quantidade inicial de  $Ca(OH)_2$  que pode reagir com o  $CO_2$ .

Houst e Wittmann (2002) ressaltam que o valor de  $D$  não é constante e é função de vários parâmetros, como o tempo e a localização da estrutura.

Salvoldi *et al.* (2015) observam que a equação 2.6.6 não leva em consideração fluxos de secagem/molhagem do material, bem como a UR interna do concreto. Assim, os autores propõem a seguinte modelagem:

$$x = \frac{2D_{SECO} .c.\beta.t_e}{a} \quad (2.6.7)$$

onde:

$x$  = profundidade carbonatada (mm);

$D_{SECO}$  = coeficiente de difusão que deve ser previamente calculado;

$c$  = concentração de dióxido de carbono no ambiente ( $mol/m^3$ );

$\beta$  = fator de umidade relativa previamente calculado;

$t_e$  = tempo de exposição efetiva previamente calculado;

$a$  = quantidade de material carbonatável ( $mol/m^3$ ), previamente calculado.

Verifica-se que a equação 2.6.7, proposta por Salvoldi *et al.* (2015) necessita de muitos cálculos prévios, baseados em ensaios laboratoriais e de campo para sua aplicação.

Papadakis (1989) sugeriu um desdobramento desta fórmula, onde considera o teor de produtos da hidratação tardia do cimento na fórmula, como C-S-H,  $C_3S$  e  $C_2S$ :

$$s(t) = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2].t}{[Ca(OH)_2]+3[CSH]+3[C_2S]+3[C_3S]}} \quad (2.6.8)$$

para  $t > 0$ , onde o denominador da equação corresponde à concentração molar total de CaO na forma de materiais carbonatáveis. A difusividade efetiva do numerador se refere ao concreto totalmente carbonatado e é função da porosidade do material em um tempo  $t$ , e do grau de saturação dos poros, que, por sua vez, depende da UR do ambiente e da estrutura dos poros. O autor ressalta que as informações necessárias para a aplicação da equação são: a composição química do cimento; a relação a/mc e agregados/cimento; a concentração de dióxido de carbono e a UR do ambiente.

Para concretos com adições, Papadakis (1999) desenvolveu uma expressão empírica para a determinação da profundidade carbonatada:

$$x = \sqrt{\frac{2D_{e1CO_2}(CO_2/100)t}{0,33CH+0,214CSH}} \quad (2.6.9)$$

onde:

$x$  = profundidade de carbonatação (mm);

$D_{e1CO_2}$  = coeficiente de difusão do  $CO_2$  no concreto ( $m^2/s$ );

$CO_2$  = Quantidade de gás carbônico no ar (%);

$CH$  = quantidade de hidróxido de cálcio ( $Kg/m^3$ );

$CSH$  = quantidade de silicato de cálcio hidratado ( $Kg/m^3$ );

$t$  = tempo.

Muntean *et al.* (2005) destacam que a equação 2.6.9 pode ser utilizada sem que sejam necessários resultados de ensaios, desde que os valores de  $[Ca(OH)_2]$  e  $D_{CO_2}$  sejam conhecidos. Sabendo-se que as particularidades das características desenvolvidas mais tardiamente no processo de carbonatação são de difícil mensuração, é comum admitir a equação 2.6.9 na forma:

$$s(t) = kc\sqrt{[CO_2]t} \quad (2.6.10)$$

onde o coeficiente  $Kc$ , conhecido como *coeficiente de carbonatação*, é encontrado e fixado para todos os cálculos de um ensaio acelerado. Segundo Nepomuceno (2005), a determinação do valor de  $Kc$  permite estabelecer o tempo que a frente de carbonatação levará para chegar até a armadura, despassivando-a. Assim, o autor

afirma que é possível estabelecer o tempo de vida útil de um projeto no que se refere à carbonatação.

No cálculo de  $Kc$ , Kari *et al.* (2014) observam que este coeficiente sofre influência de vários fatores. Assim o valor de  $Kc$  é normalmente determinado através da relação entre a concentração de  $CO_2$  (%) em meio acelerado (*acc*) e natural (*env*), como:

$$\frac{k_{c_{acc}}}{k_{c_{env}}} = \sqrt{\frac{[CO_2]_{acc}}{[CO_2]_{env}}} \quad (2.6.11)$$

Em geral, o  $Kc$  é obtido através da interpolação linear de uma dispersão de pontos gerada por leituras da profundidade carbonatada no concreto estudado. Assim,  $Kc$  corresponde ao coeficiente linear da reta que interpola os pontos. Quanto mais próximo de 1,0 estiver o  $R^2$  obtido na interpolação, mais condizente com a realidade será o coeficiente de carbonatação resultante.

Pires *et al.* (2016) destacam que quando o  $Kc$  é calculado a partir de dados colhidos nas idades iniciais do concreto podem ocorrer distorções, subestimando os concretos sem cura e superestimando aqueles que passaram por cura úmida.

Conforme o exposto, os modelos matemáticos utilizados na maioria dos estudos sobre carbonatação natural e acelerada são baseados nas leis da difusão de Fick, onde a penetração é diretamente proporcional à diferença de concentração entre dois meios, e na fórmula destacada por Tuuti (1982). Para desenvolver este modelo, o autor partiu do princípio de que o coeficiente de difusão do  $CO_2$  é igual ao do  $O_2$ , por questões de simplificações práticas, embora deixe claro que não existe equivalência perfeita (com efeito, a massa molecular do  $O_2$  é 32g e a do  $CO_2$  é 44g, ou seja, uma diferença de 37,5%).

$$e = k_{co2}.t^n \quad (2.6.12)$$

onde:

$e$  = profundidade carbonatada em mm;

$K_{co2}$  = coeficiente de carbonatação expresso em mm/ano<sup>n</sup>;

$t$  = tempo em anos;

$n$  = expoente variável dependente das condições de umidade, pode variar de 0,25 (ambientes externos expostos aos ciclos de molhagem e secagem) a 0,50 (ambientes internos abrigados).

Pade e Guimarães (2007) destacam que, embora a equação 2.6.12 possa ser aceita como uma boa aproximação, concretos de alta resistência ou sob exposições externas sem proteção, de fato, podem não se enquadrar na função com  $n = 0,5$ . Nestes casos, o expoente da equação deve ser menor do que 0,5, o que resulta em menor profundidade carbonatada ao longo do tempo.

A fórmula de Tuuti é amplamente utilizada em sua forma mais simples, conhecida como a fórmula básica da carbonatação (WESCHE, 1991; CZARNECKI, 2012; NEVES, 2013; KARI, 2014):

$$x = k\sqrt{t}, \quad (2.6.13)$$

Nesta forma simplificada, assume-se que  $n = 0,5$ , ou seja, considera-se a situação mais crítica em termos de carbonatação (ambiente interno abrigado), trabalhando, assim, em benefício da segurança da estrutura. De fato, Hills *et al.* (2015) afirmam que em alguns casos excepcionais, a carbonatação parece seguir a relação  $t^{0,4}$ , mas a vasta maioria dos trabalhos sobre o tema concorda que esta dependência é de  $t^{0,5}$ .

Para Kropp *et al.* (1995, *apud* SILVA *et al.* 2014), a fórmula 2.6.13 fornece resultados satisfatórios para a previsão da carbonatação em ambientes com condições estáveis (abrigados). Com isto, ao utilizar-se esta equação, trabalha-se em favor da segurança, visto que este é o ambiente mais favorável para acelerar a carbonatação natural. Já para concretos expostos a ambientes desprotegidos, Papadakis *et al.* (1989) afirmam que a equação 2.6.13 apresenta resultados muito díspares. Nilsson (1996) afirma que, normalmente, descrições simplificadas podem ser suficientemente precisas para sua utilização na previsão da vida útil de uma estrutura e sua utilização é muito mais viável no cotidiano da Engenharia Civil.

Ainda Silva *et al.* (2014) afirmam que, embora tenha limitações, o modelo proposto com 2.6.13 é o mais amplamente utilizado para prever a profundidade de carbonatação do concreto.

Tomando a fórmula 2.6.13, Ho e Lewis (1987) sugeriram um equacionamento que leva em consideração uma possível profundidade de carbonatação inicial ( $x_0$ ):

$$x = x_0 + kv_t \quad (2.6.14)$$

No entanto, Bouzoubaâ *et al.* (2010), entre outros, afirmam que  $x_0$  é, em geral, muito pequeno e pode ser negligenciado.

Sisomphon *et al.* (2007) ressaltam que a primeira lei de Fick da difusão, na qual se baseia a equação 2.6.14, está fundamentada em uma condição de estado de estabilidade do material, assim, o coeficiente de carbonatação é constante. Porém, na realidade, a própria reação de carbonatação influencia na porosidade do concreto, através do bloqueio dos poros pelo carbonato de cálcio, causando uma redução na difusão de gases com o avanço da frente de lixiviação. Assim, o autor sustenta que o coeficiente de carbonatação deve *decrecer* ao longo do tempo.

Também Monteiro *et al.* (2012) afirmam que na equação 2.6.14, o  $K_c$  depende da concentração de  $CO_2$ , da UR do meio e das características do concreto. É difícil prever o comportamento do concreto por este modelo, visto que o valor de  $K_c$  pode variar de 1 a 12, de acordo com as condições do meio ambiente e das características do concreto. Os autores afirmam ainda que a dificuldade em estabelecer um valor para  $K_c$  se deve, principalmente, ao fato de que as simplificações introduzidas nos modelos não refletem a intensidade real do fenômeno. Há métodos que dispensam simplificações, mas, nestes, a obtenção dos parâmetros envolvidos é muito difícil.

Para Talukdar *et al.* (2012), a relação  $\sqrt{t}$  fornece uma aproximação razoável para prever a velocidade da frente de carbonatação, mas falha ao prever a profundidade final carbonatada e outros efeitos. Além disso,  $\sqrt{t}$  assume que a concentração de  $CO_2$  no ambiente é constante ao longo do tempo, superestimando, assim, a profundidade de carbonatação.

Os modelos matemáticos tradicionais, ressaltam Czarnecki *et al.* (2012), consideram a carbonatação como um processo contínuo e infinito, que se propaga com uma velocidade decrescente ao longo do tempo, até que toda a peça esteja carbonatada. Segundo o autor, estes modelos partem do princípio de que a estrutura dos poros do concreto é imutável ao longo do tempo. No entanto, conforme já

exposto, esta estrutura sofre modificações com o tempo, de acordo com as condições de exposição e a qualidade do concreto.

Nos vários modelos existentes não há consenso quanto ao modo de obtenção do coeficiente de carbonatação, afirmam Silva *et al.* (2014). Os autores destacam que este coeficiente é basicamente um indicador de durabilidade que condensa todas as variáveis relacionadas à agressividade do meio ambiente e as características do concreto.

Ao avaliar os modelos expostos neste item, observa-se que, apesar das simplificações que traz, o modelo *raiz de t* ainda é um dos mais utilizados, por ser de operação mais simplificada e o mais genérico, permitindo fazer comparações entre concretos de mesma família, submetidos ao mesmo ambiente de cura durante o tempo.



### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 HISTÓRICO DA PESQUISA

Vagheti (1999) moldou, em 1997, corpos de prova (cp) cilíndricos de 10x20 cm utilizando concretos com teores de até 25% de cinza volante e cinza de casca de arroz, em misturas binárias e ternárias com relação  $a/mc = 0,45$ , para estudo da carbonatação acelerada. Nessa mesma ocasião foram moldados cp de referência (REF) além dos com pozolanas, para estudo em longo prazo e acelerado, os quais foram conservados abrigados em ambiente coberto de laboratório, para estudo posterior, em longo prazo.

Foram realizadas leituras intermediárias das profundidades de carbonatação natural a 2 e 4 anos (ISAIA *et al.*, 2001), para resultados de médio prazo, e aos 14 anos, para longo prazo (TASCA, 2012).

Após 20 anos armazenados em local abrigado, completados em 2017, é apresentado um estudo comparativo entre esses cp sob carbonatação natural e em traços similares e expostos à carbonatação acelerada para estudo da microestrutura dos concretos de cada mistura, nas duas situações (carbonatação natural e acelerada). Observaram-se as alterações que o teor de  $CO_2$  exerceu na microestrutura dos compostos hidratados e em outras propriedades do concreto endurecido, tendo sido extraídas amostras de concreto de áreas de cp totalmente carbonatadas e não-carbonatadas, conforme será detalhado adiante.

São necessárias algumas considerações sobre as características de cada modalidade de carbonatação e sobre a contemporaneidade dos materiais utilizados nas moldagens de Vagheti (1999) e na reconstituição dos traços realizadas para os ensaios acelerados:

- a carbonatação acelerada é uma *tentativa* de comparar este ensaio com a carbonatação natural por vinte anos, ou seja, é um estudo *aproximado* de correlação entre *carbonatação acelerada x carbonatação natural*;
- na seleção dos materiais para a reprodução dos traços de Vagheti (1999), foram tomadas as precauções possíveis para minimizar as diferenças detectadas nos ensaios de caracterização, entre os materiais utilizados em

1997 e em 2017, porém, algumas delas não puderam ser contornadas. Entretanto, pode-se considerar que os materiais constituintes e os respectivos concretos produzidos nas duas pesquisas separadas por 20 anos, podem ser considerados similares<sup>1</sup>, conforme salienta Sanjuán *et al.* (2003), como condição para se comparar ensaios acelerados e naturais em tempos distintos.

Conforme já exposto, a presente pesquisa oferece resultados de carbonatação natural de 20 anos, bem como a reprodução dos traços de concreto submetidos aos ensaios naturais para testes acelerados. Assim, foi possível verificar a relação existente entre ensaios naturais, em longo prazo, com os ensaios acelerados em traços similares, para estudar a validade destes últimos, como parâmetro de comparação em curto prazo. Foi realizado um estudo paralelo entre ensaios *acelerado x natural*, não só da evolução da carbonatação (profundidade e coeficiente de carbonatação), assim como o acompanhamento da evolução das principais variáveis que regem a microestrutura nestes dois momentos.

Com a finalidade de estabelecer uma relação aproximada entre carbonatação natural x acelerada, procurou-se encontrar uma metodologia de cálculo que possibilitasse a previsão da profundidade carbonatada em estruturas de concreto expostas ao ambiente natural, a partir de ensaios de curto prazo.

### 3.2 VARIÁVEIS DE ESTUDO

a) Variáveis Independentes (fixadas):

- *relação  $a/mc = 0,45$ ;*

b) Variáveis Dependentes (para concretos sob ensaios acelerado e natural):

- *resistência à compressão axial;*
- *profundidade carbonatada;*
- *estrutura dos poros;*
- *teor de CH remanescente;*
- *Teor de água combinada (silicatos);*

---

<sup>1</sup> Similar: que é da mesma natureza; análogo, equivalente, semelhante (HOUAISS, 2009).

c) Variável Moderadora:

- *teor de CO<sub>2</sub> na câmara de carbonatação acelerada;*
- *teor de umidade na câmara de carbonatação acelerada.*

d) Variável de Controle:

- *composição físico-química do cimento;*
- *teor, tipo e composição físico-química das pozolanas;*
- *tipo e granulometria dos agregados miúdos e graúdos.*

A temperatura não foi considerada uma variável moderadora porque, na faixa de temperatura aqui trabalhada ( $23^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$  na carbonatação acelerada e de  $10^{\circ}\text{C}$  no inverno até  $40^{\circ}\text{C}$  no verão para carbonatação natural) a influência da temperatura sobre as reações químicas atuantes no concreto tem pouca relevância.

Na fase inicial dos estudos ,foram realizados os ensaios de caracterização física, química e mecânica do cimento e do aditivo plastificante que eventualmente foi necessário adicionar nas misturas, e, também, foram caracterizados os agregados e adições minerais através da reprodução das curvas granulométricas e estudo da pozolanicidade dos mesmos. Os procedimentos foram realizados tomando-se como base de comparação os materiais empregados na pesquisa de Vagheti (1999).

Com os corpos de prova da pesquisa original e os reproduzidos, foram realizados os ensaios de resistência à compressão, de carbonatação natural e acelerada e análise de microestrutura.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Nos traços de concreto reproduzidos foi utilizado o mesmo tipo de cimento Portland do mesmo fabricante das moldagens originais, ou seja, do tipo CP-V de alta resistência inicial. Tendo em vista a impossibilidade de adquirir a CV e CCA do mesmo fornecedor da pesquisa original, procurou-se utilizar amostras CV e CCA semelhantes, cuja finura foi ajustada através de moagem, a fim de que a granulometria das pozolanas se aproximasse daquelas utilizadas por Vagheti (1999).

### 3.3.1 Cimento

O Quadro 3.3.1.1 mostra as características químicas dos cimentos utilizados por Vagheti (1999) e na presente pesquisa, obtidas por Fluorescência de Raios X.

Quadro 3.3.1.1 – Caracterização química dos cimentos

	Composição química	
	CP V (%)	
	Vagheti (1999)	Autor (2019)
<b>Perda ao fogo (%)</b>	1,94	3,50
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20,27	18,80
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,64	3,95
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,36	3,14
<b>CaO</b>	60,86	64,43
<b>MgO</b>	3,66	3,06
<b>SO<sub>3</sub></b>	2,69	4,70
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,09	0,10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,85	1,34
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	0,17
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	0,18
<b>SOMA</b>	96,42	99,87

Fonte: Autor (2019)

No Quadro 3.3.1.1, as diferenças observadas nos valores de perda ao fogo e nos teores de CaO podem ser explicadas por uma maior quantidade de calcário presente no CP V utilizado nos traços reconstituídos em relação ao cimento utilizado na pesquisa original.

A fim de comparar as características físico-químicas do cimento Portland (CP) V ARI utilizados por Vagheti (1999) e nessa pesquisa, o Quadro 3.3.1.2 apresenta os dados em questão. Salienta-se que o CP V utilizado nas reconstituições dos traços originais foi fabricado em fevereiro de 2017.

Quadro 3.3.1.2 – Comparação físico-química dos cimentos utilizados nas duas pesquisas.

Caracterização físico-química dos cimentos							
Componentes	Vaghetti (1999)	Autor (2019)	Exigência da NBR16697	Ensaio	Vaghetti (1999)	Autor (2019)	Exigência da NBR16697
Perda ao fogo	1,94	3,50	≤4,5	Início de pega (min)	215	226	>1h
SiO <sub>2</sub>	20,27	18,80	n.e.	Fim de Pega (min)	290	288	<10h
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,64	3,95	n.e.	Resíduo #0,075 (%)	0,28	0,3	≤6,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,36	3,14	n.e.	Resíduo #0,045 (%)	1,8	2,3	n.e.
CaO	60,86	64,43	n.e.	Sup. Esp. (m <sup>2</sup> /kg)	463	467	>300
MgO	3,66	3,06	≤6,5	Massa Esp. (kg/ dm <sup>3</sup> )	3,14	3,10	n.e.
SO <sub>3</sub>	2,69	4,70	≤3,5	<b>Resistência (dias)</b>	<b>fc (MPa)</b>	<b>fc (MPa)</b>	<b>fc (MPa)</b>
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,10	n.e.	1	14,2	21,1	14
K <sub>2</sub> O	0,85	1,34	n.e.	3	32,0	35,7	24
Resíduo Insolúvel	0,37	0,40	≤1,0	7	45,5	41,2	34
Equiv. Alcalino	1,09	0,98	n.e.	28	58,9	47,7	n.e.

Fonte: Autor.

Os parâmetros físicos do Quadro 3.3.1.2 são bem próximos nas duas amostras defasadas de 20 anos, com exceção das resistências iniciais maiores e finais menores do presente estudo, mostrando que essa amostra tem evolução de resistência mais característica de cimento CPV-ARI. Os valores maiores de resistência à compressão nas idades de 1 e 3 dias observados no cimento dos traços reconstituídos pode ser devido a aceleração na hidratação da alita e/ou empacotamento ou nucleação, devido a presença do calcário moído em maior quantidade neste CPV. De acordo com Lotehenbach *et al.* (2008), pequenas quantidades de CaCO<sub>3</sub> (até 5%) podem reagir com o cimento e realçar a maioria de suas propriedades.

O Quadro 3.3.1.3 e a Figura 3.3.1.1 apresentam a distribuição granulométrica dos dois cimentos, obtidos por ensaios de granulometria a laser.

O gráfico da Figura 3.3.1.1 apresenta a granulometria dos cimentos de ambas as pesquisas, obtidas nos ensaios de granulometria a laser. Observa-se que há boa similaridade entre ambos, visto que as superfícies específicas constantes do Quadro

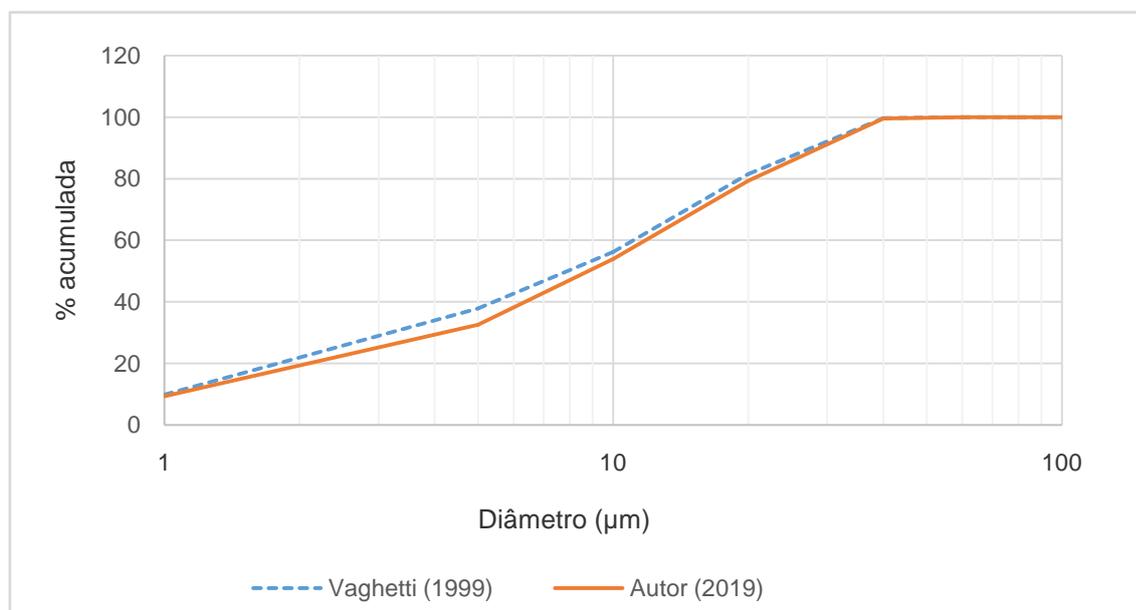
3.3.1.2 estão muito próximas, existindo ligeiro predomínio dos grãos mais finos entre 2 e 8  $\mu\text{m}$  no cimento de Vaghetti (1999) do que no atual (Quadro 3.3.1.3).

Quadro 3.3.1.3 – Distribuição granulométrica dos cimentos.

Cimento CP V ARI (% retido acumulado)		
Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Vaghetti (1999)	Autor (2019)
1	9,82	9,29
5	37,85	32,58
10	56,24	54,00
20	81,58	79,38
40	99,70	99,62
60	100	100
80	100	100
100	100	100
130	100	100

Fonte: Autor.

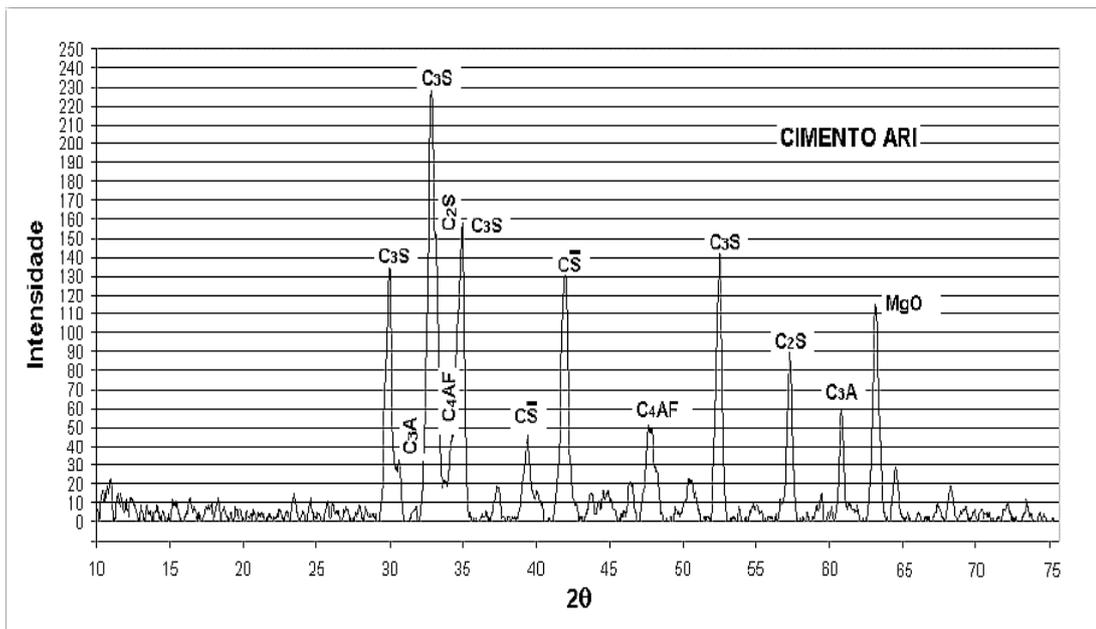
Figura 3.3.1.1 – Granulometria dos cimentos.



Fonte: Autor.

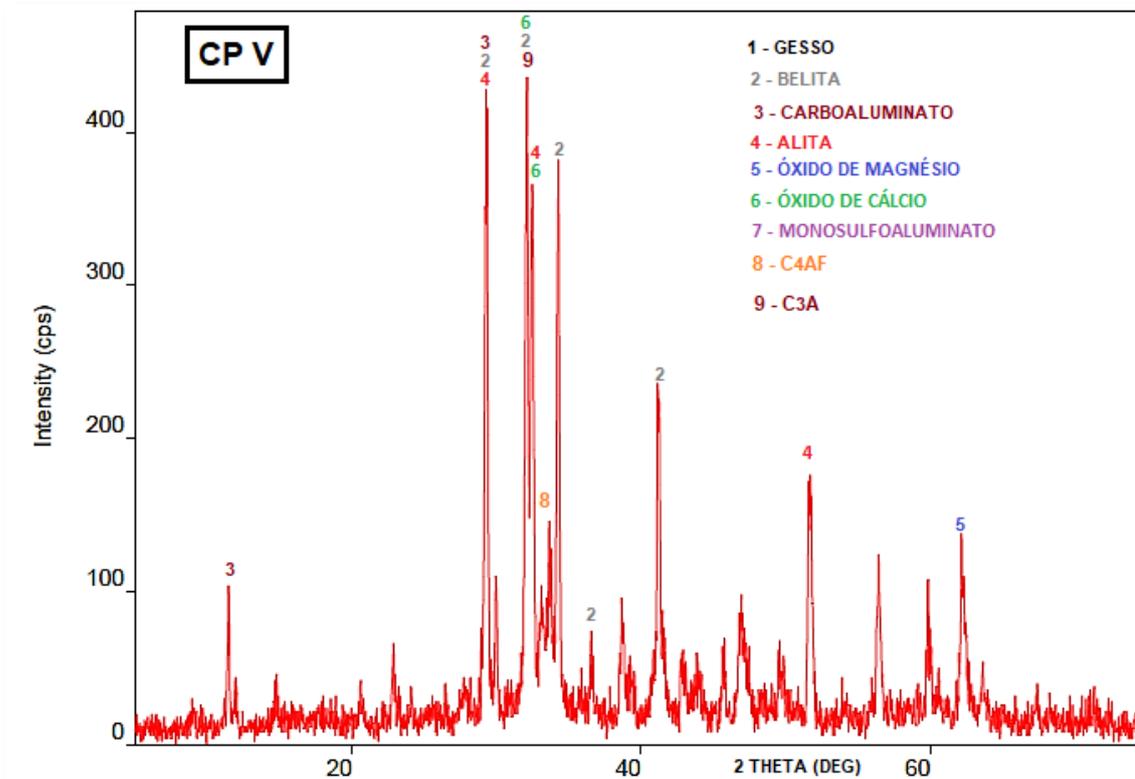
As Figuras 3.3.1.2 e 3.3.1.3 apresentam os difratogramas de Raios-X dos cimentos ARI utilizados nas pesquisas de Vaghetti (1999) e Autor (2019), respectivamente.

Figura 3.3.1.2 – Difratoograma de Raios-X do cimento CPV – ARI das moldagens originais



Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

Figura 3.3.1.3 – Difratoograma de Raios-X do cimento CPV - ARI dos traços reconstituídos



Fonte: Autor.

Diferenças observadas na intensidade dos picos presentes nos difratogramas apresentados nas Figuras 3.3.1.2 e 3.3.1.3 podem ser decorrentes dos equipamentos utilizados nos ensaios de DRX, tendo em vista as duas décadas de intervalo entre as duas pesquisas, bem como das pequenas diferenças químicas entre os dois cimentos.

### 3.4 POZOLANAS

Na pesquisa de Vagheti (1999) foram utilizados três tipos de pozolanas, duas das quais, a cinza volante (CV) e a cinza de casca de arroz (CCA), foram utilizadas também na presente pesquisa. Ambas são subprodutos agroindustriais e, na pesquisa original, foram doados por empresas do interior do RS: a cinza volante foi fornecida pela indústria Riocell (Guaíba/RS) e a cinza de casca de arroz foi proveniente da queima não controlada da casca de arroz, em engenho da região de Santa Maria. A CCA utilizada na reconstituição dos traços originais foi proveniente da região de Santa Maria e a CV foi doada por uma usina de concreto local. As pozolanas passaram por processos de moagem de uma hora em moinho de bolas, peneiramento e secagem no laboratório a 110°C em estufa. O Quadro 3.4.1 mostra a composição química das pozolanas.

Quadro 3.4.1 – Composição química das pozolanas utilizadas na pesquisa atual e por Vagheti (1999).

	Composição química			
	CV (%)		CCA (%)	
	Vagheti (1999)	Autor (2019)	Vagheti (1999)	Autor (2019)
<b>Perda ao fogo (%)</b>	1,00	1,20	2,83	0,25
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65,50	66,03	92,24	95,79
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25,89	24,37	0,25	0,26
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,15	3,18	0,59	0,51
<b>CaO</b>	0,34	2,16	0,78	0,61
<b>MgO</b>	1,53	1,15	0,48	0,47
<b>SO<sub>3</sub></b>	-	0,37	-	0,09
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,21	0,34	0,03	0,05
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,98	1,62	2,12	1,39
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	0,05	-	0,50
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	0,56	-	0,02

Fonte: Adaptado de Vagheti (1999).

A análise dos dados do Quadro 3.4.1 mostram que os resultados de Vaghetti (1999) e da presente pesquisa são muito próximos, tanto para CV quanto para CCA, o que atesta a similaridade química das pozolanas das moldagens originais e dos traços reconstituídos, com exceção do teor de CaO das CV.

As composições granulométricas das pozolanas, obtidas de ensaios de granulometria a laser, são apresentadas no Quadro 3.4.2.

Quadro 3.4.2 – Granulometria das pozolanas das moldagens originais e da atual pesquisa.

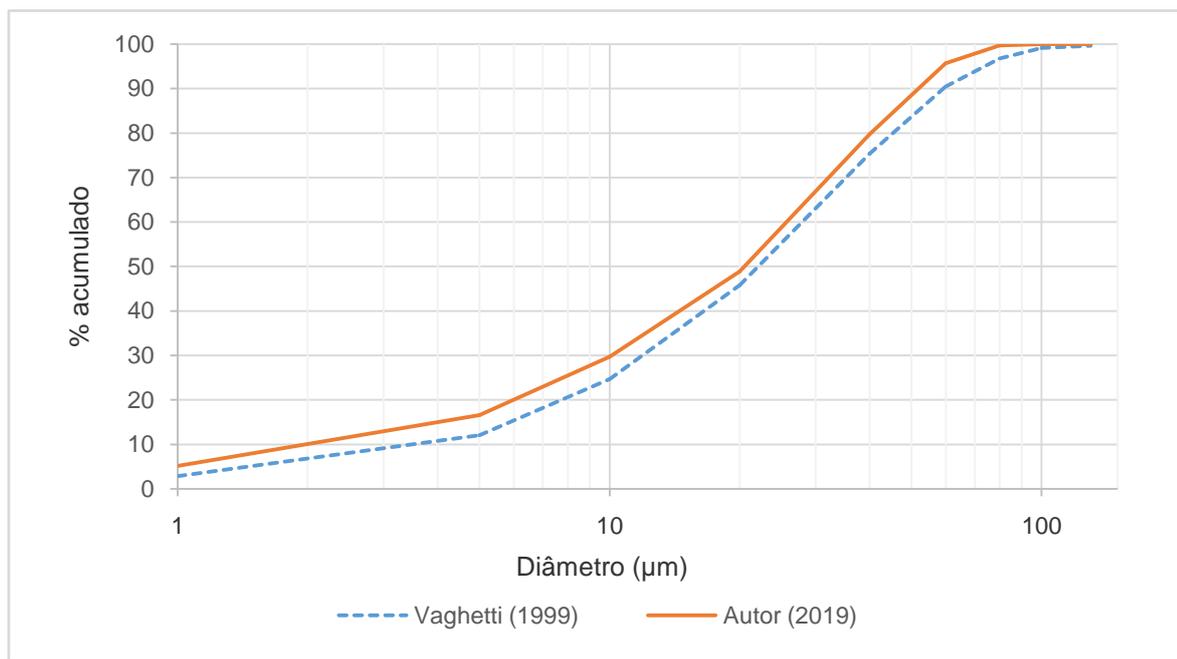
Diâmetro (µm)	Granulometria das pozolanas (% retido acumulado)			
	Cinza volante		Cinza de casca de arroz	
	Vaghetti (1999)	Autor (2019)	Vaghetti (1999)	Autor (2019)
1	2,84	5,17	3,82	7,15
5	12,04	16,59	37,12	41,95
10	24,73	29,72	65,79	65,78
20	45,84	48,87	95,44	90,04
40	75,41	79,78	100	100
60	90,48	95,72	100	100
80	96,81	99,73	100	100
100	99,16	100	100	100
130	99,69	100	100	100

Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

As Figuras 3.4.1 e 3.4.2 a seguir apresentam as curvas granulométricas das CV e das CCA, respectivamente, utilizadas nas duas pesquisas em questão. Observa-se que a CV empregada por Vaghetti (1999) é um pouco mais fina, enquanto que as duas amostras de CCA se equivalem na composição granulométrica.

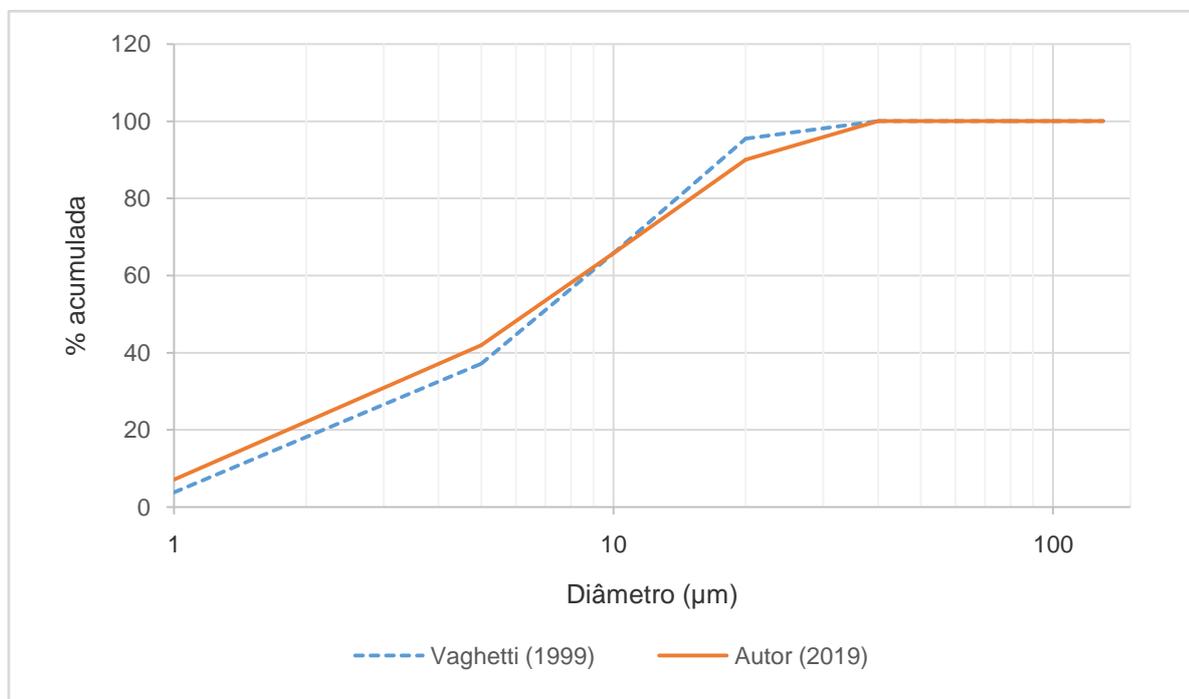
O Quadro 3.4.3 apresenta os resultados dos ensaios físicos realizados com as pozolanas.

Figura 3.4.1 – Curvas granulométricas das Cinzas Volantes.



Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

Figura 3.4.2 – Curvas granulométricas das Cinzas de Casca de Arroz.



Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

Quadro 3.4.3 – Caracterização física das pozolanas.

Ensaio Físicos	Vaghetti (1999)		Autor (2019)	
	CV	CCA	CV	CCA
Resíduo #0,075 (%)	2,11	3,00	2,11	4,97
Resíduo #0,045 (%)	13,20	0,20	n/d	n/d
Sup. Esp. (m <sup>2</sup> /kg) (Blaine)	1,50	n/d	n/d	n/d
Sup. Esp. (m <sup>2</sup> /g) (BET)	3,91	18,90	3,55	18,71
Massa Esp. (kg/dm <sup>3</sup> )	2,19	2,16	2,27	2,12

Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

O Quadro 3.4.4 apresenta os resultados do ensaio de atividade pozolânica das adições com o cimento da pesquisa original e da pesquisa atual.

Quadro 3.4.4 – Atividade pozolânica com o cimento.

Pozolanicidade c/ cimento (%)*	CV	CCA	CIMENTO
Autor (2019)	77	107	100
Vaghetti (1999)	77	92	100

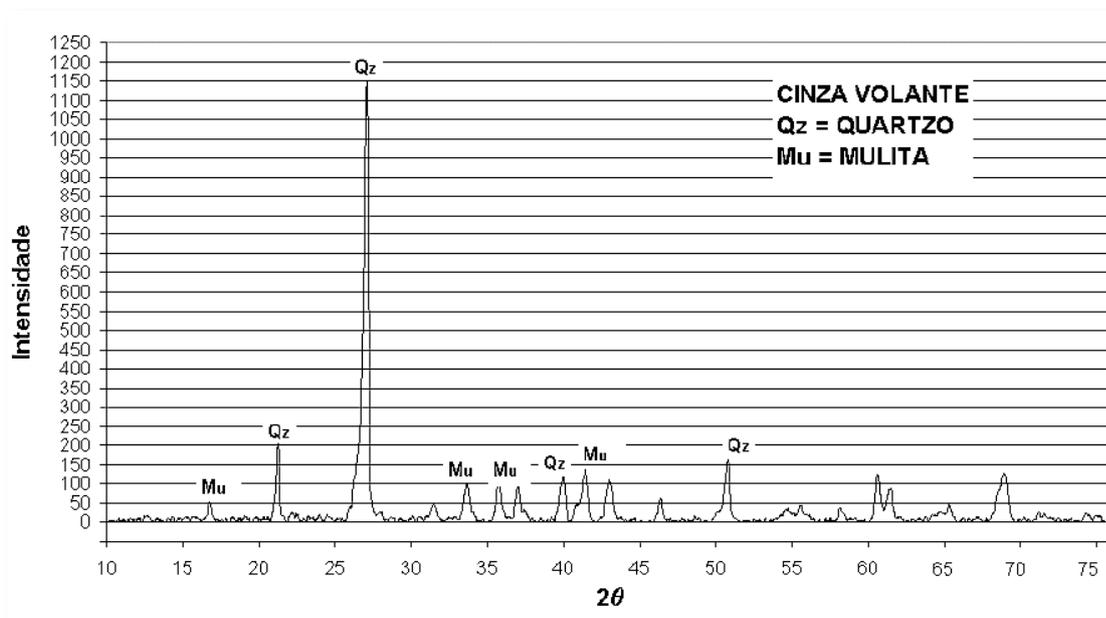
\*% da resistência à compressão relativa ao cimento de referência.

Fonte: Autor.

Os ensaios de pozolanicidade da pesquisa original foram realizados de acordo com a NBR 5752:1977, enquanto os ensaios das pozolanas dos traços reconstituídos obedeceram a NBR 16697:2014. Na norma utilizada por Vaghetti (1999) a relação a/ag não era fixa como na versão da norma de 2014, mantendo a consistência constante pelo uso de ativador químico. Pela NBR 5752:1977, se igualava a consistência, o que resultava em relações a/ag maiores para as argamassas com adições em relação àquela de cimento. Tendo em vista as diferenças entre as duas normas, os resultados de pozolanicidade da presente pesquisa e da pesquisa original são mostradas aqui unicamente para efeito de caracterização dos materiais utilizados, mas sem a finalidade de comparação entre ambos.

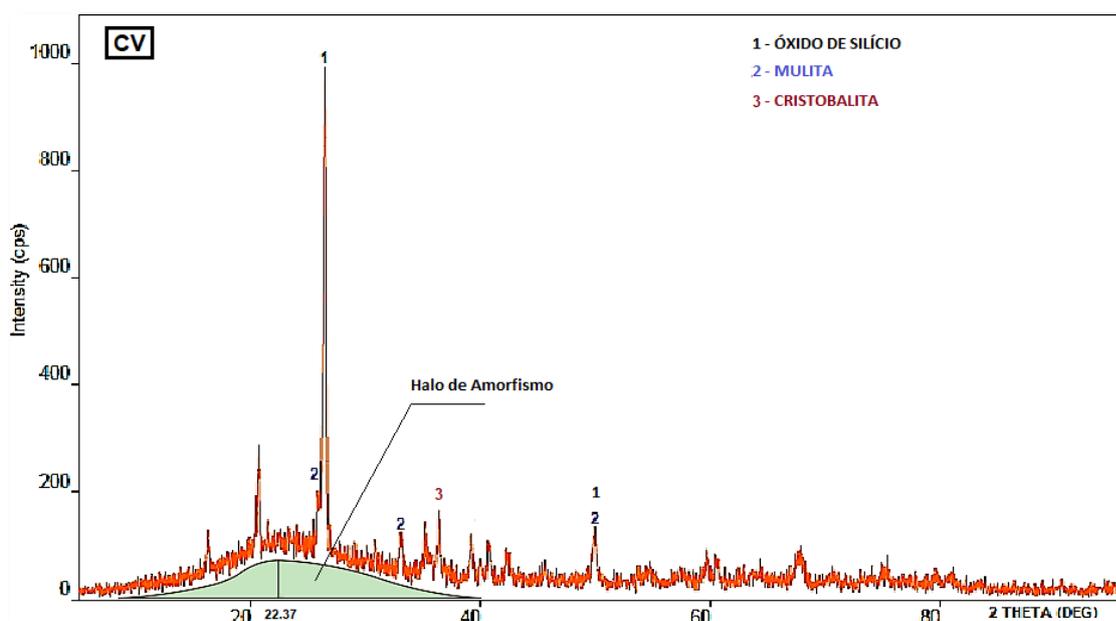
A seguir, nas Figuras 3.4.3 a 3.4.6, são apresentados os difratogramas de Raio-X que mostram os principais minerais detectados no ensaio das pozolanas utilizadas por Vaghetti (1999) e Autor (2019).

Figura 3.4.3 – Difratograma de Raios-X da CV das moldagens originais.



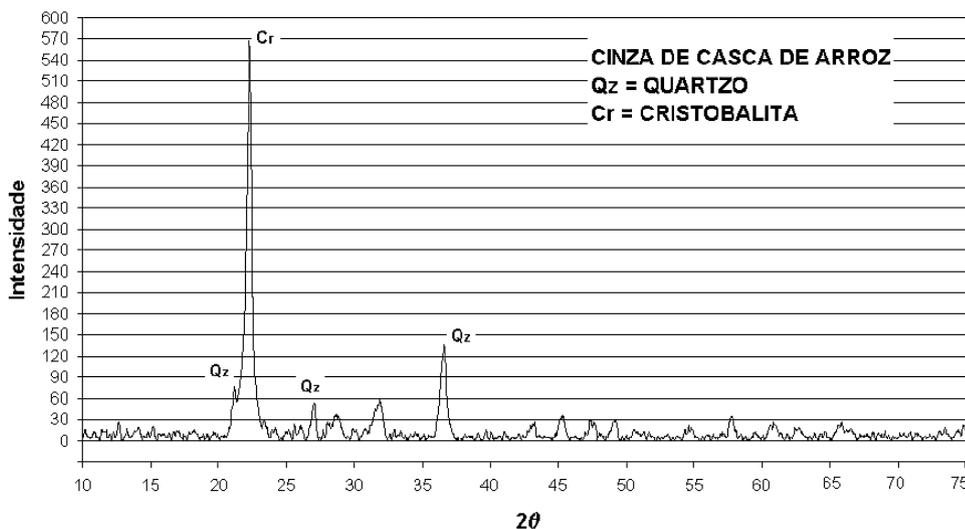
Fonte: Vaghetti (1999).

Figura 3.4.4 – Difratograma de Raios-X da CV dos traços reconstituídos.



Fonte: Autor.

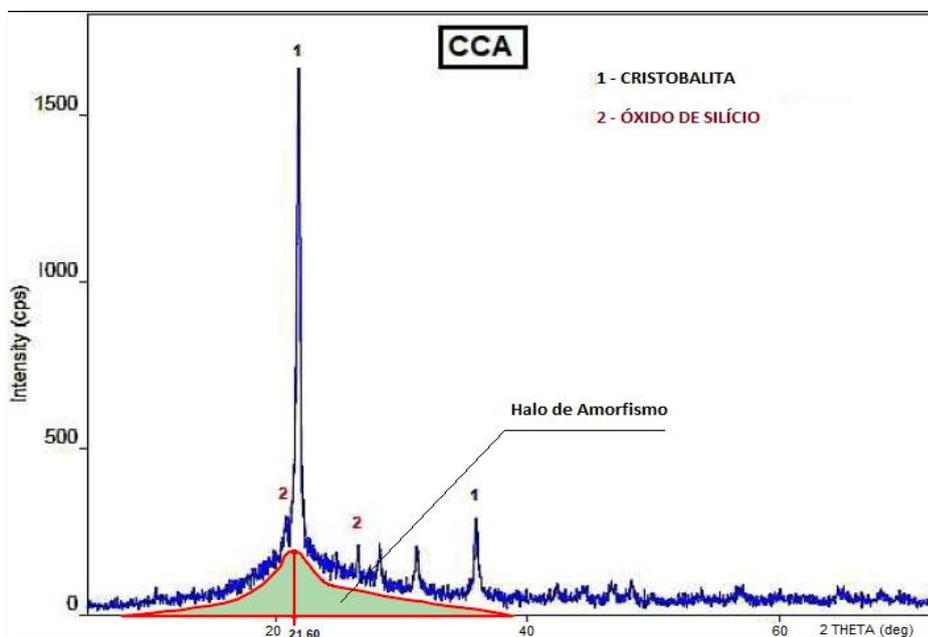
Figura 3.4.5 – Difratoograma de Raios-X da CCA das moldagens originais.



Fonte: Vaghetti (1999).

Nas Figuras 3.4.3 e 3.4.5 a presença de quartzo deve-se a resíduos de areia aderidos à superfície interna do cilindro utilizado para a moagem das pozolanas.

Figura 3.4.6 – Difratoograma de Raios-X da CCA dos traços reconstituídos.



Fonte: Autor.

Os compostos observados nos difratogramas das pozolanas da presente pesquisa e da pesquisa original foram o quartzo (óxido de silício), cristobalita (dióxido de Si, polimorfismo do quartzo) e mulita (sílico aluminato).

No difratograma da CV utilizada nas reconstituições dos traços originais (Figura 3.4.4), observa-se um halo de amorfismo cujo ponto mais alto encontra-se na posição  $22,37^\circ 2\theta$ . Este ponto é muito próximo de  $23^\circ 2\theta$ , posição relatada por Diamond (1982) como sendo o cume do halo de amorfismo de cinzas volantes com teores de CaO muito abaixo de 20% ou quase nulos. De fato, o ensaio de fluorescência de raios X com a CV dos traços reconstituídos, cujos resultados estão expostos no quadro 3.4.1, mostram um teor de CaO de 2,16%, de acordo, portanto, com o trabalho citado.

### 3.5 AGREGADOS NATURAIS

Foi realizada amostragem prévia dos agregados miúdos e graúdos existentes na região de Santa Maria e, após a escolha, foram realizados os ensaios de caracterização: composição granulométrica (NBR NM 248:2003); massas específicas dos agregados miúdo e graúdo; massas unitárias e volume de vazios dos agregados; índice de forma do agregado graúdo.

A granulometria dos agregados miúdo e graúdo foi composta de modo a se obter curvas granulométricas mais próximas possível das curvas originais.

As granulometrias da brita e da areia utilizadas por Vagheti (1999) e na atual pesquisa estão apresentadas nos Quadros 3.5.1 e 3.5.2, respectivamente.

Quadro 3.5.1 – Granulometria da brita de Vagheti (1999) e da atual pesquisa.

	<b>Brita Vagheti (1999)</b>	<b>Brita Autor (2019)</b>
<b>Aberturadas peneiras (mm)</b>	<b>% Retida acumulada em massa</b>	<b>% Retida acumulada em massa</b>
<b>0,15</b>	100	100
<b>0,3</b>	100	100
<b>0,6</b>	100	100
<b>1,18</b>	100	100
<b>2,36</b>	100	100
<b>4,75</b>	100	100
<b>6,3</b>	100	100
<b>9,5</b>	91	90
<b>12,5</b>	55	54
<b>19</b>	0	0

Fonte: Adaptado de Vagheti (1999).

Quadro 3.5.2 – Granulometria da areia da pesquisa original e da atual pesquisa.

	<b>Areia Vaghetti (1999)</b>	<b>Areia Autor (2019)</b>
<b>Abertura das peneiras (mm)</b>	<b>% Retida acumulada em massa</b>	<b>% Retida acumulada em massa</b>
<b>0,15</b>	92	92
<b>0,3</b>	62	58
<b>0,6</b>	21	19
<b>1,18</b>	4	4
<b>2,36</b>	2	2
<b>4,75</b>	0	0
<b>6,3</b>	0	0
<b>9,5</b>	0	0
<b>12,5</b>	0	0

Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

A areia utilizada na reconstituição dos traços de Vaghetti (1999) é de origem quartzosa e suas características estão apresentadas no Quadro 3.5.3. O agregado graúdo consiste de rocha diabásica britada, cujas características também são mostradas no Quadro 3.5.3.

Quadro 3.5.3 – Propriedades físicas das britas e das areias utilizadas em ambas as pesquisas.

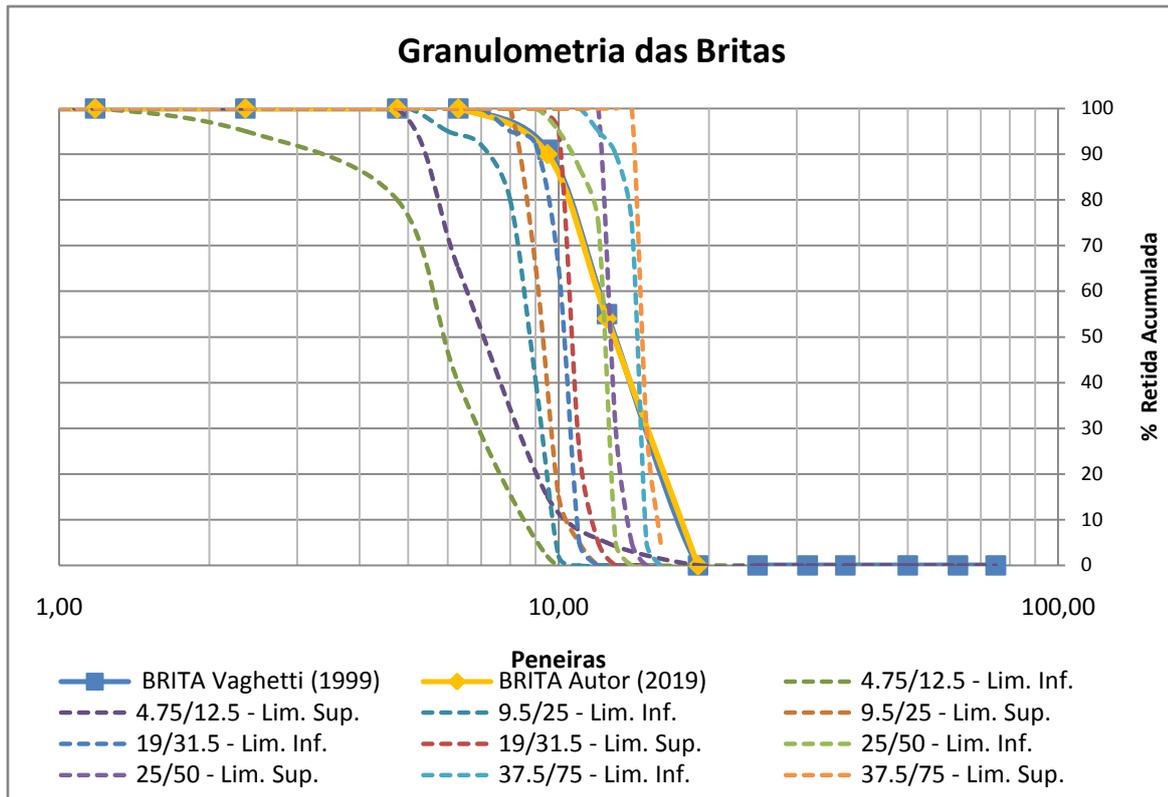
		<b>Vaghetti (1999)</b>	<b>Autor(2019)</b>
<b>Areia</b>	<b>Módulo de finura</b>	1,81	1,75
	<b>Dim. máxima característica (mm)</b>	1,20	1,18
	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,61	2,48
<b>Brita</b>	<b>Módulo de finura</b>	6,91	6,92
	<b>Dim. máxima característica (mm)</b>	19,00	12,50
	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,46	2,50
	<b>Massa unitária (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1320	1540
	<b>Absorção de água (%)</b>	3,01	2,88
	<b>Índice de forma</b>	2,73	1,77

Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

As curvas granulométricas da brita e da areia de ambas as pesquisas são apresentadas nas Figuras 3.5.1 e 3.5.2, respectivamente. Para a areia, são

apresentados os limites superior e inferior da zona ótima e da zona utilizável de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009). O agregado graúdo é classificado de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009), cujas curvas são mostradas no gráfico da Figura 3.5.1.

Figura 3.5.1 – Curvas granulométrica das britas usadas nas pesquisas.

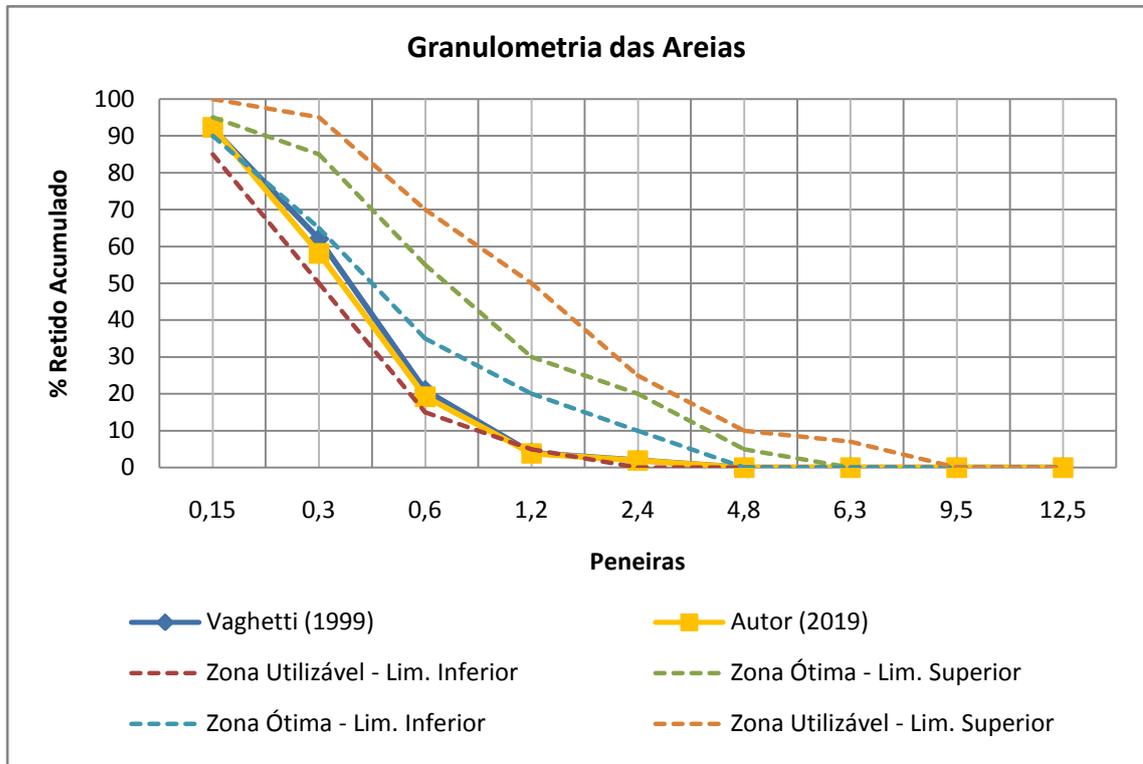


Fonte: Autor (2019).

Observa-se que as curvas granulométricas dos agregados graúdo e miúdo de ambas as pesquisas são praticamente coincidentes entre si.

A análise dos dados de caracterização dos materiais utilizados por Vaghetti (1999) e na pesquisa atual permitiu afirmar que a produção de concretos similares aos originais com materiais atuais era possível. Tal confirmação é importante para garantir a validade da comparação entre a carbonatação natural dos concretos originais (NAT) versus carbonatação acelerada (AC) dos traços reconstituídos.

Figura 3.5.2 – Curvas granulométricas das areias utilizadas em ambas as pesquisas.



Fonte: Autor (2019).

### 3.6 ADITIVOS

O aditivo usado para conferir a trabalhabilidade desejada aos concretos moldados em 1997 foi “Sikament”, produto da empresa Sika S. A. Este produto era um aditivo superplastificante isento de cloretos, à base de naftaleno, do tipo F da ASTM C494. O teor de sólidos era 32,5%, a densidade  $1,18 \text{ kg/dm}^3$  e o  $\text{pH} = 7,68$ .

A linha de plastificantes denominada “Sikament” apresenta, atualmente, vários produtos e não foi possível especificar um plastificante similar da mesma linha daquele usado por Vaghetti (1999). No entanto, pesquisas feitas por Atis (2003) e Hills *et al.* (2015) mostraram que o superplastificante tem influência insignificante no processo de carbonatação de concretos com pozolanas.

Na presente pesquisa foi utilizado o superplastificante Muraplast FK 22, com densidade de  $1,16 \text{ g/cm}^3$ , teor de sólidos de 30,4 a 33,6% e  $\text{pH}$  de 7 a 9. Para cada traço foram realizadas moldagens prévias para determinar o teor de plastificante necessário para um abatimento de  $70 \pm 20 \text{ mm}$  nas moldagens definitivas, para utilizar o mesmo abatimento da investigação anterior.

### 3.7 DOSAGEM DO CONCRETO

Na pesquisa de Vaghetti (1999), os concretos foram dosados pelo método de dosagem experimental do IPT/EPUSP, buscando atingir a melhor trabalhabilidade e coesão das misturas. Para os níveis de resistência pretendidos, o autor fixou a relação *a/mc* em um valor nominal de 0,45. A dosagem das pozolanas nos concretos deu-se em níveis de substituição de igual massa de Cimento Portland (CP), da seguinte forma: traço de Referência (100% CP), traço binário com CV (75% CP + 25% CV), traço binário com CCA (75% CP + 25% CCA) e traço ternário com CV e CCA (75% CP + 10% CV + 15% CCA), conforme mostrado no Quadro 3.7.1, onde é apresentado o proporcionamento dos materiais por metro cúbico de concreto. As variações observadas na coluna *a/mc* do Quadro 3.7.1 correspondem às pequenas mudanças no teor de água do concreto para manter a mesma trabalhabilidade entre os traços.

Quadro 3.7.1 – Proporção de materiais por metro cúbico para cada traço.

Tipode mistura	<i>a/mc</i>	Cimento (kg/m <sup>3</sup> )	CV (kg/m <sup>3</sup> )	CCA (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	Pedra (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
REF	0.436	394	x	x	733	1040	168
CV (25%)	0.451	290	97	x	683	1054	170
CCA (25%)	0.450	290	x	97	680	1058	166
CV+CCA (10+15)%	0.442	291	39	58	686	1058	165

Fonte: Adaptado de Vaghetti (1999).

As moldagens dos corpos de prova da pesquisa original foram realizadas nos meses de julho a agosto de 1997, no Laboratório de Materiais e Construção Civil da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. A pesquisa objetivou verificar a influência dos teores escolhidos de pozolanas em misturas binárias e ternárias com o cimento sobre a carbonatação do concreto. Foram moldados corpos de prova cilíndricos nas dimensões de 10x20 centímetros. As séries de cp destinados aos ensaios de carbonatação natural foram acondicionados para o processo de cura de úmida por 7 dias, posteriormente, os cp foram serrados ao meio resultando em corpos de prova cilíndricos com medida de 10x10 cm. Os protótipos foram deixados

ao ar, em ambiente de laboratório até as idades de 0,5, 1 e 2 anos, cujos resultados foram apresentados na dissertação de Vagheti (1999), 4 e 14 anos, gerando, juntamente com os resultados anteriores, a pesquisa da dissertação de Tasca (2012), até completarem 20 anos, em 2017, que são objeto da presente pesquisa. Procurando trabalhar apenas com dados de médio e longo prazo de carbonatação natural, optou-se por utilizar nesta pesquisa somente as leituras de profundidade carbonatada natural aos 4, 14 e 20 anos.

A Figura 3.7.1 apresenta o acondicionamento dos corpos de prova que passam por carbonatação natural em ambiente abrigado no LMCC. O acondicionamento dos concretos originais em ambiente abrigado justifica-se não só por ser esta a situação mais favorável à carbonatação, mas, também, porque concretos sob carbonatação natural em ambiente exposto a intempéries geram resultados de profundidade carbonatada mais difíceis de relacionar com os resultados da carbonatação acelerada (MUNTEAN *et al.*, 2005).

Figura 3.7.1 – Acondicionamento dos corpos de prova com 20 anos de idade.



Fonte: TASCA (2012).

Na presente pesquisa foram utilizados os mesmos traços da pesquisa original com a relação  $a/mc = 0,45$  e proporções de pozolanas relatadas anteriormente. Na reconstituição dos traços, optou-se por moldar corpos de prova cilíndricos nos traços reconstituídos para reproduzir a mesma volumetria dos cp das moldagens originais. Todas as substituições foram realizadas em massa, em igualdade do que foi utilizado na pesquisa de Vagheti (1999).

Na pesquisa original, Vagheti (1999) moldou concretos com três relações a/mc: 0,35, 0,45 e 0,55. Para a presente pesquisa optou-se, por questões práticas e relacionadas ao prazo para os ensaios, por analisar somente os dados referentes à relação 0,45, por ser este um valor limite para o fenômeno da carbonatação, referenciado por vários autores já citados.

Para obtenção das propriedades de concreto fresco, Vagheti (1999) chegou a um volume ótimo de 52% de argamassa seca em relação ao volume total de materiais secos. Assim, o autor procurou manter constante o volume de argamassa para todos os traços, retirando o volume correspondente de agregado miúdo à medida que aumentou o teor de pozolanas dos traços. Tal procedimento foi adotado para evitar que teores mais elevados de pozolanas aumentassem excessivamente o volume de argamassa e, por consequência, a demanda necessária de água.

### 3.7.1 Nomenclatura

De forma genérica, os concretos da pesquisa original são identificados no texto como **NAT**, ou seja, concretos submetidos à carbonatação *natural*, após a moldagem dos cp em 1997; e os concretos reconstituídos como **AC**, após a moldagem dos cp em 2017, referentes aos concretos submetidos à carbonatação *acelerada*. A fim de identificar os traços específicos em estudo, definiu-se a seguinte nomenclatura:

- Traço de referência sem adição de pozolanas (100% CP V) da *pesquisa original*: **REF NAT**;
- Traço binário com 75% de CP V + 25% de CV da *pesquisa original*: **CV NAT**;
- Traço binário com 75% de CP V + 25% de CCA da *pesquisa original*: **CCA NAT**;
- Traço ternário com 75% de CP V + 10% de CV + 15% de CCA da *pesquisa original*: **CV+CCA NAT**;
- Traço de referência sem adição de pozolanas (100% CP V) *reconstituído*: **REF AC**;
- Traço binário com 75% de CP V + 25% de CV *reconstituído*: **CV AC**;
- Traço binário com 75% de CP V + 25% de CCA *reconstituído*: **CCA AC**;
- Traço ternário com 75% de CP V + 10% de CV + 15% de CCA *reconstituído*: **CV+CCA AC**.

Para os ensaios de caracterização dos concretos, a fim de determinar as diferenças entre o concreto totalmente carbonatado e o concreto não-carbonatado, foram retiradas amostras de duas regiões dos concretos NAT e AC: a camada mais superficial, totalmente carbonatada, denominada **CS**; e uma camada mais interna, não-carbonatada, denominada **CN**. Para minimizar a possibilidade de “contaminação” das amostras de CS e CN por frações *parcialmente carbonatadas* de concreto, as porções intermediárias do material foram descartadas. As Figuras 3.7.1.1 e 3.7.1.2 mostram uma representação esquemática das camadas estudadas em relação sempre à superfície livre do cp. O sentido considerado da carbonatação acelerada foi perpendicular à face plana (topo) dos cp, enquanto que para a carbonatação natural, considerou-se a carbonatação perpendicular à face curva do cp. Na carb AC, o sentido paralelo à moldagem é tradicionalmente usado em cp cilíndricos pelo fato de que a única face impermeabilizada é uma das bases planas do cilindro. Já nos cp sob NAT, o sentido perpendicular à moldagem foi adotado por ter sido este o sentido de medição utilizado por Vaghetti (1999) e Tasca (2013).

Tendo em vista que a profundidade carbonatada dos cp sob AC era medida em dois lados, as amostras sob carbonatação natural forneciam, em tese, o dobro do número de leituras dos cp submetidos à carbonatação acelerada.

Figura 3.7.1.1 – Representação esquemática das camadas estudadas (CS e CN) dos cp submetidos à carbonatação acelerada.

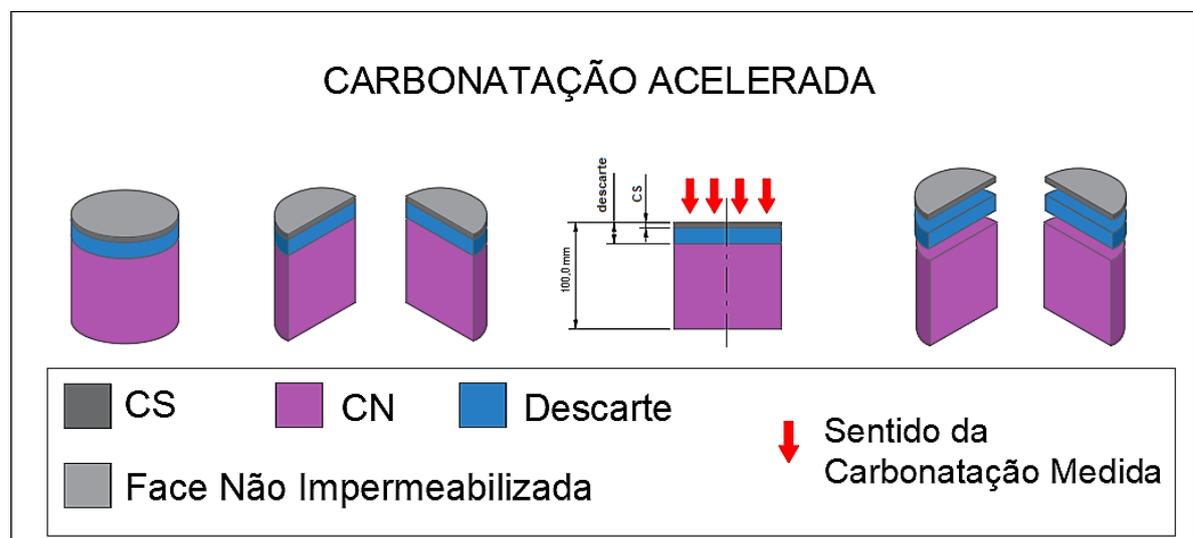
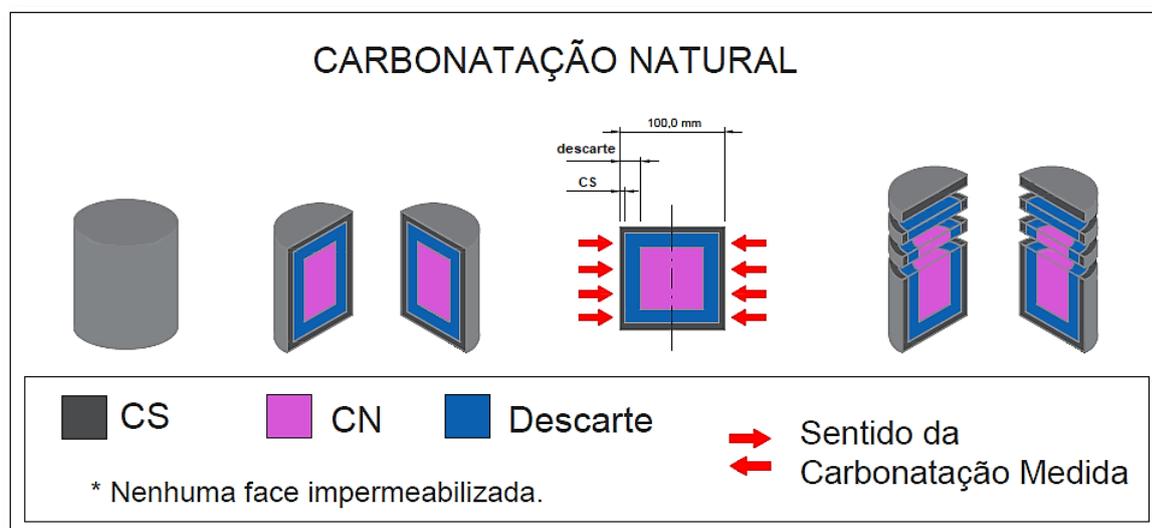


Figura 3.7.1.2 – Representação esquemática das camadas estudadas (CS e CN) dos cp submetidos à carbonatação natural.



Fonte: Autor.

Assim, para os traços estudados, tem-se a nomenclatura apresentada no Quadro 3.7.1.1.

Quadro 3.7.1.1 – Nomenclatura dos traços estudados.

Modalidade de ensaio	Traço	Camada Totalmente Carbonatada	Camada não-Carbonatada
Carbonatação acelerada	REFERÊNCIA (100% CP V)	REF AC CS	REF AC CN
	CINZA VOLANTE (25%)	CV AC CS	CV AC CN
	CINZA DE CASCA DE ARROZ (25%)	CCA AC CS	CCA AC CN
	CINZA VOLANTE (10%) + CINZA DE CASCA DE ARROZ (15%)	CV+CCA AC CS	CV+CCA AC CN
Carbonatação natural	REFERÊNCIA (100% CP V)	REF NAT CS	REF NAT CN
	CINZA VOLANTE (25%)	CV NAT CS	CV NAT CN
	CINZA DE CASCA DE ARROZ (25%)	CCA NAT CS	CCA NAT CN
	CINZA VOLANTE (10%) + CINZA DE CASCA DE ARROZ (15%)	CV+CCA NAT CS	CV+CCA NAT CN

Fonte: Autor.

### 3.8 ENSAIOS FÍSICOS E QUÍMICOS

Com os corpos de prova originais e reconstituídos foram realizados os ensaios relacionados a seguir:

- a) Caracterização dos materiais: Foram analisadas as características físicas e químicas do cimento, areia e pozolanas, a fim de obter materiais similares aos utilizados por Vaghetti (1999). Para tanto foram realizados ensaios de área específica BET (ASTM D-3663), granulometria a laser (LACER/UFRGS - Método PO-GT-1043), Fluorescência de raios-X (FRX), Termogravimetria (TG) e Difração de raios-X (DRX);
- b) Resistência à compressão dos concretos reconstituídos: análise da evolução da resistência realizada conforme preconiza a NBR 5738:2015;
- c) Carbonatação natural: seguindo os preceitos do RILEM CPC-18 (1999), a profundidade carbonatada foi avaliada através do método de aspersão de solução de fenolftaleína com dimensionamento da frente de carbonatação através do uso de imagens digitais e dos programas *AutoCad* (rotina *COTA.LSP*) e *Excel*, conforme metodologia desenvolvida pelo GEPECON (DALLA LANA, 2005). As imagens digitais utilizadas foram tratadas com o programa *Photoshop CC* da Adobe Systems, com rotina desenvolvida neste trabalho, descrita a seguir.
- d) A análise da microestrutura teve como objetivo observar as variações dos principais compostos hidratados pela ação dos teores de CO<sub>2</sub> estudados, em especial do hidróxido de cálcio (CH) e carbonatos. Foi avaliada, sob diversos aspectos, com a análise quantitativa dos compostos em ensaios de espectrometria por dispersão de energia de raios-X; análise térmica diferencial (DTG-TGA), análise qualitativa por difração de raios-X (DRX), teor de hidróxido de cálcio remanescente, teor de carbonatos e teor de água combinada. Ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) foram realizados com o objetivo de estudar a relação entre a porosidade total dos concretos, bem como a distribuição dos diâmetros dos poros e a profundidade carbonatada.

Em cada um dos traços de concreto e nas idades de ensaio preestabelecidas foram colhidas e tratadas amostras em pó (DRX, TG) ou pequenos pedaços em cubos (PIM), que tiveram paralisadas suas reações de hidratação de acordo com protocolo descrito por Lothenbach *et al.* (2016) para a realização dos ensaios da microestrutura do concreto. Neste procedimento, após a moagem das amostras do material a ser submetido aos ensaios de DRX e TG, cada 5 g do pó resultante foi

misturado a 50 ml de isopropanol por um período de 10 a 15 minutos. Após este intervalo, a mistura passou por um filtro com a utilização de sucção para retirar o excesso de álcool da mistura. A fim de remover qualquer resíduo de isopropanol da amostra, adicionou-se de 5 a 10 ml de éter etílico ao pó e procedeu-se nova filtragem. O material sólido resultante passou por secagem a 40°C por até 10 minutos e após foi armazenado em recipientes de vidro devidamente vedados e enviados para os ensaios.

### **3.8.1 Difração de Raios-X (DRX)**

Para este ensaio, foi utilizado um Difratorômetro de raios-X *Rigaku*, modelo *Miniflex 300*, operando a 30 kV e 10 mA, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , ângulo de varredura de 5° a 50° 2 $\theta$ . Antes de serem submetidas ao ensaio de DRX, as amostras em pó (aproximadamente 15 mg por amostra de ensaio) foram retiradas da argamassa entre os agregados graúdos de CS e CN dos concretos NAT e AC e foram preparadas de acordo com a rotina citada no ítem anterior para pulverização e paralização das reações de hidratação.

### **3.8.2 Termogravimetria (TG)**

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento *TGA-50*, *Shimadzu*. Os resultados foram registrados no *software TA-60WS Collection Monitor (Shimadzu)* e analisados no *software TA60 (Shimadzu)*. A coleta e preparação das amostras de concretos NAT e AC submetidas aos ensaios de Termogravimetria foram feitas de acordo com as recomendações de Lothenbach *et al.* (2016), da mesma forma que aquelas retiradas para os ensaios de DRX. Este ensaio possibilitou a determinação dos teores de CH remanescente, carbonatos e água combinada de CS e CN dos concretos estudados.

### **3.8.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)**

A análise de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada em um equipamento Porosímetro de Mercúrio - Modelo *Autopore IV 9500* de 60.000 psia (414 MPa), que abrange uma faixa de diâmetro de poros entre 360 - 0,003 micrômetros.

As amostras para este ensaio foram retiradas da argamassa das camadas CS e CN dos corpos de prova submetidos aos ensaios de carbonatação acelerada e natural. Para tanto, usou-se uma talhadeira para obter amostras cúbicas de aproximadamente 5,0 mm de lado retiradas das áreas totalmente carbonatada e não-carbonatada dos concretos em estudo. No caso do traço REF AC, cuja carbonatação medida foi menor do que 1,0 mm, as amostras cúbicas de CS para porosimetria foram retiradas a partir da superfície com 5,0 mm de profundidade, visto ser este o volume mínimo para obtenção de resultados confiáveis de PIM. No entanto, dada a inexistência dos cp do traço de referência sob carbonatação natural, a comparação entre os dois traços sem adições, AC e NAT, não será realizada.

As amostras tiveram suas reações paralisadas por imersão em álcool isopropílico após o procedimento de rompimento dos cp e medição da profundidade carbonatada nas idades pré-estabelecidas e posteriormente foram secas em estufa a 40°C.

### 3.9 CARBONATAÇÃO ACELERADA E NATURAL

Os cp dos concretos reconstituídos submetidos à carbonatação acelerada foram cortados ao meio, resultando em cilindros de 10x10 cm, tiveram sua face lateral e uma das bases impermeabilizadas com verniz e pré-condicionados, conforme preconizado pela norma RILEM TC 116-PCD (1999), descrita por Cadore (2005), a fim de equilibrar a concentração de umidade interna das amostras. Embora Turcry *et al.* (2014) questionem a validade do pré-condicionamento em amostras de concreto submetidas à carbonatação acelerada, Pauletti (2004 [a] e 2009) e Silva (2007) entre outros, recomendam esta prática. Pauletti (2009) destaca que o pré-condicionamento garante o equilíbrio da umidade interna dos cp que serão submetidos à ensaios acelerados, fornecendo também uma quantidade de água que favoreça o avanço da frente de carbonatação.

Após o período de pré-condicionamento, os cp foram colocados em uma câmara climatizada de CO<sub>2</sub> automatizada CARON, modelo 6034-2, com temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , umidade relativa de  $70 \pm 2\%$  e teor de CO<sub>2</sub> de 3%. Esta concentração de dióxido de carbono foi estipulada por ser este um teor que promove carbonatação dez vezes mais rápida do que a natural, em teoria, e por não causar grandes

modificações microestruturais no concreto em relação à carbonatação natural, conforme Sisonphon *et al.* (2007), Castelotte *et al.* (2009) e Van Den Heede *et al.* (2019), entre outros. Estes autores avaliam que em testes acelerados, a concentração de CO<sub>2</sub> entre 1% e 3% reproduzem a carbonatação natural do concreto sem que ocorram modificações microestruturais diversas daquelas observadas no processo natural, de modo que pudessem comprometer a comparação entre os dois processos.

Silva *et al.* (2009) ressaltam que vários pesquisadores concordam que em testes de carbonatação acelerada devem ser utilizados baixos teores de CO<sub>2</sub> a fim de evitar a obtenção de coeficientes de carbonatação irreais e modificações microestruturais no concreto diferentes daquelas que ocorrem no processo natural. O autor não especifica a partir de qual teor a concentração de dióxido de carbono pode ser considerada alta, mas Cui *et al.* (2015) relata que, em ensaios acelerados, concentrações entre 2 e 20% são *baixas*.

Os cp utilizados no ensaio de carbonatação acelerada ficaram acondicionados na câmara de carbonatação por 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 semanas, sendo então retirados e rompidos diametralmente, depois aspergidos com uma solução de 1% de fenolftaleína e fotografados. As fotografias foram analisadas com o auxílio do programa *AutoCAD* e da rotina *COTA.LSP*, desenvolvida por Dalla Lana (2005) e os dados obtidos foram compilados em uma planilha *Excel* para a obtenção do valor médio final da profundidade carbonatada. As imagens digitais utilizadas para análise no *AutoCAD* foram tratadas com o programa *Photoshop CC* da *Adobe Systems* para a determinação mais acurada da frente de carbonatação, em procedimento desenvolvido para esta pesquisa e que será descrito adiante. Os cp submetidos à carbonatação natural também passaram pelo mesmo processo de obtenção das leituras de profundidade carbonatada.

Após a obtenção dos dados de carbonatação, estes valores foram inseridos em um gráfico de profundidade carbonatada (mm) x raiz quadrada do tempo (*semanas* para carbonatação acelerada e *anos* para carbonatação natural) e ajustados linearmente com o objetivo de obter-se o coeficiente angular da reta de ajuste (*coeficiente de carbonatação - Kc*) (HENTGES *et al.*, 2016).

Na análise da profundidade carbonatada e dos compostos gerados por este processo nos concretos pesquisados, foi considerada somente a carbonatação dos produtos hidratados do cimento, visto que os compostos não-hidratados do CP apresentam carbonatação desprezível (PETER *et al.*, 2008; WU e YE, 2017)

Os procedimentos executados foram:

- a) determinar a profundidade de carbonatação por aspersão de fenolftaleína pelo método preconizado pelo CPC 18 (RILEM, 1989), e quantificação por tratamento por digitalização de imagem (DALLA LANA, 2005) e o respectivo coeficiente de carbonatação para cada um dos traços de concreto moldados com diferentes teores de adições minerais, após 20 anos de exposição em ambiente coberto e abrigado, assim como para as misturas dos ensaios acelerados
- b) analisar a evolução do comportamento destes concretos ao longo dos anos de monitoramento determinando a mistura de melhor desempenho através das medidas de profundidades de carbonatação natural realizadas em diferentes idades (monitoramento aos 4, 14 e 20 anos);

### 3.10 PROPOSTA DE METODOLOGIA DE CÁLCULO DA PROFUNDIDADE CARBONATADA E COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO

Foi desenvolvida uma metodologia de cálculo utilizando os valores obtidos dos ensaios de carbonatação acelerada e natural para previsão da profundidade de carbonatação acelerada em 20 semanas e natural em 20 anos e dos coeficientes de carbonatação, conforme dados da presente pesquisa. Tal procedimento visa obter um refinamento dos resultados de profundidade carbonatada e coeficiente de carbonatação obtidos pelos métodos tradicionais, de modo a aproximar a profundidade carbonatada prevista pela fórmula da  $\sqrt{t}$  para 20 semanas/anos com os valores lidos nos ensaios realizados.

Para tanto, utilizou-se um programa de planilha eletrônica, por ser esta uma ferramenta amplamente conhecida na área de Engenharia e de fácil utilização.

### 3.11 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO LIMITE DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO UTILIZANDO O PROGRAMA PHOTOSHOP CC

Thiery *et al.* (2007), Šavija e Lukovic (2016) e Lu *et al.* (2018), entre outros, afirmam que a frente de carbonatação pode ir além do limite visualmente definido pela aspersão de fenolftaleína, considerando que a viragem desta substância ocorre em pH em torno de 9,0~10,0 e a zona parcialmente carbonatada, com limite difuso e de difícil definição visual, pode estar adiante desta linha. Na região difusa, parcialmente carbonatada, segundo Park (2008), o hidróxido de cálcio e os carbonatos coexistem na pasta. No entanto, Cascudo (2005), Chinchón-Payá *et al.* (2016), Ashraf (2016) e Mobin Raj (2016), entre outros, atestam a eficiência do uso

da fenolftaleína. Para Broomfield (1997) e Hussain *et al.* (2017), a fenolftaleína é o mais utilizado, confiável e conveniente método de avaliação visual da carbonatação em materiais cimentícios, além de ser de simples execução (CHOI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2018). Herrera *et al.* (2015) enfatizam que, a despeito de suas deficiências, o método visual ainda é o mais prático e barato para monitoramento da carbonatação. Em pesquisa realizada por Cui *et al.* (2019), os autores compararam resultados de profundidade carbonatada em concretos com a utilização de tomografia computadorizada de raios-X e em testes com aspersão de solução de fenolftaleína e concluíram que ambos apresentam resultados semelhantes. No entanto, os mesmos autores ressaltam que a fenolftaleína tem limitações na determinação de zonas parcialmente carbonatadas, opinião partilhada por Phung *et al.* (2015).

Ashraf (2016) pondera que, no método da fenolftaleína, a área do concreto com pH acima de 9,0 permanece rosa ou carmesim, mas esta região pode já estar parcialmente carbonatada.

Um contraponto à utilização da fenolftaleína para determinar o avanço da frente de carbonatação é a consideração de Phung *et al.* (2015) de que este teste, na verdade, não mede a profundidade carbonatada do concreto, mas somente o seu pH. No entanto, esta afirmação é um ponto de vista que considera apenas parte do processo de medição com fenolftaleína, sem levar em conta o método como um todo.

Normas europeias, como EM 14630:2006 (CEN 2006) e RILEM CPC-18, estabelecem a metodologia a ser utilizada para a medição da profundidade carbonatada em concretos com o uso da solução de fenolftaleína (SILVA *et al.*, 2009).

Não há um consenso geral sobre o pH de viragem da fenolftaleína para estudos em materiais cimentícios. Alguns autores definem um valor fixo, outros citam intervalos dentro dos quais ocorre a viragem. O Quadro 3.11.1 a seguir mostra os valores de pH apresentados por alguns autores. Salienta-se que os autores citados neste Quadro definiram os valores/intervalos de viragem da fenolftaleína em estudos na área de tecnologia do concreto e foram tomados como referência aqui por julgar-se que estas informações sejam seguras, suficientes e adequadas aos objetivos da presente pesquisa. Embora alguns autores proponham intervalos amplos para o pH de viragem, os dados do Quadro 3.11.1 servem para, além de fornecer um valor aproximado para a viragem, corroborar a ideia de que não há um consenso sobre este tema entre os pesquisadores da área do concreto. Independente disso, o método aqui proposto adequa-se a qualquer valor de viragem que se queira assumir.

Quadro 3.11.1 – Valores de viragem da fenolftaleína segundo alguns autores.

<b>AUTOR</b>	<b>pH deviragem da Fenolftaleína</b>
<b>Alonso e Andrade (1987)</b>	8,0 – 9,5
<b>Broomfield (1997)</b>	9,0 – 9,5
<b>Cunha e Helene (2001)</b>	8,3 - 10
<b>Johannesson e Utgenannt (2001)</b>	9,0
<b>Sulapha <i>et al.</i> (2003)</b>	9,2
<b>Schubert (2005)</b>	8,5 – 12,3
<b>Cascudo (2005)</b>	8,0 – 9,8
<b>Chang <i>et al.</i> (2006)</b>	9,0 – 11,5
<b>Thiery <i>et al.</i> (2007)</b>	9,0
<b>Silva (2007)</b>	8,0 – 9,8
<b>Pade e Guimaraes (2007)</b>	8,2 – 10,0
<b>Helene e Castro-borges (2009)</b>	8,2 – 9,8
<b>Pauletti <i>et al.</i> (2009)</b>	9,0
<b>Poursaee (2016)</b>	9,8
<b>Bertolini <i>et al.</i> (2013)</b>	10,0
<b>Frías e Goñi (2013)</b>	8,0 – 9,8
<b>Herrera <i>et al.</i> (2015)</b>	9,0
<b>Hills <i>et al.</i> (2015)</b>	9,0
<b>Silva <i>et al.</i> (2016)</b>	8,2 – 10,0
<b>Chinchón-Payá <i>et al.</i> (2016)</b>	9,0 – 10,5
<b>Ashraf (2016)</b>	9,0
<b>Mobin Raj (2016)</b>	9,0 – 11,5
<b>Hussain <i>et al.</i> (2017)</b>	9,5
<b>Rezagholilou (2017)</b>	10
<b>Liu <i>et al.</i> (2017)</b>	10

Fonte: Autor.

Então, pode-se inferir que em valores de pH abaixo de 10, segundo a maioria dos pesquisadores, a fenolftaleína é incolor e em pH acima deste limite, apresenta uma coloração semelhante a púrpura ou carmesim.

Na presente pesquisa, considerou-se o pH de viragem da fenolftaleína com valor igual à 10,0. Porém, é muito difícil de verificar o pH do concreto para a determinação exata do limite da frente de carbonatação. Tradicionalmente, as pesquisas de carbonatação do concreto com o uso de fenolftaleína utilizam a determinação visual do limite da frente carbonatada e sua medição com paquímetro. Para Choi *et al.* (2017), medições manuais da profundidade carbonatada com o uso

de paquímetro podem resultar em levantamentos com baixa reprodutibilidade, de acordo com a pessoa que faz as medidas. Segundo Dilonardo *et al.* (2015), a medição manual por paquímetro é uma aproximação grosseira que carece de acurácia.

Herrera *et al.* (2015) chamam a atenção para o fato de que a viragem da fenolftaleína acontece em um pH abaixo do qual ocorre a corrosão do aço. Assim, segundo os autores, com a utilização deste método para medição da carbonatação e projeto de estruturas, tende a superestimar a vida útil do concreto. No entanto, conforme já exposto, o teor de umidade ótimo para a carbonatação é em torno de 60% e para a corrosão, 80% (SILVA e LIBÓRIO, 2003). Desta forma, o fato de uma estrutura de concreto atingir uma profundidade carbonatada igual ou superior à espessura do cobrimento, não significa que o aço inevitavelmente sofrerá corrosão. Portanto, atesta-se a viabilidade da utilização da fenolftaleína como medida da profundidade de carbonatação em concreto.

O fato de as medições manuais a partir da avaliação visual da zona carbonatada trazerem implícitos erros de precisão não deve ser menosprezado nas pesquisas na área. Rigo (2018) afirma que a dificuldade observada em certos modelos de predição da carbonatação em concretos se deve a erros de medição da profundidade carbonatada que acabam por interferir nos resultados das simulações. A dificuldade em determinar o limite da frente de carbonatação no método de avaliação visual, leva a uma significativa subestimação da profundidade carbonatada (HERRERA *et al.*, 2015).

Em pesquisa do GEPECON, Dalla Lana (2005) desenvolveu um método de determinação da profundidade de carbonatação através do tratamento da imagem do cp carbonatado no programa *AutoCAD* com o auxílio da rotina *COTA.LSP*, utilizando-se os recursos de digitalização das imagens para maior precisão nas leituras. Este método, além de proporcionar um número maior de leituras de profundidade, garante maior precisão na obtenção das medidas, o que dificilmente se conseguiria com o tradicional uso do paquímetro. Porém, neste procedimento, utilizado em todas as pesquisas posteriores do GEPECON, o desenho da linha limite da frente de carbonatação também é feita determinando-se visualmente o limiar da profundidade carbonatada.

Villain *et al.* (2007) observam que, para determinar a profundidade de carbonatação, diferentes métodos são propostos, porém a maioria deles são qualitativos. Na análise da profundidade carbonatada com a utilização da fenolftaleína, por exemplo, avalia-se visualmente (*qualitativamente*) a posição do limiar da frente de carbonatação, sem que haja uma limitação numérica (*quantitativa*) da borda carbonatada nas áreas onde a coloração do concreto aspergido com a solução é mais difusa.

Para o presente trabalho, sentiu-se a necessidade de um método com uma aproximação quantitativa do pH de viragem que, aliado a um programa de edição de imagens, pudesse fornecer um limite mais confiável para a frente de carbonatação. Choi *et al.* (2017) citam que a adoção de uma técnica de processamento de imagem para medir a carbonatação do concreto pode fornecer leituras de forma mais rápida, mais eficiente e mais precisa. A análise e processamento de imagens digitais tem sido utilizada para automatizar o processo de medição, aumentando a precisão e garantindo maior reprodutibilidade do método (HERRERA *et al.*, 2015).

Para Houst e Wittmann (2002), argamassas com relação  $a/mc = 0,4$  e  $0,5$ , por exemplo, não apresentam uma frente de carbonatação bem definida, mas uma faixa decrescente do teor de carbonatos, opinião partilhada por Ruan e Pan (2012) e Bao *et al.* (2018). Assim, visto que a frente de carbonatação tem um limiar difuso, principalmente devido às heterogeneidades do material (BAO *et al.*, 2018), o pesquisador pode ser induzido a uma decisão subjetiva quanto a este limite (CHI *et al.*, 2017). Torna-se útil, então, a adoção de um programa de edição de imagens para a avaliação e separação correta da área carbonatada da área não-carbonatada.

### **3.11.1 Padrão de cores utilizado no método**

Choi *et al.* (2017) desenvolveram uma técnica de processamento de imagem para determinar as regiões carbonatadas do concreto utilizando no processo o padrão RGB de cores. Porém, visto que nenhuma das três cores da paleta primária deste padrão assemelha-se com a cor do concreto não-carbonatado com fenolftaleína, tomou-se a cor verde, que é complementar à púrpura no padrão RGB para determinar o limite da frente de carbonatação. O processo proposto pelos

autores detecta automaticamente a intensidade da cor verde na imagem, associando-o a um valor (zero ou um) obtido por um algoritmo que analisa a imagem em uma escala de cinza. Porém, os autores não citam as diferenças de iluminação e sombreamento que podem ocorrer de uma fotografia para outra. Salienta-se que o método citado é qualitativo e indireto, visto que a cor da área não-carbonatada é dado pela mistura de duas cores primárias e sua complementar, não oferecendo qualquer parâmetro numérico para a definição do limite da frente de carbonatação.

Em processo de avaliação da profundidade carbonatada desenvolvido por Herrera *et al.* (2015), o concreto é aspergido com timolftaleína, que apresenta coloração azulada em pH acima da viragem e é incolor para valores abaixo deste limite. O método proposto pelos autores analisa a imagem do cp rompido a partir da utilização do padrão de cores RGB, medindo a intensidade da cor azul do concreto não-carbonatado. A imagem digitalizada gera um gráfico de intensidade de coloração de pixels sobre o qual são calculadas as dimensões carbonatadas e não-carbonatadas. O método, no entanto, não fornece soluções para a determinação do limiar da frente de carbonatação na interface de transição da viragem da timolftaleína. Os autores analisaram digitalmente também as imagens de concretos carbonatados aspergidos com fenolftaleína e concluíram que esta modalidade de análise fornece dados mais confiáveis do que a avaliação visual. Cabe salientar que as profundidades obtidas pela análise digital de imagens, foram comparadas tomando-se como referência resultados obtidos com ensaios de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

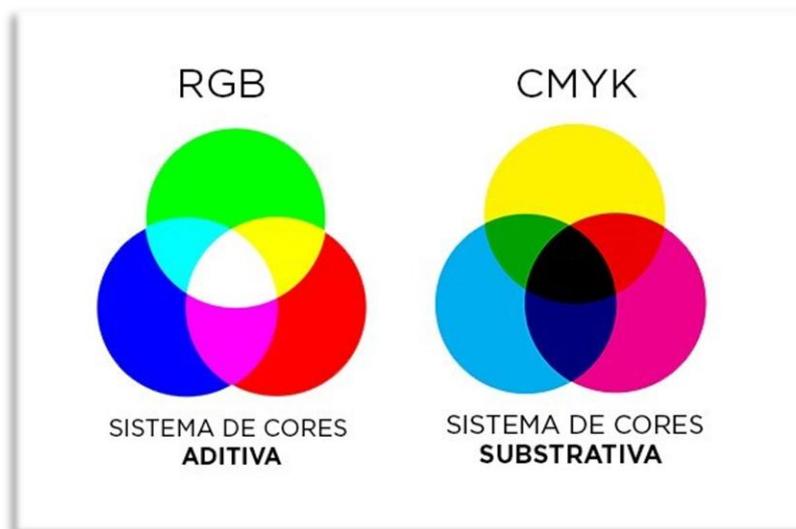
Dilonardo *et al.* (2015) propõe, entre outros, um método de determinação da área carbonatada em argamassas através da edição de imagens com a utilização do programa *Photoshop CS5.1* da *Adobe Systems*, em que, com o uso das ferramentas do programa, separa-se a área carbonatada da não-carbonatada pela semelhança de cores de pixels adjacentes selecionados em cada zona de estudo. Este método é de fácil aplicação, apresentando resultados mais confiáveis na delimitação das áreas do que o método visual tradicional. No entanto, este procedimento também não oferece valores numéricos que possam dirimir qualquer dúvida quanto à precisão da área selecionada.

Na presente pesquisa foi utilizado o programa *Photoshop CC* da *Adobe Systems*. Neste programa há uma ferramenta de análise da cor de pixels da imagem que funciona decompondo as cores de acordo com dois padrões: RGB (Red, Green,

Blue), que decompõe qualquer tonalidade de cor em função dos tons de vermelho, verde e azul presentes no pixel estudado da figura; e CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Black), que decompõe a cor do pixel estudado em ciano, magenta, amarelo e preto, de acordo com a porcentagem de cada cor na composição da cor do pixel visado, onde a cor preta define o tom mais claro ou mais escuro das outras três cores. O padrão RGB tem como objetivo reproduzir cores em monitores de computador e televisores e o CMYK procura reproduzir da maneira mais fiel possível a maioria das cores do espectro visível para impressões.

A principal diferença entre os padrões CMYK e RGB é a forma de interação com a luz (Figura 3.11.1.1). Em princípio, o RGB emite sua própria luz e forma cores a partir do vermelho, verde e azul. Este padrão é chamado de aditivo. Já o CMYK não emite luz, e sim, absorve. Por isso, ao invés de adicionar cores, ele remove as quantidades necessárias de cada cor primária (ciano, amarelo, magenta e preto) para formar novas cores. O padrão CMYK também é chamado de subtrativo.

Figura 3.11.1.1 – Padrões de cores RGB e CMYK.



Fonte: site Sala7design.

Assim, no programa de edição de imagens utilizado, é possível analisar um determinado pixel e decompor sua cor nos dois padrões citados, de acordo com a “quantidade” das cores do padrão escolhido que formam a cor do pixel.

Neste trabalho, utilizou-se os parâmetros básicos descritos por Dilonardo *et al.* (2015), acrescentando a estes a atribuição de valores de porcentagem de magenta no padrão de cores CMYK, baseados em um valor de viragem da fenolftaleína com pH = 10 e valores de referência para a mesma cor retiradas da

mesma imagem. Assim empregou-se, além dos dados qualitativos referentes à tonalidade das cores da figura, valores semi-quantitativos de referência para a delimitação mais precisa do limite da frente de carbonatação. Tais valores podem ser uma ferramenta auxiliar no estudo de profundidades carbonatadas medidas com o uso de fenolftaleína ou timolftaleína. Segundo Houst e Wittmann (2002), não há uma correlação simples entre medidas de profundidade carbonatada determinadas com fenolftaleína e dados de teores de carbonatos em uma faixa de concreto estudada. No entanto, com os valores atribuídos pelo método aqui descrito, pode-se conseguir não só medidas mais precisas de carbonatação, mas a obtenção de faixas carbonatadas que estejam além da frente de carbonatação determinada pela coloração do concreto após a aspersão da solução de fenolftaleína, conforme será explicado adiante.

No sistema CMYK, observa-se que a cor magenta é a que mais se aproxima da cor do concreto não carbonatado aspergido com fenolftaleína. A coloração magenta apresentada pela fenolftaleína em pH acima de 10 é o resultado da absorção óptica do indicador molecular em um comprimento de onda de aproximadamente 550 nm (LIU *et al.*, 2017). Desta forma, pode-se obter a porcentagem da cor magenta em qualquer pixel diretamente no Photoshop, através da janela “*Seletor de Cores (Cor do Primeiro Plano)*”. A rigor, pode-se usar qualquer cor de um padrão como referência da intensidade da coloração do concreto não-carbonatado. Escolheu-se a cor magenta pela sua semelhança de tom com a púrpura ou carmesim, obtendo-se uma relação visual direta na percepção das áreas não-carbonatadas.

É importante mencionar que o concreto em si pode ter tonalidades de cor diferentes, dependendo da natureza e do tipo ou teor de seus compostos e da presença ou não de adições minerais. Broomfield (1997) destaca que alguns agregados podem confundir as leituras com fenolftaleína. Algumas misturas de concreto, explica o autor, têm coloração escura, tornando difícil a verificação visual da zona carbonatada, opinião corroborada por Muntean *et al.* (2005). Herrera *et al.* (2015) pontuam que a argamassa carbonatada apresenta tons de cinza ligeiramente mais claros do que a argamassa não carbonatada.

Um concreto com adição de CCA, por exemplo, apresenta uma coloração mais escura do que um concreto sem adições ou com adição de cinza volante. Esta coloração característica de cada concreto acaba por influir na tonalidade final do concreto não carbonatado aspergido com fenolftaleína. Assim, pode-se afirmar que um concreto não carbonatado com adição de CCA aspergido com fenolftaleína vai

apresentar uma coloração púrpura diferente de um concreto nas mesmas condições sem adições ou com CV. A Figura 3.11.1.2 a seguir apresenta esta diferença.

Figura 3.11.1.2 – Comparação da coloração de concretos aspergidos com fenolftaleína.



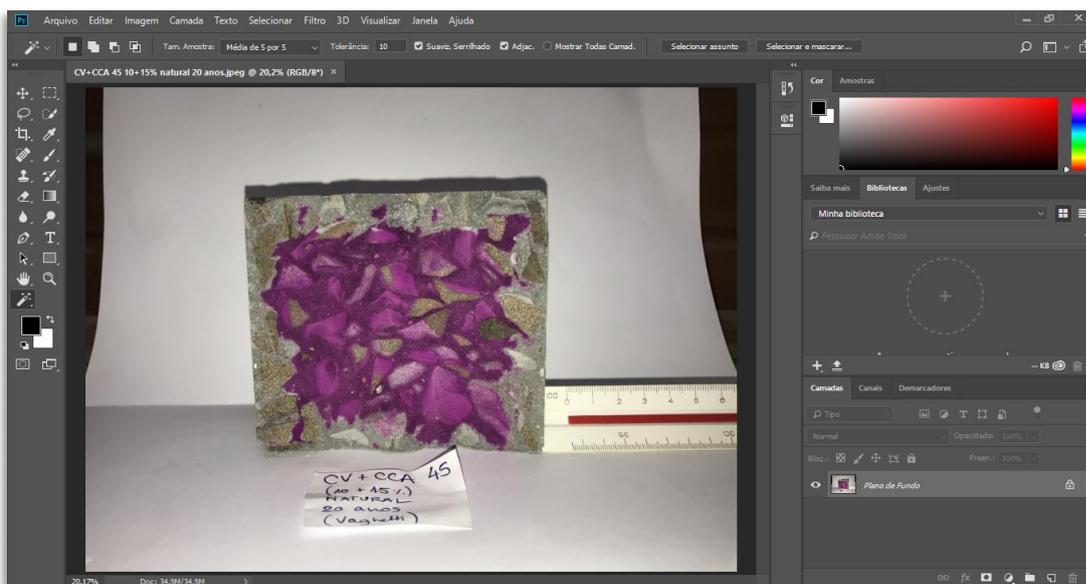
Fonte: Autor.

Assim, para avaliar a percentagem de magenta dos pixels de uma determinada área na fotografia do concreto, deve-se, antes, tomar este valor a partir de pontos de referência totalmente carbonatados e totalmente não-carbonatados dentro de uma mesma imagem. Desse modo, evita-se ter que trabalhar com uma única percentagem padrão, já que cada fotografia tem suas diferenças de tom nas cores em comparação com outras imagens. Esta diferença se dá por alterações na iluminação de cada fotografia (HERRERA *et al.*, 2015) e por causa da mudança de tonalidade natural do concreto de uma amostra para outra. Salienta-se, então, que para cada fotografia analisada, é necessário tomar estas referências. Essa ideia é reforçada por Choi *et al.* (2017) ao afirmar que não há método para determinação de um valor limite para a viragem da fenolftaleína que possa ser aplicado de forma genérica a qualquer imagem, devido às diferenças de uma imagem para outra.

### 3.11.2 Descrição do procedimento de utilização do programa Photoshop CC

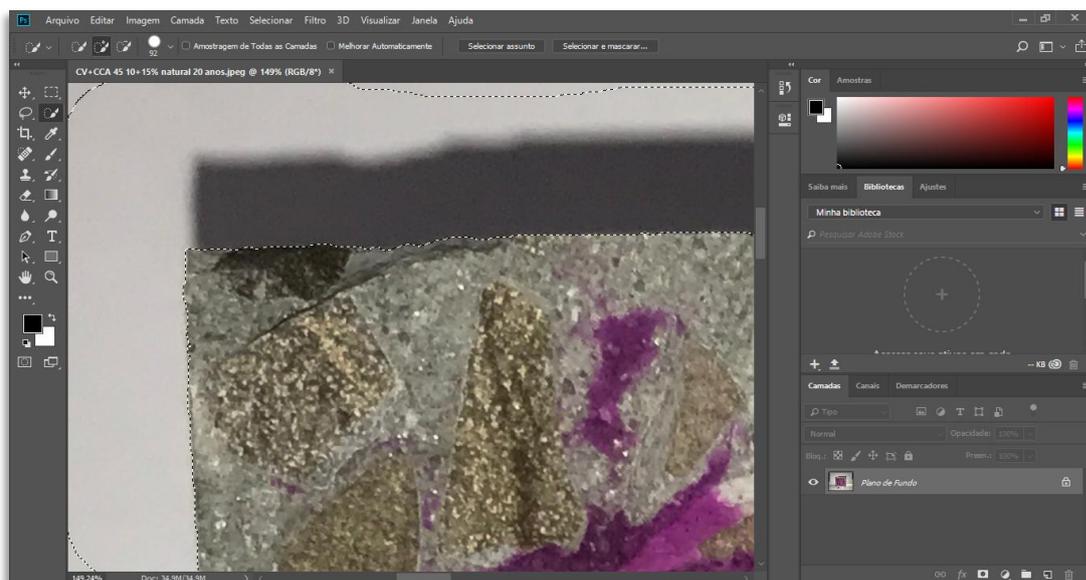
Após abrir a fotografia do cp rompido no *Photoshop CC*, utilizando a ferramenta “*Seleção Rápida*”, recorta-se as bordas do cp, a fim de aumentar o contraste entre o fundo e o limite do concreto (Figuras 3.11.2.1 a 3.11.2.3).

Figura 3.11.2.1 – Fotografia original do cp aberta no *Photoshop CC*.



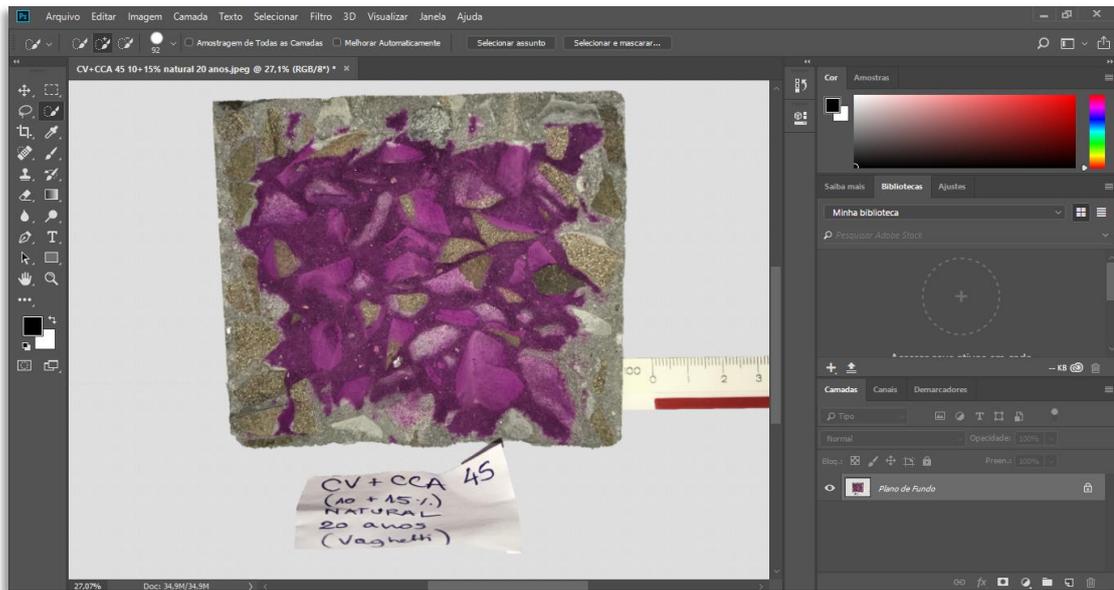
Fonte: Autor.

Figura 3.11.2.2 – Definição das bordas do limite do cp.



Fonte: Autor.

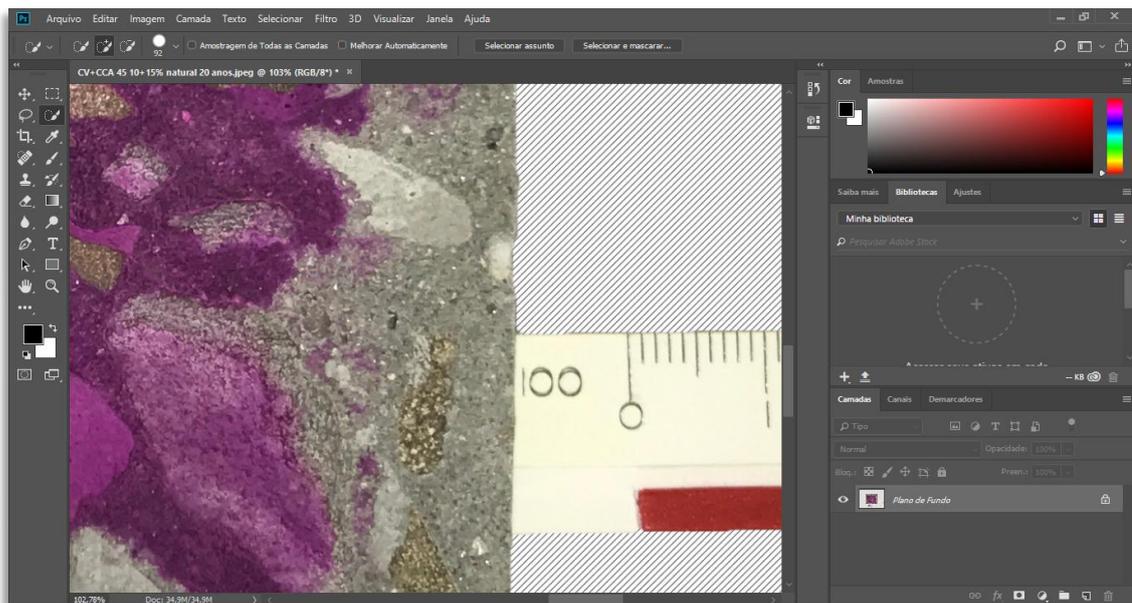
Figura 3.11.2.3 – Fotografia do cp com as bordas recortadas.



Fonte: Autor.

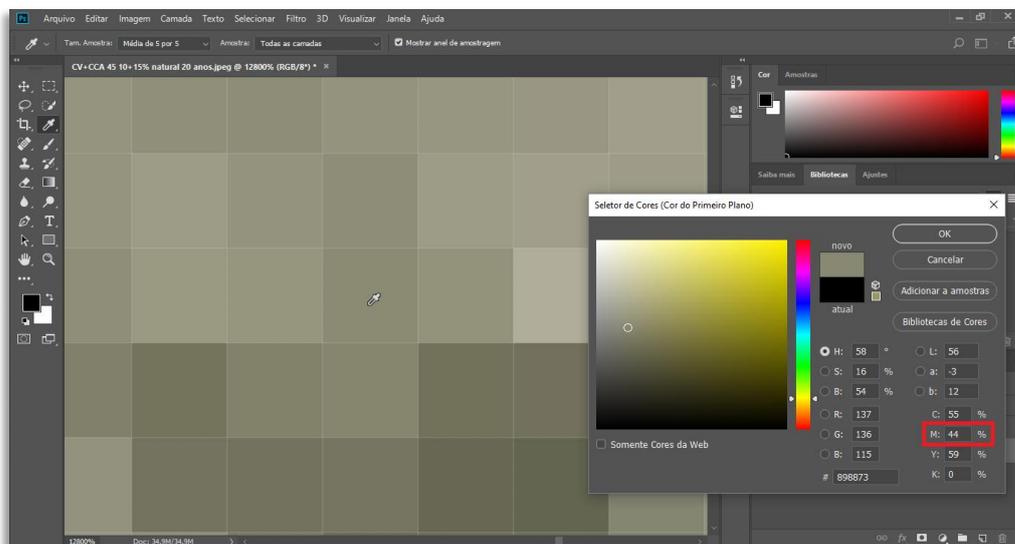
Amplia-se a área a ser estudada, carbonatada ou não, e com a ferramenta “Conta Gotas” e a janela “Seletor de Cores (Cor do Primeiro Plano)” aberta, clica-se no pixel escolhido, anotando o valor da percentagem de magenta (Figuras 3.11.2.4 a 3.11.2.6).

Figura 3.11.2.4 – Parte do cp onde se tem uma área totalmente carbonatada e outra totalmente não-carbonatada.



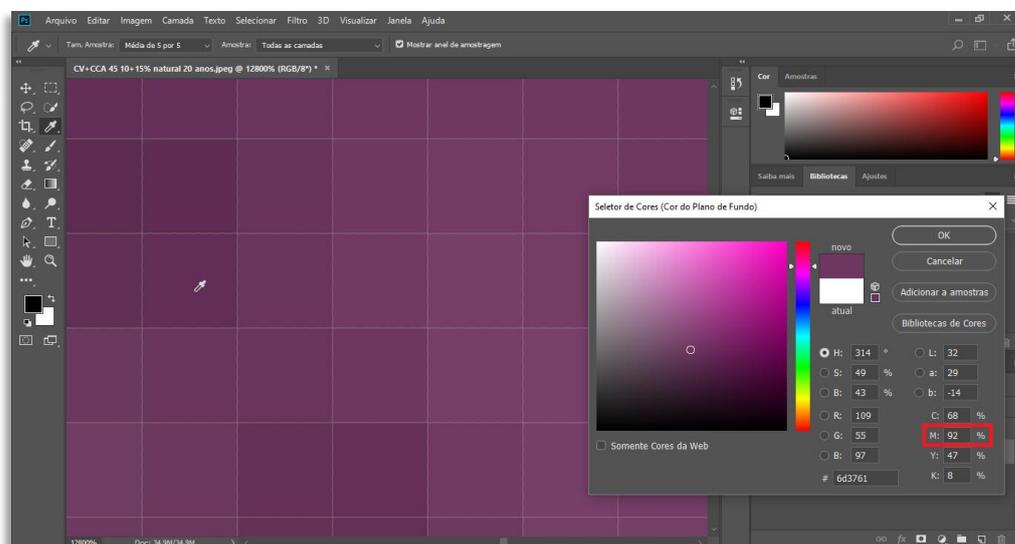
Fonte: Autor.

Figura 3.11.2.5 – Percentagem de Magenta (em destaque) de um pixel em área totalmente carbonatada do cp.



Fonte: Autor.

Fig. 3.11.2.6 – Percentagem de magenta (em destaque) de um pixel em área não-carbonatada do cp.



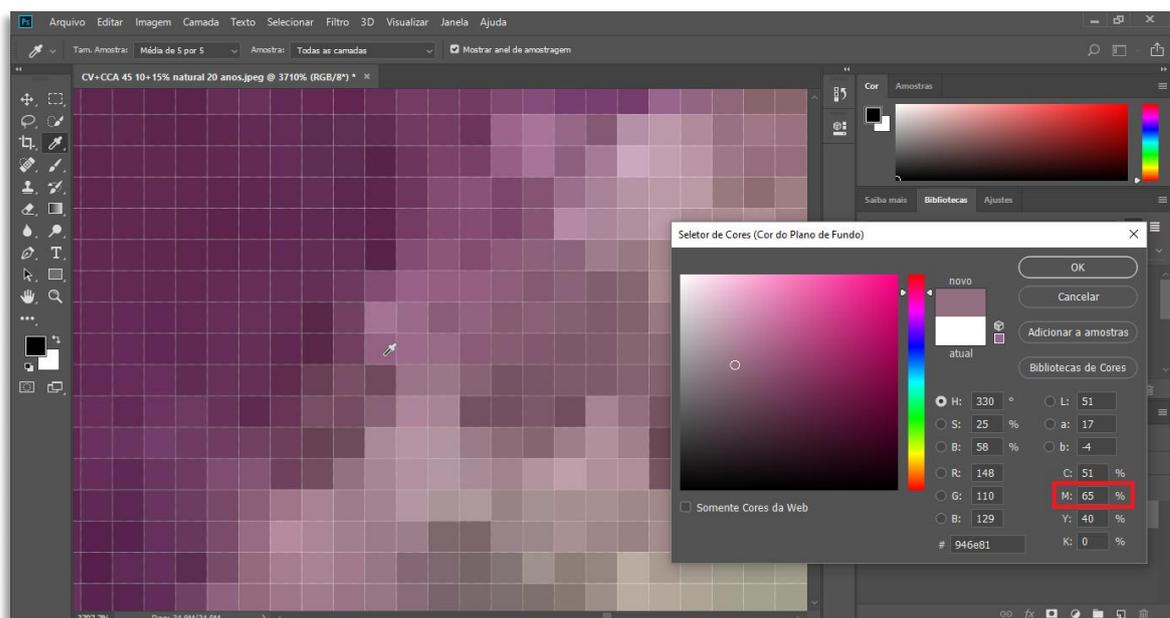
Fonte: Autor.

Nesta pesquisa, tomou-se, no mínimo, cinco pontos para áreas que visualmente apresentavam-se totalmente carbonatadas e outros cinco pontos em áreas totalmente não-carbonatadas em partes distintas do cp. Procurou-se capturar pontos sempre próximos do limite visual da frente de carbonatação para fazer a média dos valores de magenta para cada situação no cp em estudo. Aqui, cabe

lembrar a afirmação de Broomfield (1997), já citada neste trabalho, sobre a área de transição de 6 a 8 mm existente entre a parte carbonatada e a não carbonatada do concreto, onde o pH varia e ocorre a viragem da fenolftaleína.

Partiu-se, então, do pressuposto de que a área totalmente carbonatada deve ter um pH de 8,0 e a área totalmente não-carbonatada um pH de 12, para fins de simplificação. Encontra-se, assim, o ponto médio entre os valores médios de magenta para as áreas carbonatada e não-carbonatada. Desta forma, o ponto médio destes valores indicará o valor de magenta para a viragem da fenolftaleína, ou seja, um pH em torno de 10. Com este valor de magenta e utilizando a ferramenta “Conta Gotas” com a janela “Seletor de Cores (Cor do Primeiro Plano)” aberta, procura-se na área de mudança de cor do concreto (viragem da fenolftaleína) os valores de magenta que correspondam ao ponto médio encontrado. Supondo, por exemplo, que para pixels carbonatados, encontrou-se os valores de 38%, 39%, 40% e 53% de magenta (média de 42,2%) e, para os pixels não-carbonatados, valores de 92%, 91%, 91%, 93%, 96% de magenta (média de 92,6%), têm-se que o ponto médio entre estes valores apresenta 67,4% de magenta, que corresponde, neste cp em particular, ao ponto de viragem da fenolftaleína (Figura 3.11.2.7).

Figura 3.11.2.7 – Ampliação da área de viragem da fenolftaleína, com a percentagem de magenta de um pixel (em destaque).

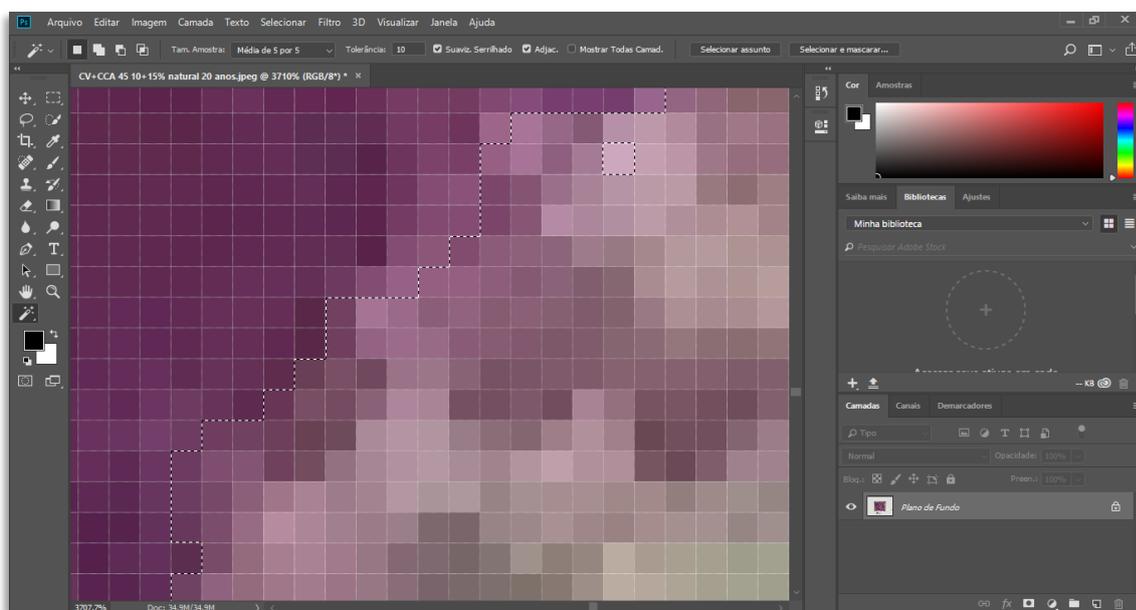


Fonte: Autor.

Assumindo este valor de magenta como sendo aquele que representa pixels com pH de  $\pm 10$ , pode-se afirmar que tem-se aí o limite da frente de carbonatação. Neste trabalho, considerou-se uma tolerância de 5% para mais ou para menos no valor de magenta do ponto médio no momento da seleção das áreas estudadas.

Com o valor de magenta para a viragem da fenolftaleína definido, utilizando a ferramenta “*Varinha Mágica*”, seleciona-se pixels com valor de magenta próximos do valor médio obtido, selecionando automaticamente uma área no entorno deste pixel (Figura 3.11.2.8).

Figura 3.11.2.8 – Limite da área selecionada tomando-se como referência um pixel com valor próximo da média encontrada.

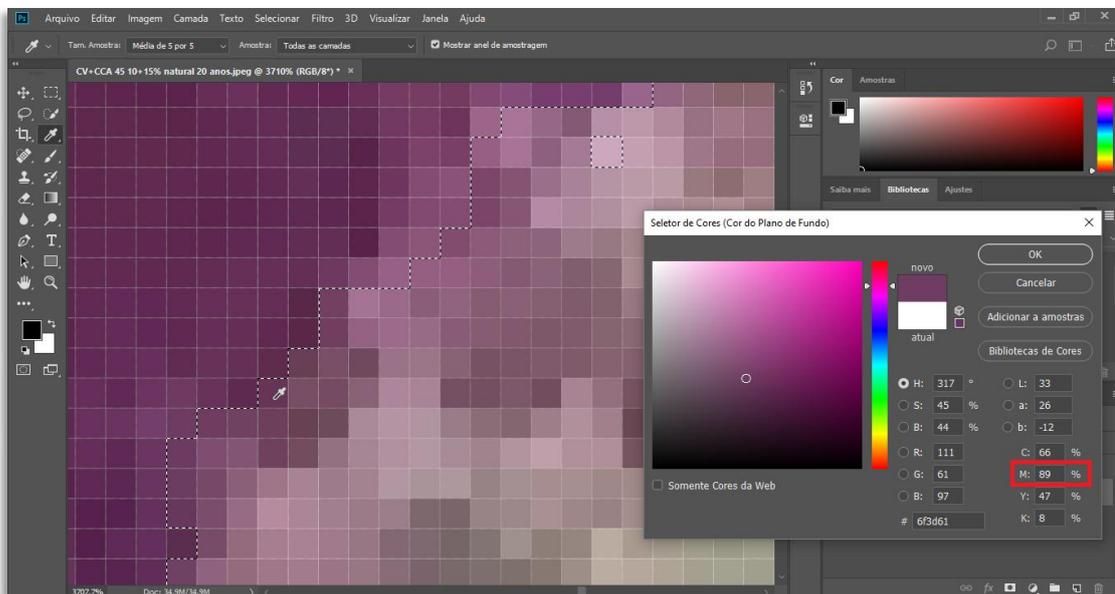


Fonte: Autor.

Após, com a ferramenta “*Conta Gotas*” e a janela de seleção de cores aberta, verifica-se se o limite da área selecionada está dentro da faixa de valores de magenta estipulado para a viragem da fenolftaleína (Figura 3.11.2.9).

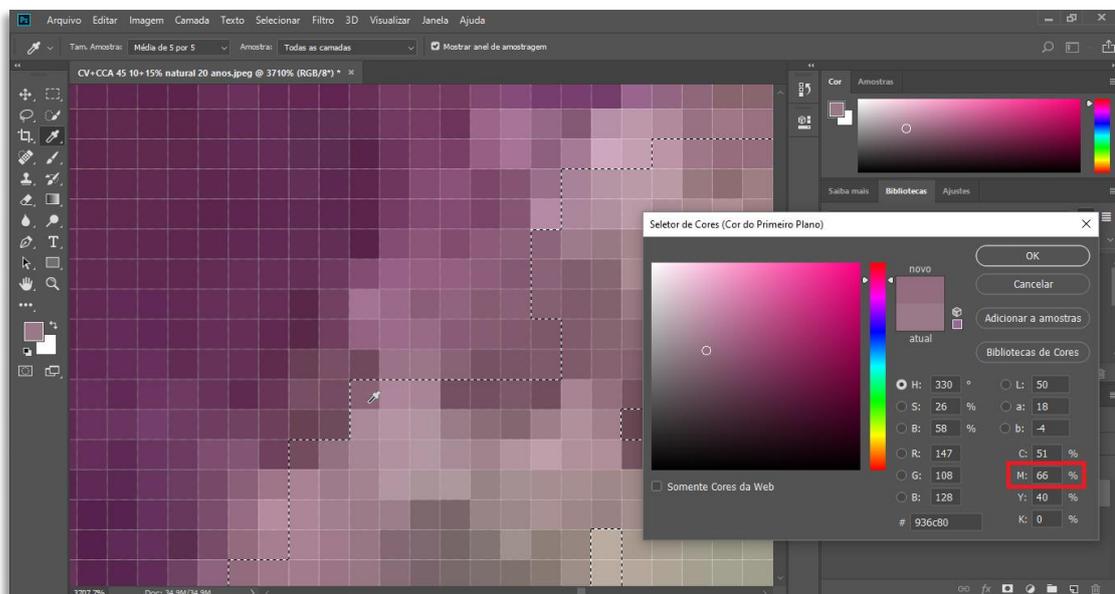
Se os pixels da linha limite selecionada estiverem fora da faixa estipulada, para mais ou para menos, a seleção é desfeita e repete-se o procedimento, selecionando um pixel de referência mais próximo do valor definido e/ou diminuindo ou aumentando o “*Tamanho da Amostra*” no menu superior do programa (Figura 3.11.2.10).

Figura 3.11.2.9 – Percentagem de magenta (em destaque) de um pixel no limite da área selecionada, com valor muito acima do estipulado para a viragem.



Fonte: Autor.

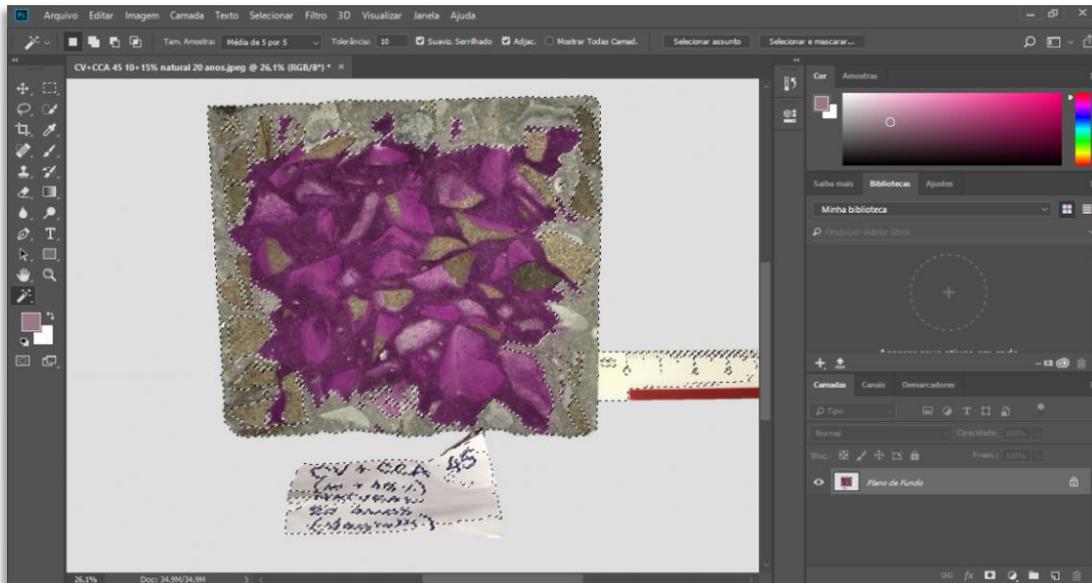
Figura 3.11.2.10 – Novo limite selecionado, com valor de magenta (em destaque) dentro da faixa estipulada para a viragem da fenoltaleína.



Fonte: Autor.

Com o comando “Adicionar à Seleção” ou “Subtrair da Seleção”, ajusta-se toda a área selecionada de acordo com o valor limite estipulado para magenta no limiar da frente de carbonatação (Figura 3.11.2.11).

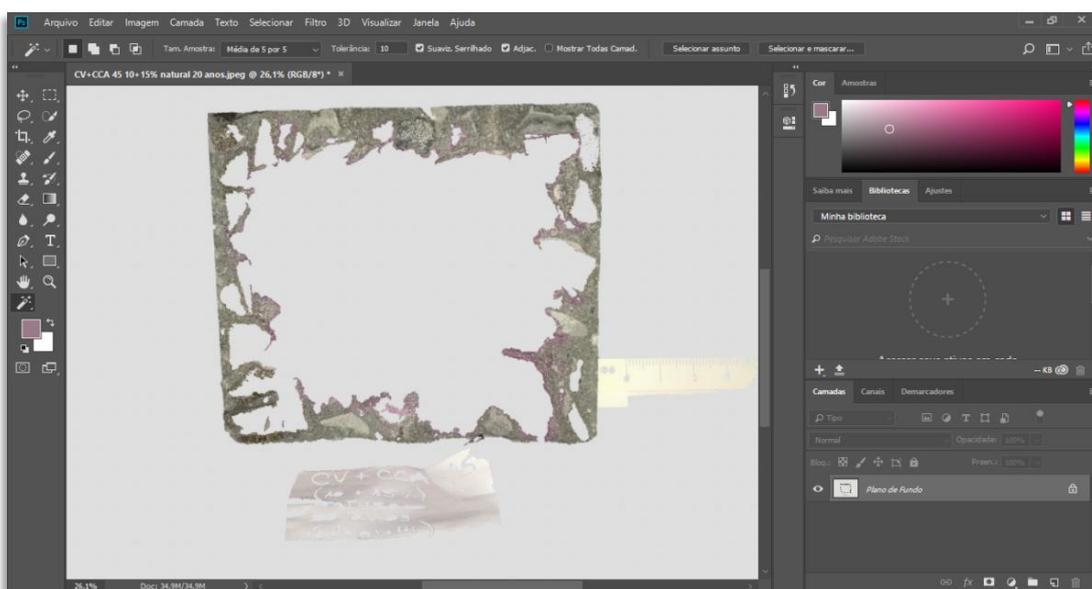
Figura 3.11.2.11 – Seleção de toda a área carbonatada do cp.



Fonte: Autor.

Após selecionar toda a área carbonatada a ser estudada, inverte-se a seleção (comando “*Selecionar Inverso*”, clicando o botão direito do mouse sobre a área selecionada) e deleta-se a área não-carbonatada da fotografia. A figura resultante apresenta somente a área carbonatada do cp (Figura 3.11.2.12).

Figura 3.11.2.12 – Fotografia final do cp, onde tem-se somente a área carbonatada do concreto, a identificação da amostra e a escala.

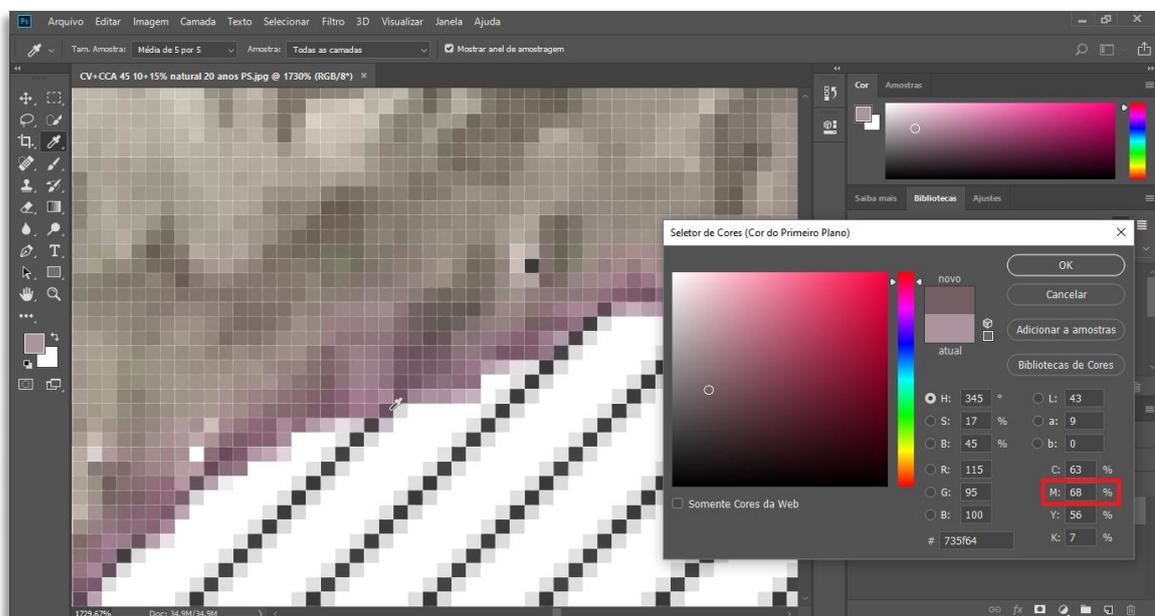


Fonte: Autor.

Esta é a fotografia que é aberta no *AutoCAD* para a utilização da rotina *COTA.LSP*, descrito por Dalla Lana (2005).

Com este procedimento, procurou-se selecionar de forma semi-quantitativa, somente a área carbonatada do concreto, com pH abaixo do valor teórico de viragem da fenolftaleína. Verifica-se, ampliando a imagem do cp após o tratamento com Photoshop, que o limite da frente de carbonatação fica bem definido, facilitando a determinação da profundidade carbonatada (Figura 3.11.2.13) no AutoCAD.

Figura 3.11.2.13 – Ampliação do limite da zona carbonatada do cp, com a percentagem de magenta (no destaque) de um pixel no limiar do corte.

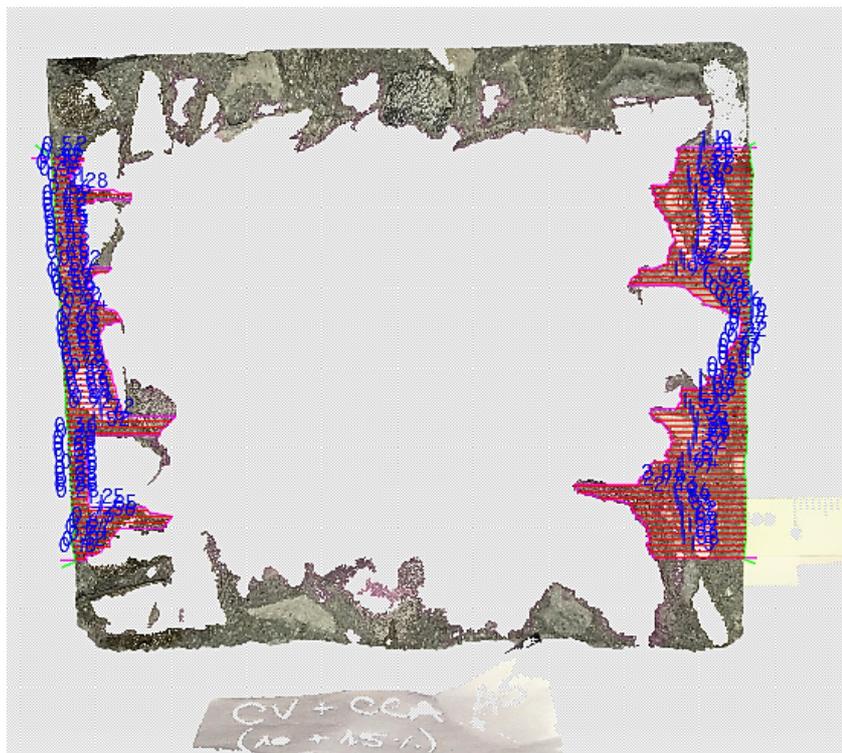


Fonte: Autor.

Na Figura 3.11.2.13, as linhas diagonais sobre o fundo branco indicam que aquela parte da figura, correspondente à área com pH acima de 10, foi deletada.

Esta fotografia editada, apresentando apenas a máscara carbonatada do cp será aberta no programa *AutoCAD* para aplicação da rotina *COTA.LSP* (Figura 3.11.2.14). A rotina *COTA.LSP* fornece até 100 leituras, medidas a cada 1 mm, de profundidade carbonatada para cada lado estudado do cp. Após, estas leituras são abertas em uma planilha do *Microsoft Excel* para o cálculo da profundidade média carbonatada. Nesta etapa, utilizou-se na pesquisa um coeficiente de variação máximo de 30% e um número mínimo de 30 medidas para obtenção da profundidade média final de carbonatação.

Figura 3.11.2.14 – Fotografia digital contendo a máscara carbonatada após o tratamento no *AutoCAD* e rotina *COTA.LSP*



Fonte: Autor.

Nesta pesquisa foi considerada apenas a carbonatação medida unidimensionalmente, ou seja, nos cantos dos cp submetidos à carbonatação natural, conforme pode ser visto na Figura 3.11.2.14, foram desconsideradas as áreas que sofreram influência da carbonatação nos sentidos horizontal e vertical. Para tanto, as profundidades carbonatadas das laterais do cp (medidas horizontais) só começaram a ser medidas a partir das profundidades carbonatadas no topo e na base do cp (medidas verticais). Nos concretos submetidos à carbonatação acelerada, embora apenas a face superior do cp não tenha sido impermeabilizado, quando observada alguma carbonatação bidimensional nos cantos, foi tomado o mesmo procedimento descrito acima.

Ao longo do estudo com os concretos desta pesquisa, observou-se que a percentagem de magenta nas áreas carbonatadas dos cp variou de 15,5% em traços com CV, a 67,3% em misturas com CCA. A grande variação na coloração dos concretos justifica tanto a utilização de um programa de edição de imagens no processo, quanto a tomada da coloração de referência em cada fotografia estudada.

Na utilização do método descrito para os concretos desta pesquisa, considerou-se um valor de pH de viragem da fenolftaleína igual a 10,0. No entanto, ressalta-se que, se o pesquisador concluir que a faixa de concreto carbonatada estiver à frente do limite visível da coloração carmesim (ou magenta) da fenolftaleína, pode-se utilizar um valor de viragem menor (igual a 9,0, por exemplo) e, por regra de três simples, obter através do programa um limite de carbonatação um pouco mais profundo.

Cascudo (2005) ressalta que a *Recommendation CPC 18* (RILEM, 1988), que descreve a execução da técnica de aspersão de fenolftaleína para a determinação da profundidade carbonatada, considera que, por este método, profundidades de carbonatação menores que 0,5 mm não são diferenciadas. No entanto, a utilização do método de tratamento de imagens proposto aqui, aplicado juntamente com o processo desenvolvido por Dalla Lana (2005), permite ao pesquisador obter medidas confiáveis de profundidade carbonatada menores do que este limite.

Além disso, a rotina de tratamento de imagens aqui descrita e utilizada na presente pesquisa pode ser aplicada a qualquer método visual de determinação da profundidade carbonatada por aspersão de reagentes, como a fenolftaleína, timolftaleína e amarelo de alizarina, por exemplo.

Salienta-se que todos os programas citados neste item e utilizados para a determinação da profundidade carbonatada dos concretos (Photoshop, AutoCAD e Excel) são de fácil utilização e conhecidos em qualquer área da Engenharia e podem ser operados mesmo por pessoas sem conhecimento profundo dos mesmos.



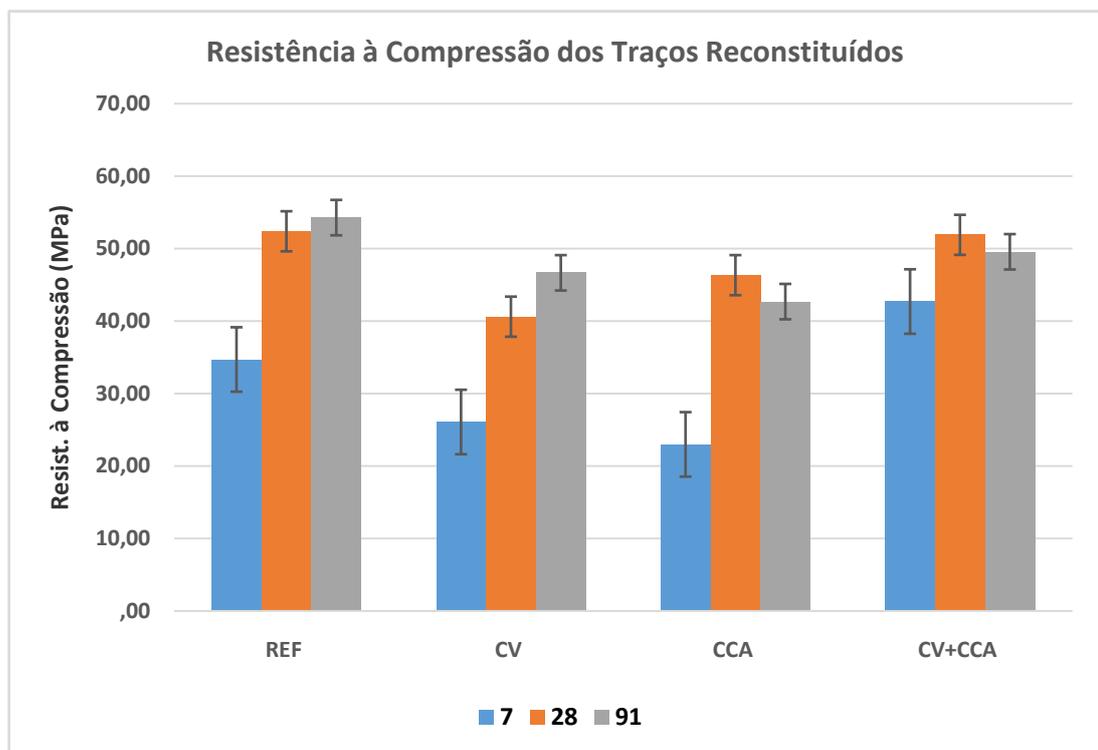
## 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Nesta pesquisa, tendo em vista algumas diferenças físico-químicas dos materiais utilizados, e cientes da impossibilidade de obter-se resultados iguais, estabeleceu-se como parâmetro de comparação entre os concretos originais (NAT) e os reconstituídos (AC) uma diferença máxima na resistência à compressão aos 91 dias de 20% em MPa. Esta idade foi estabelecida por considerar-se que aos 91 dias a maior parte das reações de hidratação e pozolânicas estiveram em grande parte realizadas. Desta forma, garantiu-se que microestruturalmente os concretos pesquisados seriam equivalentes, de modo que se pudesse fazer a comparação entre os dados de carbonatação acelerada e natural, bem como a caracterização dos demais parâmetros deste estudo.

A Figura 4.1.1 apresenta os resultados de resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias dos concretos reconstituídos para esta pesquisa.

Figura 4.1.1 – Resultados de resistência à Compressão aos 7, 28 e 91 dias dos concretos reconstituídos.



Fonte: Autor.

O Quadro 4.1.1 apresenta os resultados de resistência à compressão dos concretos de Vaghetti (1999) e os traços reconstituídos para esta pesquisa aos 7, 28 e 91 dias, bem como as diferenças observadas entre os resultados originais e os reconstituídos.

Quadro 4.1.1 – Resultados de Resistência à Compressão dos concretos originais e reconstituídos.

TRAÇO	Idade (dias)	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)		
		Vaghetti (1999)	Autor (2019)	Diferença (%)
REF	7	54,80	34,66	-36,74
	28	60,80	52,35	-13,90
	91	66,90	54,24	-18,93
CV	7	38,70	26,04	-32,71
	28	44,50	40,57	-8,83
	91	52,80	46,62	-11,70
CCA	7	45,80	22,95	-49,89
	28	58,80	46,30	-21,26
	91	51,40	42,65	-17,02
CV+CCA	7	43,20	42,66	-1,25
	28	50,60	51,86	2,49
	91	52,30	49,52	-5,32

Fonte: Autor.

Em geral, as resistências mais baixas apresentadas pelos traços reconstituídos em relação a seus pares NAT em todas as idades, excetuando-se CV+CCA aos 28 dias, foram causadas pelas diferenças físico-químicas existentes entre os constituintes dos concretos moldados em 1997 e os atuais. As maiores diferenças observadas foram devidas às características do cimento, que, em comparação com aquele utilizado por Vaghetti (1999), apresentou as diferenças mais sensíveis, principalmente na fração fina de sua granulometria. O traço REF foi o que apresentou as maiores diferenças em relação ao traço original justamente por conter maior teor de cimento do que as misturas binárias ou ternária. A observação da composição química dos dois cimentos, apresentadas no item 3.3 deste trabalho, mostram que o CP V dos traços reconstituídos apresentou um teor de CaO 3,6% maior do que aqueles utilizados nas moldagens de 1997. Esta diferença pode estar relacionada a um maior teor de calcário no cimento utilizado na reconstituição dos traços originais, em detrimento do teor de clínquer.

A menor diferença observada nas resistências à compressão dos traços binários com CV pode estar relacionada com o alto teor de aluminatos desta pozolana em relação à CCA. Desta forma, nos traços binários com CV, pode ter ocorrido uma contribuição maior na resistência à compressão pela formação de hemicarboaluminatos nas idades iniciais, que, por sua vez, são convertidos em monocarboaluminatos devido à reação do calcário com o Al da CV.

Com exceção do traço binário com CCA, os demais traços originais mostraram comportamento quase linear ao se observar a evolução da resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias.

Os traços binários com CCA, tanto AC quanto NAT, apresentaram resistências à compressão menores aos 91 dias do que aos 28 dias. Embora tal comportamento também tenha sido observado no traço CV+CCA AC, as diferenças de resistência à compressão observadas entre as idades citadas são muito pequenas e estatisticamente insignificantes.

Embora apresentando resistências sempre menores do que os traços originais, os valores obtidos nos ensaios dos traços reconstituídos ficaram dentro da tolerância estabelecida aos 91 dias. Ao analisar as razões para as diferenças nos valores obtidos, além das diferenças físicas e químicas entre os materiais da pesquisa original e a atual, deve-se considerar também as diferenças de funcionamento da câmara úmida onde os cp foram acondicionados para cura até a data de ensaio, e o capeamento das amostras. O efeito conjunto destes fatores pode ter contribuído para as discrepâncias observadas nas resistências dos concretos elaborados vinte anos antes das moldagens AC.

Na comparação entre os valores de resistência à compressão dos traços REF e os demais, tanto entre os concretos submetidos à AC quanto NAT, os traços sem adições apresentaram aos 91 dias de idade resistências maiores do que aqueles com pozolanas. O efeito negativo da adição de pozolanas na resistência à compressão nas idades iniciais do concreto é bem conhecido. Observa-se, no entanto, que aos 91 dias de idade, a diferença relativa entre as misturas remoldadas REF e os traços com pozolanas, diminui. A tendência em longo prazo é a diminuição ainda maior das diferenças, devido tanto ao efeito químico pozolânico da CV e da CCA, ao formar novas fases de C-S-H na pasta, quanto ao efeito físico proporcionado pelo empacotamento das finas partículas de pozolanas não reagidas.

Dentre todos os traços estudados, as menores diferenças de resistência entre os traços originais e reconstituídos para todas as idades, foram observadas entre os traços CV+CCA. Aos 28 dias o valor obtido pelo traço ternário AC chegou a ser

2,49% superior aos NAT, o que não ocorreu em nenhuma idade entre as outras misturas estudadas. Tal fato se deve, presumivelmente, ao efeito sinérgico das pozolanas CV e CCA quando adicionadas em um traço ternário. Segundo Isaia *et al.* (2003), Mala *et al.* (2013) e De Schutter (2016), traços ternários tendem a apresentar desempenhos melhores do que os respectivos traços binários com as pozolanas utilizadas. Este efeito se deve às mudanças microestruturais proporcionadas pelas adições, onde o efeito conjunto supera a soma dos efeitos individuais das misturas com pozolanas.

Considerando que aos 91 dias todos os traços reconstituídos apresentaram resistências à compressão dentro dos limites estipulados para a pesquisa, considera-se que houve equivalência entre os concretos moldados por Vagheti (1999) e submetidos à carbonatação natural e os reconstituídos que passaram pelo processo de carbonatação acelerado em incubadora.

## 4.2 CARBONATAÇÃO

As leituras obtidas nos experimentos de carbonatação AC e NAT podem ser utilizadas para a previsão da profundidade carbonatada no concreto em uma determinada idade, conforme visto no item 2.6, a partir da equação (4.2.1) (WESCHE, 1991):

$$X_c = X_0 + Kc \cdot \sqrt{t} \quad (4.2.1)$$

onde:

$X_c$  é a profundidade carbonatada prevista (mm);

$X_0$  é a profundidade carbonatada ao final da cura do concreto (mm);

$Kc$  é o coeficiente de carbonatação do concreto (mm/ $\sqrt{t}$ ) e  $t$  é o tempo (anos).

Segundo Wesche (1991), o valor de  $X_0$  pode ser considerado nulo, visto que, em geral, este valor é muito pequeno quando comparado à carbonatação total.

### 4.2.1 Carbonatação acelerada

Conforme explanado no capítulo 3 deste trabalho, os testes de carbonatação acelerada foram efetuados em câmara climatizada com concentração de  $CO_2$  de

3,0%, UR constante de  $70 \pm 2\%$  e temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Os cp - um para cada idade - foram retirados da câmara e ensaiados quanto à profundidade carbonatada com aspersão de solução de fenolftaleína 1% nas idades de 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 semanas. O Quadro 4.2.1.1 apresenta os valores de profundidades carbonatadas. Os valores relatados são os valores da profundidade média carbonatada a partir das leituras feitas com o auxílio do AutoCAD e da rotina COTA.LSP em cada idade.

Quadro 4.2.1.1 – Profundidade carbonatada no ensaio acelerado.

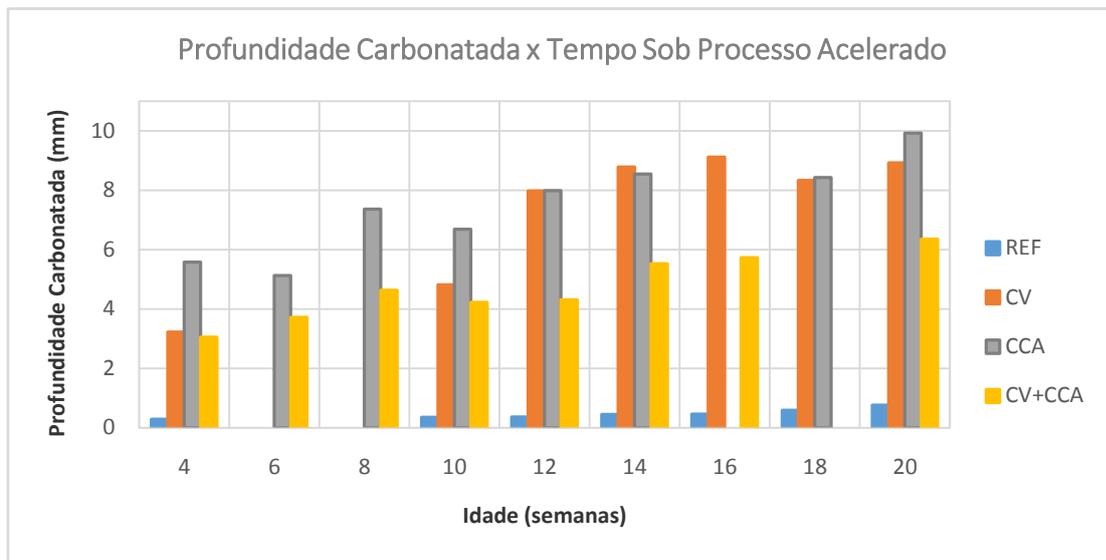
Carbonatação acelerada									
Profundidade carbonatada (mm) por idade (semanas)									
Traço	4 Semanas	6 Semanas	8 Semanas	10 Semanas	12 Semanas	14 Semanas	16 Semanas	18 Semanas	20 Semanas
REF	0,29	0,4*	0,9*	0,35	0,36	0,45	0,46	0,59	0,76
CV	3,22	7,66*	2,67*	4,82	7,98	8,78	9,12	8,33	8,92
CCA	5,58	5,13	7,36	6,69	7,99	8,54	14,48*	8,43	9,92
CV+CCA	3,05	3,72	4,63	4,22	4,31	5,52	5,73	8,17*	6,35

\*Estes valores foram considerados estatisticamente espúrios, razão pela qual foram descartados na análise dos resultados.

Fonte: Autor.

Os dados lidos foram submetidos à análise estatística pelo processo de Tukey-Kramer para a identificação de valores espúrios (*outliers*). Após a retirada destes, cada sequência de valores das profundidades carbonatadas, foram submetidos ao procedimento estatístico ANOVA e a análise dos valores dois a dois, novamente por Tukey-Kramer, mostrou que houve coerência (boa correlação) na sequência de leituras nas idades analisadas, ou seja, cada valor considerado não apresentou diferença estatisticamente significativa com seu antecessor e com seu sucessor. Assim, pode-se considerar válidos os dados obtidos para a análise do processo de carbonatação acelerado. A Figura 4.2.1.1 apresenta as profundidades carbonatadas por idade sob carbonatação.

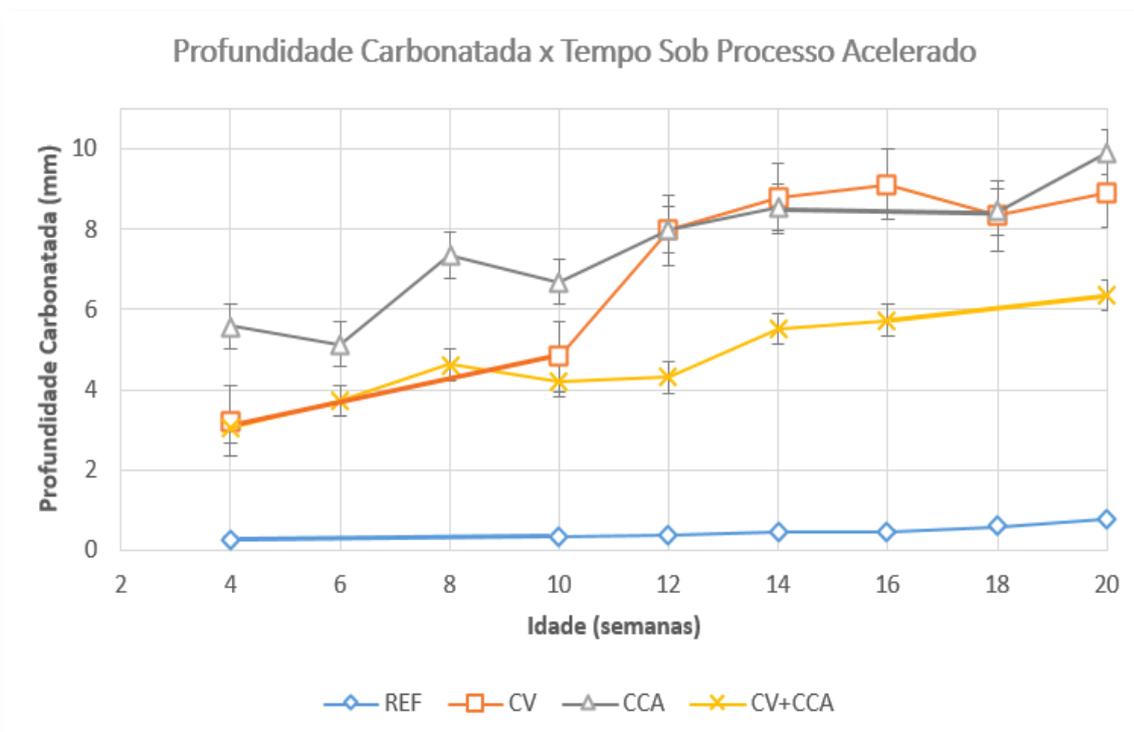
Figura 4.2.1.1 – Profundidades carbonatadas por idade sob carbonatação acelerada.



Fonte: Autor.

Com os dados do Quadro 4.2.1.1, a Figura 4.2.1.2 mostra o avanço da profundidade carbonatada com o tempo.

Figura 4.2.1.2 – Evolução da carbonatação com o tempo entre os traços submetidos à carbonatação acelerada.



Fonte: Autor.

Os dados do Quadro 4.2.1.1 plotados em *profundidade carbonatada*  $\times \sqrt{\text{tempo}}$  formam uma dispersão de pontos que podem ser ajustados linearmente (TORRES *et al.*, 2017), gerando uma reta que obedece uma equação de primeiro grau:

$$f(x) = ax + b \quad (4.2.1.1)$$

onde o valor de  $a$  corresponde ao coeficiente angular da reta de ajuste. Este coeficiente angular é o coeficiente de carbonatação ( $K_c$ ) do concreto em  $\text{mm}/\sqrt{t}$ . Hills *et al.* (2015) classificam as variáveis que influenciam na constante  $K_c$  em dois grupos:

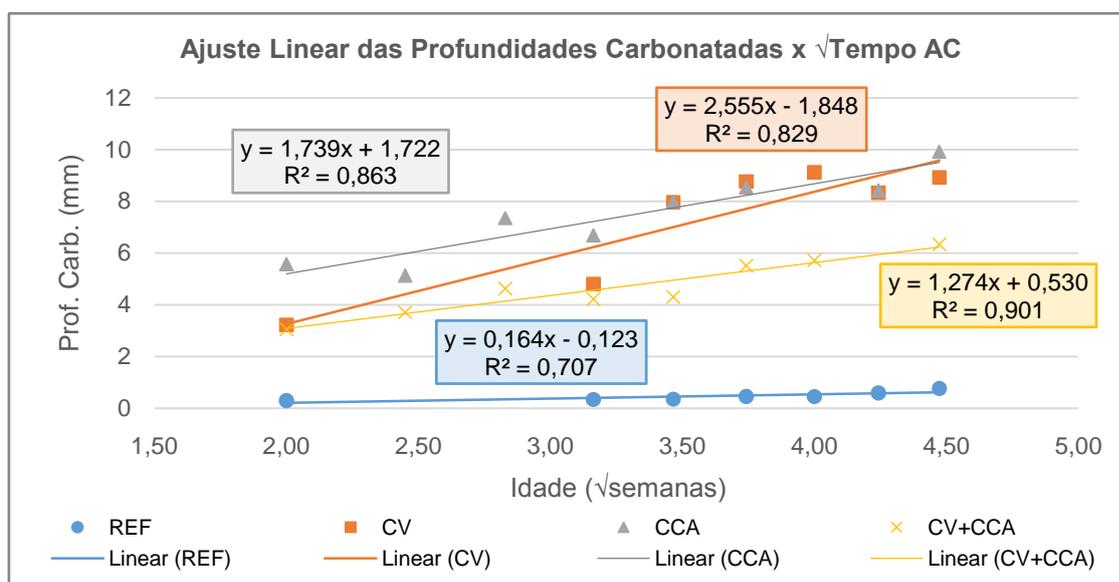
- variáveis advindas do meio ambiente onde o material foi misturado, curado e armazenado;
- variáveis advindas das diversas composições e moldagem entre diferentes traços de concreto, incluindo o tipo de cimento, agregados, tipo e teor de adições e relação  $a/mc$ .

O  $K_c$  corresponde, portanto, à aceleração da frente de carbonatação no interior do concreto e traz embutido em seu valor características físicas e químicas do material bem como do ambiente que cerca o concreto (PHAM, 2013). Blanco *et al.* (2012) e Silva *et al.* (2013), destacam que o coeficiente de carbonatação é um parâmetro que leva em conta todos os fatores que afetam o fenômeno da carbonatação, sejam eles ambientais ou intrínsecos. Afirmam ainda que, sob as mesmas condições ambientais, incluindo a  $[\text{CO}_2]$ , o  $K_c$  é um indicador relativo da resistência do concreto à carbonatação e o parâmetro mais direto e confiável para a caracterização da influência dos fatores intrínsecos do concreto no processo de carbonatação.

A Figura 4.2.1.3 apresenta os ajustes lineares dos pontos que representam as profundidades carbonatadas em cada idade para os traços estudados.

A Figura 4.2.1.3 apresenta a comparação visual onde a inclinação da reta de ajuste representa a “aceleração” do processo. Deste modo, quanto maior for a inclinação da reta, maior a intensidade da carbonatação.

Figura 4.2.1.3 – Ajuste linear da dispersão dos pontos de carbonatação acelerada para os traços sob AC.



Fonte: Autor.

O Quadro 4.2.1.2 apresenta os valores de  $K_c$  para os traços estudados e do coeficiente de correlação dos ajustes lineares ( $R^2$ ), bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação dos valores de profundidade carbonatada lidos no processo acelerado.

Quadro 4.2.1.2 – Coeficiente de carbonatação e correlação do ajuste para os traços estudados sob carbonatação acelerada.

	$K_c$ (mm/ $\sqrt{\text{tempo}}$ )	$R^2$	Desvio Padrão (mm/ $\sqrt{\text{tempo}}$ )	Coefficiente de Variação
<b>REF AC</b>	0,1645	0,71	0,079	0,48
<b>CV AC</b>	2,5559	0,83	1,157	0,45
<b>CCA AC</b>	1,7397	0,86	0,650	0,37
<b>CV+CCA AC</b>	1,2743	0,90	0,368	0,29

Fonte: Autor.

O Quadro 4.2.1.2 permite observar que a variação do  $K_c$  tem dispersão diminuída (coeficiente de variação) e  $R^2$  aumentado, à medida que o teor de cimento diminui na mistura devido à adição de pozolanas.

A carbonatação do concreto tende à estabilização, logo, a curva que representa o ajuste da dispersão de pontos das profundidades carbonatadas tem um

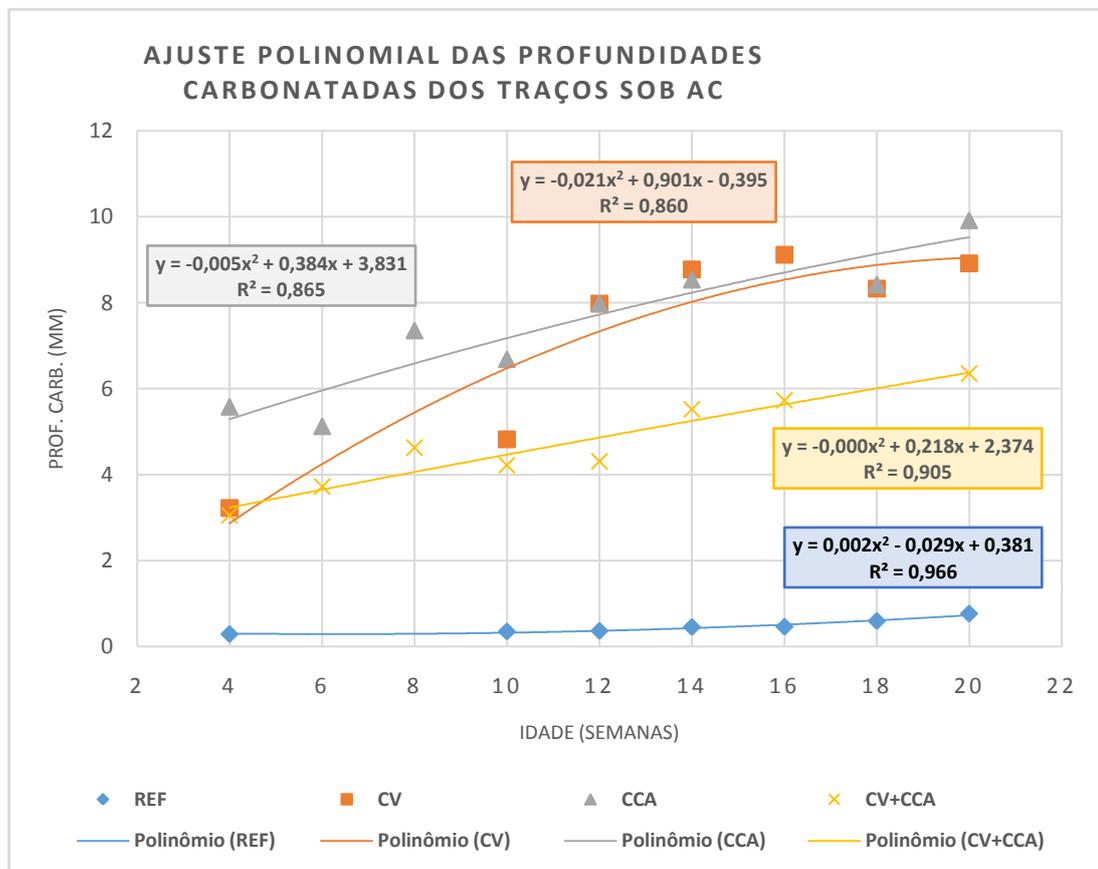
comportamento assintótico (WESCHE, 1991). Para estudar esta tendência, a Figura 4.2.1.4 representa o ajuste polinomial de segundo grau das profundidades carbonatadas *versus* tempo de modo que se possa observar a tendência do traçado das parábolas obtidas. As equações deste ajuste têm a forma:

$$f(x) = ax^2 + bx + c \quad (4.2.1.2)$$

onde o valor de *a* indica a curvatura da parábola e o seu sinal mostra se a parábola é crescente ou decrescente.

Escolheu-se um ajuste polinomial de segundo grau por representar uma curva (parábola), de modo que se possa ter uma ideia do comportamento assintótico, se e quando houver, e porque este ajuste será fundamental para a metodologia de cálculo para a previsão da profundidade carbonatada que será apresentado mais adiante.

Figura 4.2.1.4 – Ajuste polinomial de segundo grau dos dados de carbonatação acelerada para os traços em estudo.



Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Carbonatação natural

Para a carbonatação natural foram consideradas as leituras de profundidade carbonatadas nos concretos moldados por Vagheti (1999) e colhidos por Isaia (2001 [b]), aos 4 anos de idade do material; por Tasca (2012), aos 14 anos de idade do concreto e pelo Autor (2019), aos vinte anos. As profundidades carbonatadas são apresentadas no Quadro 4.2.2.1 a seguir.

Quadro 4.2.2.1 – Profundidades de carbonatação natural dos concretos estudados.

	Carbonatação natural		
	Prof. Carb. (mm) por idade (anos)		
Traço	4 Anos	14 Anos	20 anos
REF	0,15	0,25	0,38*
CV	2,94	6,40	7,89
CCA	1,45	4,10	9,05
CV+CCA	3,36	7,92	9,68

\* Valor estimado por inferência estatística, visto que não existiam mais cp dos traços de referência originais.

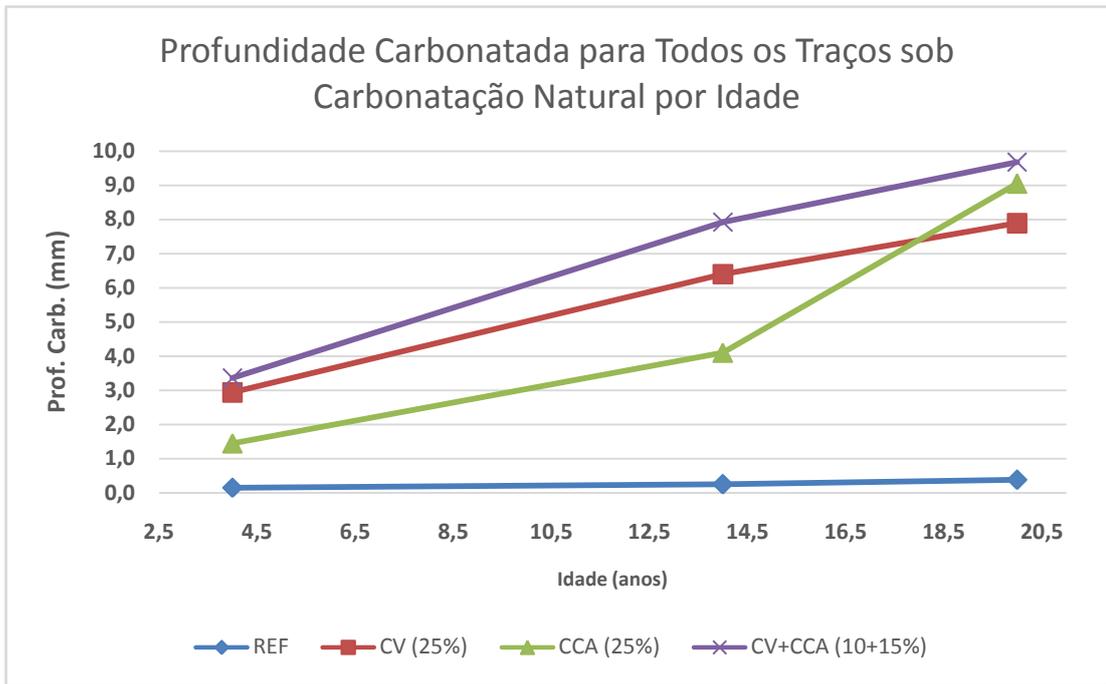
Fonte: Autor.

Tendo em vista a inexistência de cp do traço REF para a medição da profundidade carbonatada, utilizou-se uma rotina de previsão linear que prevê um valor futuro ao longo de uma tendência linear a partir dos valores existentes nas idades de 6 meses, 1, 2, 4 e 14 anos, cujas leituras foram publicadas em estudos já citados.

A Figura 4.2.2.1, a seguir, apresenta os valores de profundidade carbonatada nas idades de 4, 14 e 20 anos para os traços estudados.

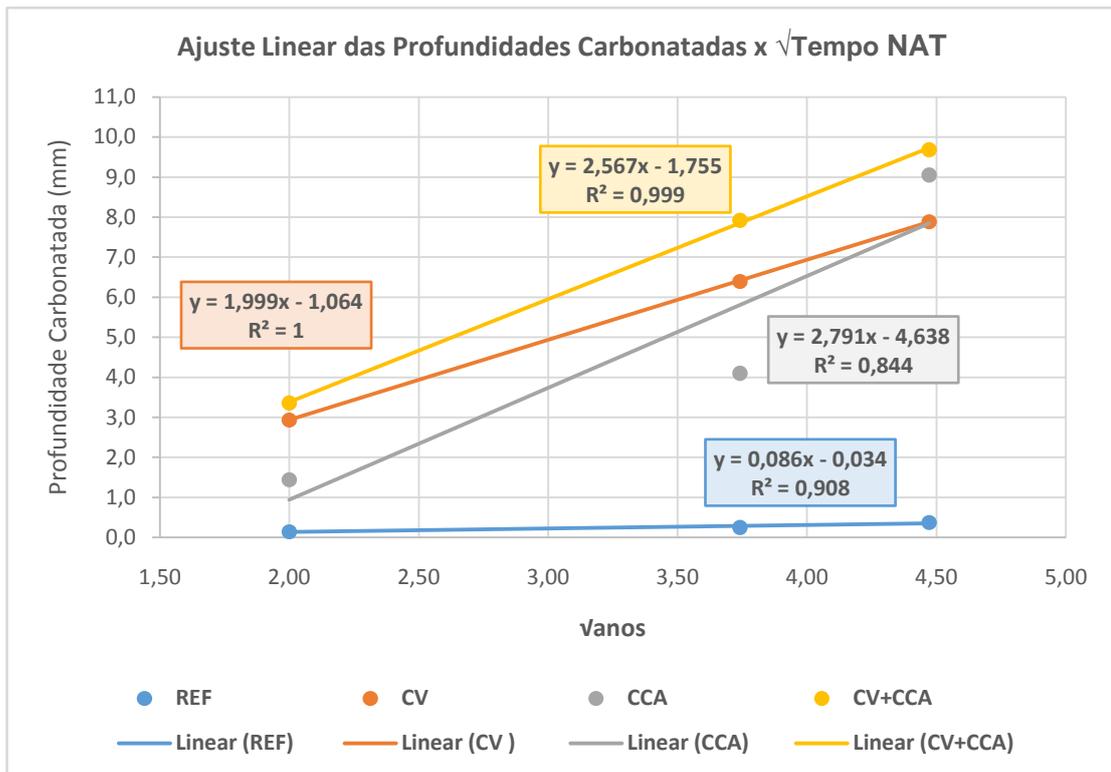
A Figura 4.2.2.2 apresenta o ajuste linear da dispersão dos pontos de carbonatação natural para os traços em estudo.

Figura 4.2.2.1 – Profundidades carbonatadas aos 4, 14 e 20 anos.



Fonte: Autor.

Figura 4.2.2.2 – Ajuste linear da dispersão dos pontos de carbonatação natural para os traços em estudo.



Fonte: Autor.

O Quadro 4.2.2.2 apresenta os valores do coeficiente de carbonatação dos traços sob carbonatação natural, bem como o coeficiente de correlação do ajuste linear, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos dados de profundidade carbonatada para cada traço.

Quadro 4.2.2.2 – Coeficiente de carbonatação, coeficiente de correlação, desvio padrão e coeficiente de variação dos traços sob NAT.

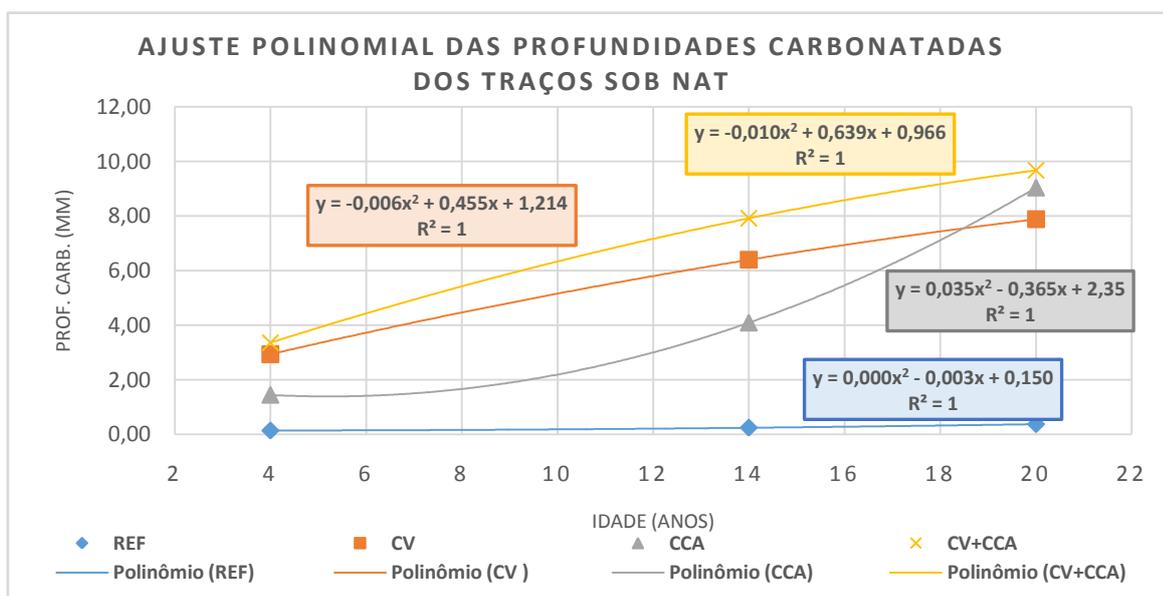
	<b>Kc (mm/<math>\sqrt{t}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Desvio Padrão(mm/<math>\sqrt{t}</math>)</b>	<b>Coeficiente de Variação</b>
<b>REF</b>	0,0866	0,91	0,049	0,569
<b>CV</b>	1,9995	1,00	0,022	0,011
<b>CCA</b>	2,7917	0,84	2,149	0,770
<b>CV+CCA</b>	2,5677	1,00	0,085	0,033

Fonte: Autor.

Observou-se no Quadro 4.2.2.2 que, embora o traço binário com CCA tenha apresentado coeficiente de variação maior e R<sup>2</sup> menor do que REF, os demais traços com pozolanas sob NAT também apresentaram dispersões menores do que REF, a exemplo do que foi verificado nos traços sob AC (Quadro 4.2.1.2).

A Figura 4.2.2.3 apresenta o ajuste polinomial de segundo grau das profundidades lidas *versus* tempo (anos) nos traços sob carbonatação natural.

Figura 4.2.2.3 – Ajuste polinomial de segundo grau dos dados de carbonatação natural para os traços em estudo.



Fonte: Autor.

### 4.2.3 Análise e discussão dos resultados de Carbonatação AC e NAT

O fato de os traços com CV e CCA apresentarem carbonatação muito mais acentuada do que REF, conforme se constata nos Quadros 4.2.1.1 e 4.2.2.1, era esperado e, de acordo com a bibliografia sobre o assunto, visto que os concretos com pozolanas contém menos CH e, conseqüentemente, carbonatam mais rápido e com maior intensidade do que aqueles sem adições (ŠAVIJA e LUKOVIĆ, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2018, entre outros). Quanto maior for o nível de substituição de cimento por pozolana, maior será a profundidade carbonatada do concreto, tendo em vista que a substituição do CP leva a um menor teor de CH formado e este composto funciona como um agente de amortecimento durante a carbonatação. Assim, a redução de CH acarreta em uma carbonatação mais intensa. Phung *et al.* (2015) destacam que a carbonatação do C-S-H é significativamente maior em pastas contendo um baixo volume inicial de portlandita. Assim, o mecanismo de carbonatação do concreto, com ou sem adições minerais, depende principalmente da quantidade de portlandita disponível na pasta antes de o processo iniciar (PRABAKAR *et al.*, 2016).

Sabe-se que a difusibilidade de dióxido de carbono no concreto depende da umidade presente na rede de poros e da hidratação do concreto. Pode-se inferir que a difusibilidade do CO<sub>2</sub> no concreto depende fortemente do grau de hidratação do cimento e também da utilização ou não de pozolanas no traço, pois quanto maior for o teor de CH na pasta, mais lento será o avanço da frente carbonatada e, do mesmo modo, à medida que os carbonatos se formam (primários e secundários), os poros são colmatados, dificultando a difusão de mais dióxido de carbono na rede de poros. Para Han *et al.* (2015), a reação de carbonatação acarreta em uma perda de difusibilidade do dióxido de carbono através do material. Hussein *et al.* (2017) afirmam que o ingresso de dióxido de carbono no concreto não ocorre em uma taxa constante por causa da heterogeneidade da rede de poros do material e também pelo fato de que, uma vez que o concreto esteja mais densificado na zona carbonatada, a difusão do gás se torna mais difícil.

Em estudo realizado com a utilização de CCA em substituição a parte do cimento em teores de 20% e a/mc de 0,42 sob carbonatação natural e acelerada com [CO<sub>2</sub>] de 3%, Hentges *et al.* (2016) concluíram que a CCA tende a aumentar a carbonatação por causar uma diminuição do diâmetro dos poros do concreto,

provocando, assim, um efeito de capilaridade. Os resultados ora apresentados mostram que as misturas binária e ternária com CCA sob carbonatação natural foram as que apresentaram as maiores profundidades carbonatadas (9,05 e 9,68 mm, respectivamente) e os maiores  $K_c$  (2,7917 e 2,5677 mm/ $\sqrt{\text{ano}}$ , respectivamente). No ensaio acelerado, o traço binário com CCA foi o que teve a maior profundidade carbonatada, 9,92 mm, e o segundo maior  $K_c$ , 1,7397 mm/ $\sqrt{\text{semana}}$ . Sabe-se que a superfície específica da CCA é maior do que a da CV, ou seja, as partículas são menores, o que garante, além de maior reatividade, o tamponamento de poros pelo efeito filler. Assim, os resultados de profundidade carbonatada e  $K_c$  para os traços com CCA podem ter sido influenciados pelo efeito de capilaridade citado. De fato, os dados de porosimetria, a serem apresentados em item adiante, mostram que na rede de poros dos traços binário e ternário com CCA, tanto AC quanto NAT, há uma predominância de microporos ( $\phi < 10$  nm) e de mesoporos ( $10 < \phi < 50$  nm), sendo que estes últimos são responsáveis pelo fenômeno de capilaridade (BALAPOUR *et al.*, 2018). Esta predominância caracteriza uma rede de poros mais refinada do que a observada nos traços REF e CV, tanto AC quanto NAT. Mas, embora o refinamento observado da porosidade possa, eventualmente, ter induzido à uma maior capilaridade na pasta, a redistribuição dos diâmetros dos poros no sentido de uma pasta com microestrutura mais densa é algo desejável do ponto de vista técnico. Note-se que, à medida que ocorre uma densificação e refinamento dos poros da pasta, pressupõe-se também uma correspondente redução da interconectividade dos poros, um aumento da tortuosidade da rede de poros e uma melhora na zona de transição pasta/agregado.

Observa-se que os resultados do presente trabalho corroboram a afirmação de Shah e Bishnoi (2018) de que traços com teores similares de substituição do clínquer, mas com diferentes tipos de adições, mostram diferenças consideráveis na resistência à carbonatação: considerando os traços binários, em 20 semanas, as misturas sob carbonatação acelerada CV AC e CCA AC obtiveram profundidades carbonatadas com uma diferença de 10,08% e, no valor de  $K_c$ , diferença de 47%; e entre os traços binários sob processo natural, a diferença entre as profundidades carbonatadas em 20 anos foi de 12,82% e de 28,38% nos coeficientes de carbonatação. Deve-se ressaltar que o parâmetro que define a *resistência à carbonatação* do material é o  $K_c$ , que, em sua determinação, leva em consideração

não só a profundidade final carbonatada, mas o *histórico de carbonatação* ao longo do tempo.

Da mesma forma que a profundidade carbonatada, os coeficientes de carbonatação  $K_c$  apresentados nos Quadros 4.2.1.1 e 4.2.2.1 mostram-se maiores para os traços com pozolanas: em relação à REF, a diferença é de mais de quinze vezes para os traços com CV que apresentaram o maior valor de  $K_c$  sob carbonatação acelerada. Dentre os traços submetidos à carbonatação natural, a diferença de valores de  $K_c$  de REF para CCA, o menor e o maior coeficiente, respectivamente, foi de mais de 32 vezes. Os demais traços com pozolanas nas duas modalidades de ensaio também apresentaram  $K_c$  muito maior do que seu respectivo traço REF. Visto que este coeficiente representa a “*velocidade*” do processo de carbonatação, ratifica-se que os traços com CV e CCA carbonatam mais rápido do que REF, conforme já discutido.

Em classificação dos concretos a partir do valor de  $K_c$ , Sanjuán e Olmo (2001) e Torres *et al.* (2017) afirmam que concretos com  $K_c$  abaixo de 3,0 mm/ $\sqrt{\text{ano}}$  podem ser ditos de *alta qualidade*. Supondo que, conforme está se tentando demonstrar na presente pesquisa, um ano sob NAT equivale à uma semana sob AC, e considerando-se a classificação citada, todos os concretos que foram objeto desta pesquisa, com ou sem adições, tanto sob AC quanto NAT, podem ser considerados de alta qualidade, visto que todos os coeficientes de carbonatação obtidos após 20 semanas/anos ficaram abaixo do limite citado pelos autores. De fato, o maior  $K_c$  obtido no presente estudo foi de 2,79 mm/ $\sqrt{\text{ano}}$  para o traço CCA NAT. Em pesquisa com concretos sob carbonatação natural em 18 anos de exposição, com e sem pozolanas, Galan *et al.* (2010) relatam que a maioria dos espécimes estudados apresentou valor de  $K_c$  inferior a 3,0 mm/ $\sqrt{\text{ano}}$ , coerentes, portanto, com os valores aqui apresentados para os concretos sob NAT em 20 anos de exposição.

Sabe-se que o dióxido de carbono reage de forma simultânea tanto com o hidróxido de cálcio quanto com os hidrossilicatos (TAYLOR, 1997). Park (2008) concluiu que, do total de  $\text{CO}_2$  que penetra no concreto, metade reage com o CH, e, a outra metade, com o C-S-H. Porém, a velocidade das reações é diferente. Segundo Castellote *et al.* (2008), as fases de etringita e de C-S-H gel são consumidas mais rapidamente do que o CH. No entanto, deve-se ressaltar que a pesquisa citada refere-se à carbonatação acelerada com concentração de  $\text{CO}_2$  de 100%. Em publicação posterior, Castellote *et al.* (2009), em estudo sobre carbonatação com

concentrações de  $\text{CO}_2$  de 0,03% a 100%, destacam que o processo é bastante diferente de acordo com a  $[\text{CO}_2]$ . Já Šavija e Lukovic (2016) ponderam que, embora o CH inicialmente reaja mais rápido com o  $\text{CO}_2$ , este processo diminui de intensidade e é sobrepujado pela velocidade de reação do C-S-H. Segundo os autores, isto ocorre porque os cristais de CH são recobertos por carbonato de cálcio, tornando a reação da portlandita com o dióxido de carbono mais difícil. Os mesmos autores afirmam, porém, que a formação de uma camada de carbonatos também ocorre sobre o C-S-H, retardando da mesma forma este processo, a exemplo do que ocorre com o CH.

Se os resultados do experimento de Castellote *et al.* (2008) puderem ser extrapolados para qualquer teor de  $\text{CO}_2$  em ensaios acelerados ou para a carbonatação natural, pode-se concluir que, considerando-se que partes iguais de  $\text{CO}_2$  reagem com o C-S-H e com o CH e se a decomposição do CH é mais lenta, então é esta última reação que vai determinar a velocidade do processo de carbonatação do concreto. Além disso, segundo Muntean *et al.* (2005), não se sabe se o C-S-H está sempre acessível para a reação com o dióxido de carbono. Então, havendo menor volume de CH na pasta hidratada de concretos com pozolanas, a carbonatação será mais rápida nestas misturas, que apresentarão, conseqüentemente, um valor de  $K_c$  maior do que REF, conforme resultados apresentados anteriormente.

No entanto, dificilmente resultados obtidos sob uma concentração tão alta de dióxido de carbono poderão ser aplicados, em teoria, a ensaios naturais ou acelerados sob concentrações de  $\text{CO}_2$  iguais ou menores do que 5%. Assim, é difícil determinar qual processo rege a velocidade da reação de carbonatação em condições naturais ( $[\text{CO}_2] = 0,03\%$ ) e acelerado ( $[\text{CO}_2] = 3,0\%$ , por exemplo). Se, segundo Šavija e Lukovic (2016) a reação do  $\text{CO}_2$  com o CH ocorre instantaneamente, pode-se inferir que, em um primeiro momento, seja esta reação que define a velocidade do processo de carbonatação. Em um segundo momento, à medida que o CH é consumido ou torna-se inacessível ao  $\text{CO}_2$ , a carbonatação do C-S-H determina a velocidade da reação de carbonatação do concreto em termos de cinética das reações. Pode-se afirmar, então, que têm-se dois tempos de reação distintos no processo de carbonatação, ambos decrescentes no que diz respeito à cinética das reações.

Ao considerar-se a colmatação dos poros pelos carbonatos formados pela carbonatação e a cinética das reações discutida no parágrafo anterior, percebe-se que, tanto física quanto quimicamente, a carbonatação é um processo que tende a desacelerar com o tempo.

Nos gráficos *profundidade carbonatada x tempo* (Figuras 4.2.1.3 para AC e 4.2.2.3 para NAT), observa-se que os traços REF AC e NAT e CCA NAT apresentam uma aceleração do processo de carbonatação crescente. Embora o valor da profundidade carbonatada de REF NAT aos 20 anos tenha sido obtida a partir de inferência estatística, percebe-se que este valor está coerente com aquele observado por seu par, REF AC, em 20 semanas de carbonatação. Já os traços CV AC e NAT, CV+CCA AC e NAT e CCA AC apresentam inflexão decrescente da curvados gráficos, sendo que CV NAT, CCA AC e CV+CCA AC, embora tenham tendência crescente, este se mostra quase linear. Conforme já comentado, a tendência assintótica ao longo do tempo, tendendo a uma profundidade limite, apresentada pelos últimos traços citados, foi relatado por Wesche (1991) e mostra que o fenômeno diminui de intensidade. Percebe-se, então, um “amortecimento” da carbonatação nos traços com pozolana e pode ser comprovada pelo estudo do Kc ao longo do tempo. Este comportamento se deve à capacidade de amortecimento da carbonatação proporcionado pelo CH do concreto, bem como pela colmatação dos poros e redução da porosidade aberta com o aumento da profundidade. No entanto, esta tendência não foi observada nos traços REF AC e NAT e CCA NAT, cujas curvas de *profundidade carbonatada x tempo* são ascendentes (Figuras 4.2.1.4 e 4.2.2.3), demonstrando que o fenômeno *ainda ocorre de modo intenso* nas idades estudadas.

A tendência decrescente da aceleração da carbonatação nos traços binários com CV encontra consonância na pesquisa de Lu *et al.* (2018) que ao estudar misturas com esta adição, relatou que, embora a profundidade carbonatada aumente com o tempo, a taxa de crescimento desta faixa diminui gradualmente, devido à densificação do concreto e diminuição no teor de produtos carbonatáveis.

Para compreender estes comportamentos é necessário analisar, juntamente com as curvas de ajuste polinomial, dados de porosimetria e termogravimetria, que serão apresentados e discutidos em item específico adiante. Os dados de TG mostram que na CS do traço REF AC ainda há hidróxido de cálcio disponível para a carbonatação e conseqüente amortização do fenômeno. No entanto, o período de

carbonatação, tanto natural como acelerada, ainda não atingiu um limite de inflexão que indique o amortecimento. Isso não significa que, em um período maior de exposição, acelerada ou natural, o comportamento não venha a tornar-se assintótico a uma profundidade limite. Os traços binários com CV, cujo ajuste polinomial mostrou inflexão decrescente da curva de *carbonatação x tempo*, são os que contêm maior teor de carbonato de cálcio na CS dentre os traços estudados. Visto que o volume molar do carbonato de cálcio é maior do que o dos produtos carbonatáveis do concreto (WU e YE, 2017), pode-se supor que a colmatação dos poros proporcionada pelo  $\text{CaCO}_3$  dificulte o acesso de  $\text{CO}_2$  ao interior do concreto, diminuindo a intensidade do processo. Dados sobre o teor de CH obtidos nos ensaios de TG mostram também que os traços CV AC e CV NAT são os que apresentam maior teor de CH em CN dentre os traços com pozolanas. Assim, pode-se supor que antes de carbonatar totalmente, a CS dos traços binários com CV também apresentava tais teores de hidróxido de cálcio, amortecendo o processo de carbonatação ao longo do tempo.

A inflexão decrescente da curva de carbonatação dos traços CCA AC pode ser explicado pela baixa porosidade deste concreto, embora, conforme já comentado, a predominância de mesoporos nesta pasta possa causar o efeito de capilaridade. Dados de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram que este traço apresentou baixo volume total de Hg intrudido. Alie-se a isto a colmatação dos poros causada pela carbonatação e tem-se uma rede de poros pouco permeável ao dióxido de carbono, diminuindo a aceleração do processo. Os traços ternários, de forma análoga aos binários com CV, também apresentaram teores altos de carbonato de cálcio na CS quando comparados a REF AC e CCA AC e NAT. Da mesma forma, os traços ternários apresentaram teores um pouco menores de CH na CN, sendo que a CS de CV+CCA AC ainda acusou presença de hidróxido de cálcio.

A quase linearidade do avanço da frente carbonatada de CCA AC e CV+CCA AC pode sugerir que os traços com CCA praticamente não apresentam o amortecimento do processo proporcionado pelo CH e que a colmatação dos poros por carbonatos ainda não dificulta a difusão de dióxido de carbono a ponto de provocar uma inflexão forte na curva de ajuste polinomial de segundo grau.

Outro fator que pode influenciar o comportamento crescente ou decrescente da aceleração do avanço da carbonatação é dado por Peter *et al.* (2008), quando afirmam que todos os produtos da hidratação do cimento e algumas fases não

hidratadas competem pelo dióxido de carbono que penetra no concreto. Segundo os autores, esta competição desacelera a carbonatação do CH na medida em que há menos  $\text{CO}_2$  disponível para a carbonatação deste composto. Este efeito causa a redução da velocidade de propagação da frente carbonatada como um todo e, conseqüentemente, diminuição dos valores de  $K_c$ . Então, pode-se supor que, dependendo do grau de hidratação do cimento ou da influência de adições minerais, a frente de carbonatação pode ter um avanço mais rápido ou mais lento. Esta característica é fundamental na comparação entre os métodos AC e NAT, que será feita em item específico, visto que, nesta pesquisa, os concretos submetidos ao processo natural têm vinte anos de idade a mais do que aqueles submetidos ao processo em câmara climatizada.

Resumindo as discussões realizadas com base nos resultados expostos, são apresentadas as evidências mais importantes. A redução da velocidade da frente carbonatada se deve aos seguintes fatores listados a seguir, que, isoladamente ou em conjunto, amortecem o processo de carbonatação. Os fatores podem ser considerados de acordo com sua natureza físico/química.

Efeitos químicos:

- a) Consumo do CH das camadas mais próximas da superfície do concreto;
- b) Consumo dos silicatos das camadas mais próximas da superfície do concreto.

Efeitos físicos:

- a) Densificação natural da rede de poros da superfície para o interior do concreto devido ao “efeito parede” entre forma/concreto (YUASA, 1999; SILVEIRA, 2004);
- b) Colmatação dos poros pelo efeito filler das pozolanas não hidratadas, quando houver estas adições na mistura (ISAIA *et al.*, 2001), aliado ao refinamento da microestrutura devido às reações de hidratação, pozolânica e de carbonatação.

Efeitos físico/químicos:

- a) Bloqueio da rede de poros das porções de concreto carbonatadas pela deposição de carbonatos derivados da carbonatação, resultando em diminuição da difusão de  $\text{CO}_2$  através do concreto;

- b) Densificação da microestrutura do concreto devido à hidratação do cimento ao longo da vida útil do concreto;
- c) Nos traços com CV e CCA, densificação da microestrutura do concreto devido ao efeito pozolânico em longo prazo;
- d) Aumento da tortuosidade da rede de poros por efeito da hidratação do cimento e, em misturas com CV e CCA, do efeito pozolânico.

#### 4.3 POROSIMETRIA

O progresso da reação de carbonatação, causa mudanças microestruturais na pasta de cimento hidratado, que podem ser evidenciadas por vários parâmetros como variações na porosidade, superfície específica e distribuição dos diâmetros dos poros.

Embora a resistência à compressão, a permeabilidade a gases e a carbonatação estejam relacionadas à estrutura dos poros da pasta de cimento, Hui-sheng *et al.* (2009) ponderam que estes parâmetros dependem em grande parte de diferentes características da rede de poros. A porosidade da matriz do concreto controla principalmente a resistência à compressão, no entanto, a permeabilidade a gases e a carbonatação estão mais relacionadas com parâmetros como o diâmetro crítico, diâmetro médio e tortuosidade da rede de poros.

Mindess e Young (1981) classificaram os poros do concreto de acordo com o diâmetro ( $\phi$ ) dos mesmos e sua influência na microestrutura da pasta, conforme o que segue:

- poros de gel ou microporos:  $\phi < 10$  nm;
- mesoporos:  $10 \text{ nm} < \phi < 50$  nm;
- macroporos:  $\phi > 50$  nm.

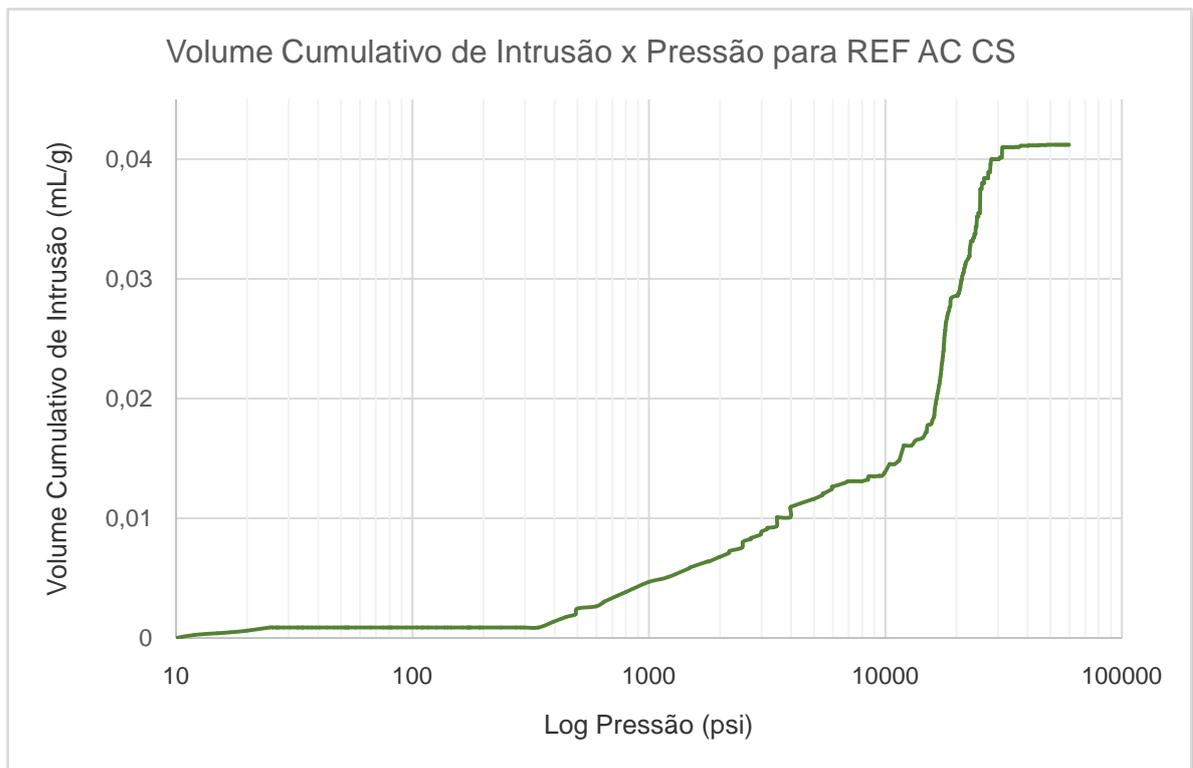
Esta classificação foi utilizada na análise de porosimetria desta pesquisa, tendo em vista que o equipamento no qual foram obtidos os dados, fornece a distribuição dos poros até o limite de 3,6 nm, para a pressão máxima do aparelho de 60.000 psi. A classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) considera como limite inferior dos mesoporosos maiores do que 2 nm e, abaixo desta dimensão, os microporos. Em consequência, por não existirem leituras de dados de poros menores do que 3,6 nm, não seria possível realizar análise e discussão de microporos se se utilizasse a classificação da IUPAC.

A exemplo das análises dos experimentos anteriores, estudou-se a porosimetria nas camadas CS e CN, com respeito à porosidade total, distribuição de diâmetro dos poros e o diâmetro crítico dos poros.

Os dados aqui apresentados foram obtidos em ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Para Chen e Wu (2013), as medidas obtidas por meio de PIM servem como índices comparativos para a conectividade e o volume do sistema de poros em pastas de cimento hidratado.

A Figura 4.3.1 a seguir apresenta como exemplo a curva de intrusão de Hg x pressão para o traço REF AC CS fornecida pelo ensaio de PIM.

Figura 4.3.1 – Volume cumulativo de Hg intrudido x pressão para REF AC CS.



Fonte: Autor.

Os Quadros 4.3.1 e 4.3.2 apresentam, os dados de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) obtidos dos concretos sob carbonatação acelerada e natural.

Quadro 4.3.1 – Dados de Porosimetria por intrusão de mercúrio para os concretos submetidos à carbonatação acelerada.

Traço/Camada	Concretos sob Carbonatação Acelerada				
	$\varphi_{\text{Crit}}$ (nm)	Distribuição dos $\varphi$ dos poros (%)			Vol. total de Hg Intr. (mL/g)
		$\varphi < 10$ nm	$10 < \varphi < 50$ nm	$\varphi > 50$ nm	
REF CS	508,60	36,16	39,32	24,52	0,0412
REF CN	125,50	16,36	14,64	69,00	0,0440
CV CS	104,49	36,49	47,07	16,44	0,0581
CV CN	314,95	20,30	19,55	60,15	0,0744
CCA CS	49,02	22,54	70,83	6,63	0,0380
CCA CN	60,74	45,88	49,01	5,11	0,0691
CV+CCA CS	69,30	17,35	61,54	21,11	0,0611
CV+CCA CN	130,63	3,47	44,44	52,09	0,0346

Fonte: Autor.

Quadro 4.3.2– Dados de Porosimetria por intrusão de mercúrio para os concretos submetidos à carbonatação natural.

Traço/Camada	Concretos sob Carbonatação Natural				
	$\varphi_{\text{Crit}}$ (nm)	Distribuição dos $\varphi$ dos poros (%)			Vol. total de Hg Intr. (mL/g)
		$\varphi < 10$ nm	$10 < \varphi < 50$ nm	$\varphi > 50$ nm	
REF CS	*	*	*	*	*
REF CN	*	*	*	*	*
CV CS	85,10	25,90	53,29	20,81	0,0471
CV CN	672,40	25,75	10,60	63,65	0,0532
CCA CS	164,24	46,26	41,17	12,57	0,0409
CCA CN	823,14	32,09	67,40	0,51	0,0508
CV+CCA CS	69,34	24,02	63,89	12,09	0,0612
CV+CCA CN	601,40	21,95	10,36	67,70	0,0574

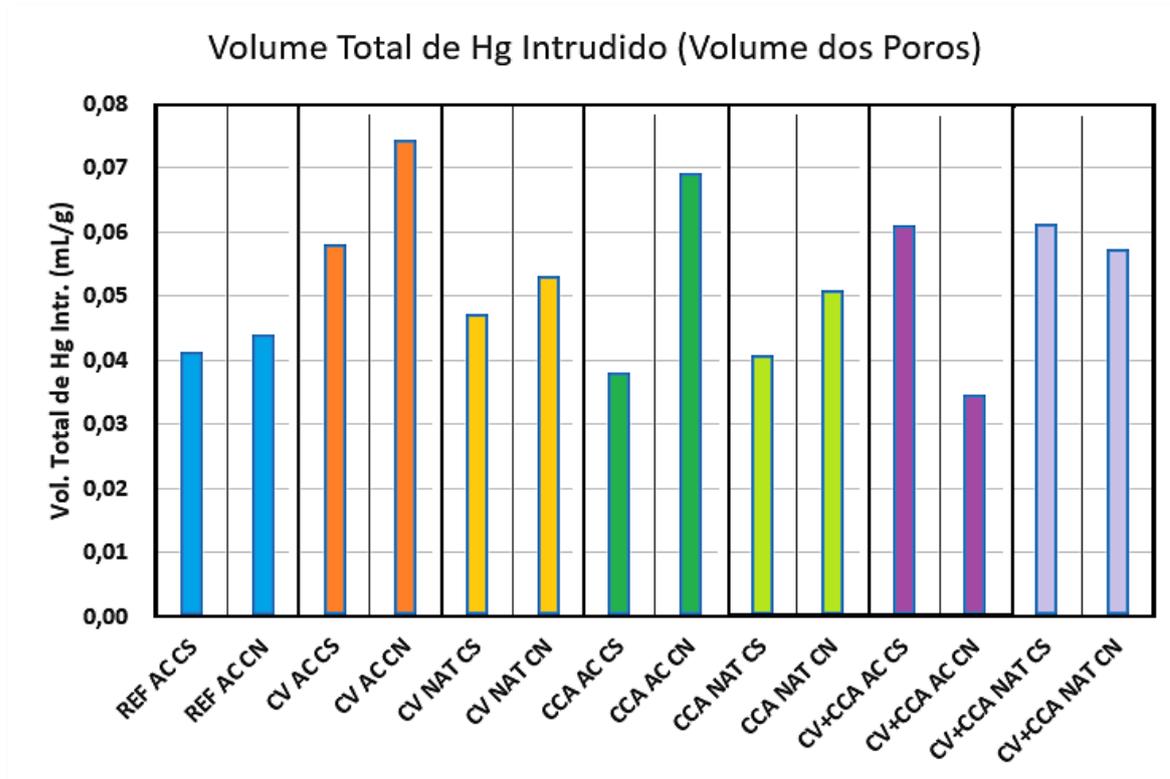
\* Não existiam mais cp dos traços de referência originais.

Fonte: Autor.

#### 4.3.1 Volume total de poros (volume total de Hg intrudido)

A Figura 4.3.1.1 apresenta os dados de volume total de mercúrio intrudido nos ensaios de PIM.

Figura 4.3.1.1 – Volume total de Hg intrudido nos traços estudados.



Fonte: Autor.

O volume de poros do concreto, dado pelo volume total de Hg intrudido, apresentado pelo traço CV NAT em ambas as camadas é menor do que aquele observado em CS e CN no traço CV AC, 23,35% e 39,85%, respectivamente. Na CS o volume de poros sofre influência da carbonatação, e a modalidade do ensaio, acelerado ou natural, pode gerar diferenças nos valores medidos. Observando a diferença no volume de poros de CS para CN em cada traço binário com CV e supondo que o volume inicial de poros de CS antes da carbonatação era semelhante ao verificado na camada não carbonatada, percebe-se que o fenômeno reduziu mais o volume de poros de AC (21,91%) do que NAT (11,47%), o que leva a crer que o processo acelerado é mais intenso na redução da porosidade do concreto. Na CN, a diferença no volume de poros entre AC e NAT pode ser explicada pela idade dos concretos. A hidratação do cimento ocorre ao longo do tempo e a porosidade tende a decrescer com o aumento do período de hidratação (CHEN e WU, 2013; YU e YE, 2013).

Nos traços binários com CCA, o traço AC apresentou volume total de poros levemente inferior à NAT (variação de 7,09%), comportamento que se inverteu na CN, onde o menor volume de poros foi do traço NAT (36,02%). Para este traço, o menor volume de poros na CN de NAT também pode ser explicado pela diferença na idade dos concretos. A pequena diferença no volume total de poros na CS sugere, que o processo acelerado teve influência mais intensa na diminuição da porosidade da camada superficial do concreto, pois, partindo-se do pressuposto de que a porosidade inicial de CS antes da carbonatação era equivalente à de CN, houve, durante o processo de aceleração, uma redução mais intensa do volume de poros na porção carbonatada do concreto CCA AC do que em CCA NAT.

O volume total de Hg intrudido mostrou-se menor nas CS e maior nas CN da maioria dos traços, com exceção das misturas ternárias CV+CCA AC que mostrou diminuição de 23,41% de CS para CN e na CV+CCA NAT pequena variação de CS para CN, com 6,62%.

Com exceção dos traços ternários, os demais apresentaram volume total de poros menor em CS do que em CN, independente da modalidade de ensaio de carbonatação. Tal comportamento é conhecido e discutido na bibliografia (SILVA *et al.*, 2002; TORRES *et al.*, 2017, entre outros). Castellote *et al.* (2008) afirmam que embora as pesquisas mostrem que a porosidade diminui em pastas de cimento sem adições, devido à produção de carbonatos, não há quantificação para este decréscimo e não se conhecem os parâmetros que regem este efeito.

O comportamento dos traços ternários AC e NAT, contrário aos demais, apresentando maior volume de poros em CS pode ter origem no efeito sinérgico proporcionado pela mistura de CV e CCA. Dentre os potenciais efeitos sinérgicos em traços ternários, De Schutter (2016) cita o efeito de diluição, em que finas partículas inertes podem diluir o sistema e promover um aumento localizado na porosidade, mesmo que, como um todo, a porosidade total do material diminua pelo efeito filler. Assim, o efeito de diluição pode tanto contribuir com leve aumento na porosidade total da pasta, quanto influenciar na conectividade dos poros, abrindo novos caminhos para a difusão do dióxido de carbono.

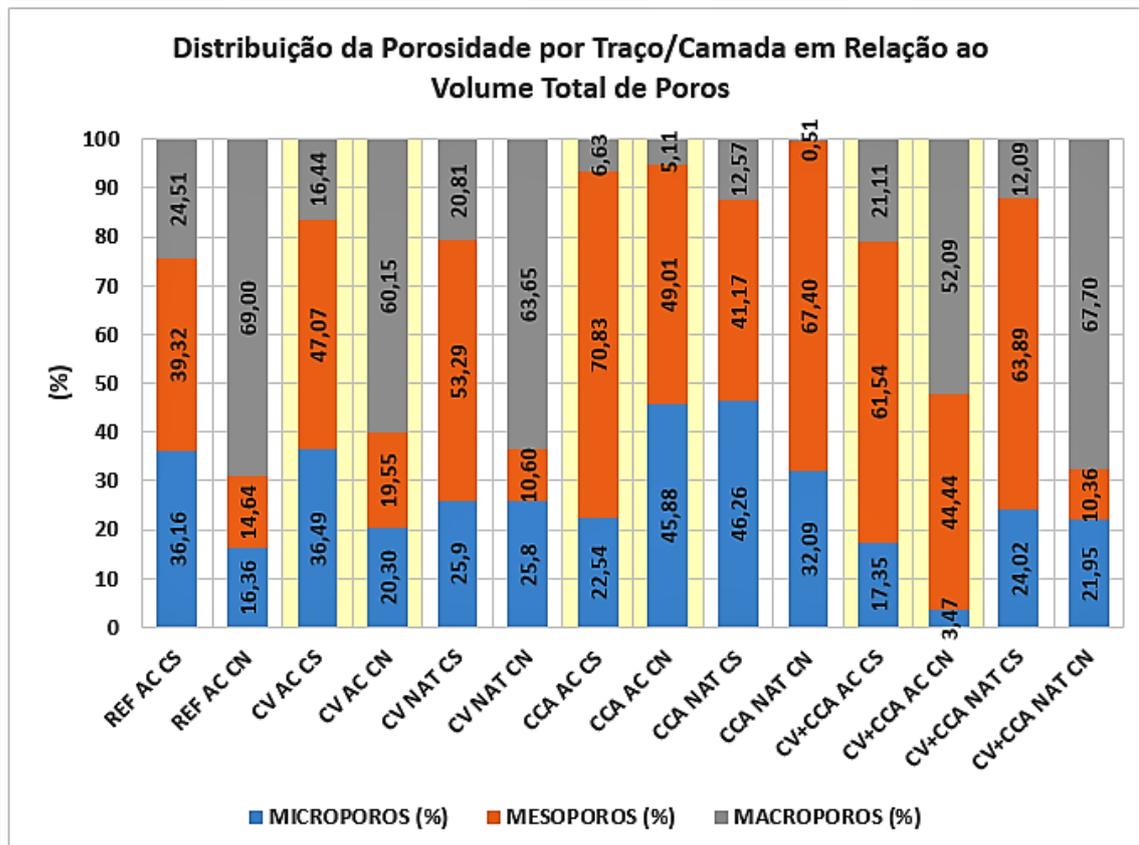
Aliada ao efeito sinérgico, outra possibilidade para explicar a maior porosidade na CS destes traços é que, segundo Wu e Ye (2017) e Shah e Bishnoi (2018), a carbonatação do C-S-H pode acarretar em um aumento da porosidade na camada carbonatada, devido à decalcificação/polimerização do C-S-H e formação

de sílica gel na carbonatação. Se pastas com pozolanas possuem menos CH, é razoável supor que mais C-S-H carbonata, o que leva a uma CS mais porosa do que CN.

#### 4.3.2 Distribuição da Porosidade em Microporos, Mesoporos e Macroporos

Na Figura 4.3.2.1 são apresentados os teores de microporos, mesoporos e macroporos em CS e CN dos concretos estudados.

Figura 4.3.2.1 – Teor de microporos, mesoporos e macroporos nos concretos estudados.



Fonte: Autor.

Na Figura 4.3.2.1 tem-se a fração de cada faixa de diâmetros de poros em relação à porosidade total da camada, de modo que se possa analisar a estrutura dos poros na camada carbonatada do concreto em relação à camada não carbonatada. Em princípio, para fins de comparação, pode-se supor que a camada mais superficial do concreto antes da carbonatação apresentasse uma distribuição

de diâmetro dos poros equivalente à camada mais interna, ou seja, parte-se do pressuposto de que existisse, em princípio, uma homogeneidade na estrutura dos poros do cp como um todo, com pequena predominância de porosidade mais aberta na superfície do material (YUASA, 1999; SILVA *et al.*, 2002; SILVEIRA, 2004). Essa homogeneidade, só é quebrada pela ação da carbonatação, cujos produtos alteram a microestrutura do concreto. Assim, a CS é aquela que sofreu modificações em sua estrutura e desta forma segue a análise a seguir.

Em geral, a redistribuição da porosidade causada pela carbonatação ocorreu mais entre macro e mesoporos. Se considerar-se que, geometricamente, poros grandes dificilmente estão isolados (porosidade fechada), a redução no teor de macroporos observada na camada carbonatada em relação à não-carbonatada, com exceção dos traços binários com CCA, AC e NAT, resulta, automaticamente, em uma diminuição da porosidade aberta do material.

Em relação à CN, a CS de REF AC apresentou uma diminuição no teor de macroporos e consequente aumento na quantidade de meso e microporos (39,3% e 36,2% respectivamente), com pequena predominância de mesoporos.

A CS de CV AC apresentou, em relação à CN, aumento no teor de micro e, principalmente, de mesoporos (de 20,3 % para 36,49% e de 19,55% para 47,07%, nessa ordem), com consequente diminuição de macroporos. No traço CV NAT houve diminuição no teor de macroporos (de 63,65% em CN para 20,81% em CS), com aumento na quantidade de mesoporos (de 10,6% em CN para 53,29% em CS). Neste traço o teor de microporos em CS permaneceu praticamente estável em relação à CN. Wu e Ye (2017) afirmam que em pastas com adição de 30% de CV, valor próximo ao utilizado nesta pesquisa, a carbonatação causa um incremento na meso e macroporosidade. No entanto, os resultados aqui apresentados mostram um crescimento apenas dos mesoporos, com o teor de macroporos reduzindo significativamente. A explicação, talvez, esteja na diferença das relações a/mc utilizadas nas duas pesquisas: o estudo de Wu e Ye (2017) detectou aumento dos macroporos em relações a/mc de 0,5 ou maiores. Embora a relação a/mc utilizada na presente pesquisa tenha sido de 0,45, valor próximo ao utilizado pelos autores citados, é sabido que esta relação representa um limite no que diz respeito à suscetibilidade do concreto à carbonatação, conforme já discutido. Assim, pode-se considerar que a pequena variação na relação a/mc tenha sido suficiente para, dadas as características dos materiais utilizados nas respectivas moldagens,

proporcionar diferenças significativas no comportamento microestrutural dos concretos frente à carbonatação.

No traço CCA AC observou-se um pequeno aumento de macroporos, de 5,11% em CN para 6,63% em CS; um aumento no teor de mesoporos, de 49% para 70,8%; e diminuição de 45,9% para 22,5% no teor de microporos de CS em relação à CN. Em CCA NAT, quase não há macroporos em CN (0,51% do volume total de poros), mas a camada CS apresenta um volume de 12,6% de poros nesta faixa de diâmetro. Verifica-se também uma diminuição na quantidade de mesoporos (67,4% em CN e 41,2% em CS) e aumento da microporosidade, de 32,1% para 46,3% de CN para CS.

Cabe aqui destacar que as variações das faixas de diâmetro de poros são referenciadas ao volume total de poros de cada amostra, ou seja, são relativas quando comparadas entre camadas ou traços, não significando, necessariamente, que um traço ou camada seja mais ou menos permeável que seus respectivos pares. Para essa verificação é necessário a análise integrada entre os demais parâmetros obtidos nos ensaios de PIM, o que será feito em outro item deste capítulo.

O estudo da distribuição dos diâmetros dos poros (Figura 4.3.2.1) mostra que não há um refinamento da porosidade com o aumento da profundidade da camada, conforme Yuasa *et al.* (1999), Silva *et al.* (2002) e Silveira (2004). Ao contrário, verificou-se em cinco dos traços estudados um aumento no teor de macroporos e diminuição de meso e microporos de CS para CN. É necessário considerar que há uma diferença entre volume total de poros e distribuição dos diâmetros dos poros, ou seja, independente do volume total de Hg intrudido em uma amostra, o material pode apresentar uma rede de poros mais refinada, ou seja, com predominância de meso e microporos, ou mais grosseira, onde predominam os macro e mesoporos. Teoricamente, em igualdade de concentração de fluidos e pressão atmosférica em um ambiente, uma rede de poros mais refinada impõe mais resistência à penetração de gases e líquidos no material, bem como sofre uma obstrução mais eficiente e mais rápida dos poros durante o processo de carbonatação.

Nos concretos, o maior refinamento da porosidade na camada mais superficial em comparação com a camada mais interna, observada na maioria dos traços, decorre da obstrução dos poros causada pelo processo de carbonatação. Quando observado em CS, o menor teor de macroporos e correspondente aumento

de meso e microporos podem estar associados à deposição de carbonatos formados na carbonatação nos poros de maior diâmetro desta camada.

Ngala e Page (1997) observaram que, embora haja uma redução na porosidade total do material, na redistribuição dos diâmetros dos poros devido à carbonatação, a proporção de poros grandes ( $\phi > 30$  nm) aumenta ligeiramente em pastas sem adições, e este aumento é mais significativamente observado em misturas com CV. Entretanto, em pesquisas de Hoppe (2002) e Tasca (2013), que compararam camadas carbonatadas e não-carbonatadas de concreto, ambos destacaram que a carbonatação causa aumento do volume de poros com  $\phi < 30$  nm e diminuição do volume de poros maiores do que este diâmetro. Os dados de porosidade ora coletados apresentam concordância com as afirmações destes últimos autores, visto que CS apresenta menor teor de macroporos do que CN e maior volume de meso e microporos do que a camada não-carbonatada, exceção feita aos traços CCA NAT e CV+CCA AC, onde a afirmação de Ngala e Page (1997) encontra consonância. Ashraf (2016) também afirma que, embora a reação de carbonatação reduza a porosidade total das pastas, o processo altera a distribuição dos tamanhos de poros, aumentando a proporção de poros capilares maiores do que 30 nm. Partindo do pressuposto de que nas afirmações de Ngala e Page (1997) e Ashraf (2016) se refiram a um aumento no teor somente da faixa de poros com diâmetro *em torno de 30 nm*, ou seja, somente os mesoporos, os resultados aqui obtidos confirmam as considerações dos mesmos. De fato, excetuando-se os traços binários com CCA, AC e NAT, os outros cinco traços mostraram aumento no teor de macroporos na camada carbonatada em relação à CN. Este comportamento é lógico, na medida em que um aumento no teor de meso e/ou microporos em detrimento dos macroporos corresponde à diminuição esperada na permeabilidade do material devido à carbonatação. Aqui deve-se salientar que, para Pham (2014), os meso e macroporos são os responsáveis pela difusão de gases no concreto. Assim, um aumento no teor de mesoporos com diminuição de macroporos não significa, necessariamente, que o material terá sua suscetibilidade à penetração de CO<sub>2</sub> diminuída.

Ainda sobre o teor de macro, meso e microporos de CS, Dias (2000) afirma que em pastas com CV, há pouco CH disponível para a conversão em carbonatos. Assim, a carbonatação em maior grau do C-S-H nas misturas com a pozolana gera produtos que promovem um aumento da microporosidade, ou seja, um refinamento

dos poros, de modo que uma redução efetiva da porosidade total destas misturas causada pela carbonatação nem sempre é observada. A comparação da distribuição de diâmetros dos poros na CN dos traços binários mostra que as misturas com CCA, tanto AC quanto NAT, apresentaram estrutura mais refinada do que aqueles com adição de CV, com predominância de meso e microporos sobre os macroporos. Tal fato é compreensível, tendo em vista que a CCA é mais fina do que a CV, de modo que soma-se o efeito físico (filler) ao efeito químico da pozolana no refinamento dos poros do concreto. Isso contribui também para a compreensão da porosidade menos refinada na CS dos traços CCA AC e NAT em relação aos traços binários com CV: a formação de carbonatos na CS das misturas com CCA, com poros de menor diâmetro não encontra áreas de escape para acomodar os cristais destes compostos, mais volumosos do que o CH e o C-S-H, causando microfissuras na pasta que acabam por aumentar a permeabilidade destas regiões do concreto (PHAN e PRINCE, 2014). Silva *et al.* (2002) destacam que o diâmetro médio dos poros da região mais superficial do concreto é significativamente menor em amostras carbonatadas, justificando assim o menor teor de macroporos em relação aos teores de meso e microporos de CS verificados na maioria das misturas desta pesquisa.

Nos traços com CV, binários e ternários, tanto AC quanto NAT, o menor teor de macroporos em CS deve estar relacionado à combinação de fases adicionais de C-S-H proporcionadas pelo efeito pozolânico e ao volume de carbonatos depositado nos poros devido à carbonatação. Thiéry *et al.* (2011) afirmam que a carbonatação de concretos com CV pode acarretar em uma microestrutura mais grosseira e aumento da permeabilidade. No entanto, os resultados aqui analisados não se alinham com esta afirmação, pois observou-se nestes concretos um refinamento da porosidade, causada, principalmente, pela redução no teor de macroporos e no volume total de poros do material. Uma possível explicação para esta diferença de resultados pode estar na alta concentração de CO<sub>2</sub> utilizada por Thiéry *et al.* (2011) em sua pesquisa ([CO<sub>2</sub>] ≥ 10%) e teores de adição de CV de até 40%.

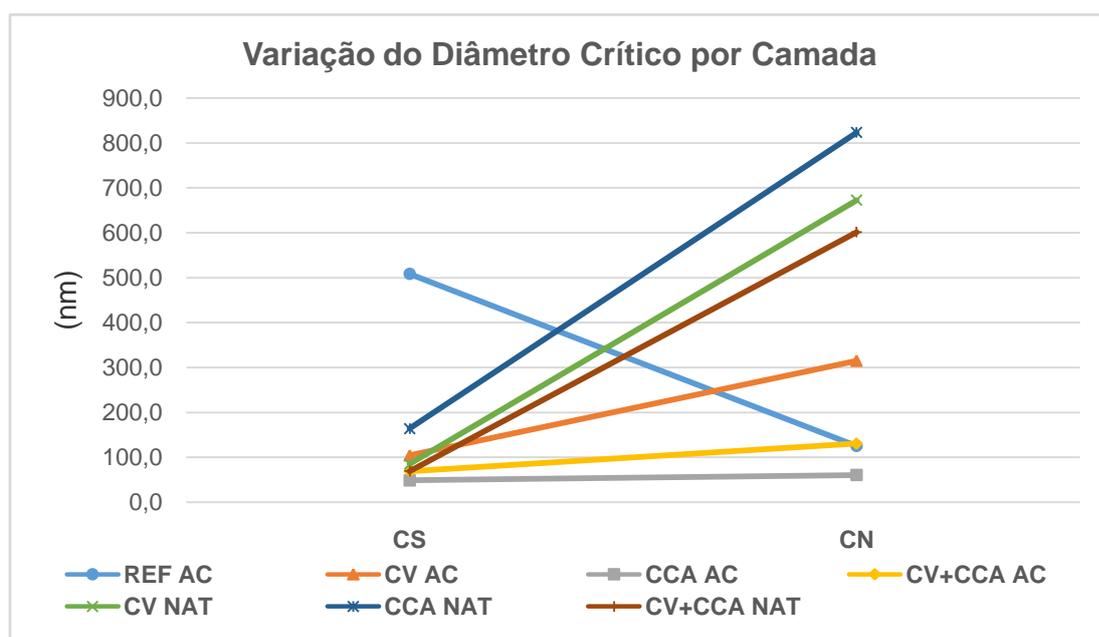
Nos traços com CV, a comparação entre a porosidade total de CS e CN entre AC e NAT mostrou diferenças significativas, devido, principalmente, à diferença de idade dos concretos e hidratação do cimento. Porém, os dados de distribuição dos diâmetros de poros por camada para CV AC e CV NAT mostraram boa similaridade entre si (CV AC CS/CV NAT CS e CV AC CN/CV NAT CN) em ambas as camadas estudadas.

Shah e Bishnoi (2018) explicam que a redução da porosidade em pastas carbonatadas sem adições se dá principalmente pela produção de carbonato de cálcio derivado da carbonatação do CH. Então, pode-se supor que na carbonatação de traços com pozolanas, visto que há menos CH e, conseqüentemente, mais carbonatação de C-S-H, gerando não só carbonatos (vaterita e aragonita, principalmente) mas também sílica gel, a redução da porosidade em relação à REF deve ser menor. Comparando a distribuição dos poros dos traços AC na Figura 4.3.2.1, a fim de tomar como base os valores de REF AC, observa-se que os traços binários com CV e CCA, de fato, apresentam taxa de aumento do teor de micro e mesoporos de CS para CN proporcionalmente menores do que REF AC.

#### 4.3.3 Diâmetro crítico dos poros ( $\Phi_c$ )

Para a determinação dos valores dos diâmetros críticos a partir dos ensaios de PIM, utilizou-se o método da tangente, descrito por Liu e Winslow (1995). A Figura 4.3.3.1 mostra a variação no diâmetro crítico dos poros de CS para CN nos concretos estudados.

Figura 4.3.3.1 – Variação do diâmetro crítico dos poros de CS para CN nos traços estudados.



Fonte: Autor.

Excetuando-se REF AC, houve aumento do  $\phi_c$  em todos os traços de CS para CN, mesmo nos traços ternários, onde observou-se, ao contrário dos demais, uma diminuição no volume total de poros em direção ao interior do concreto. Em ambas as camadas estudadas em CCA AC verificou-se quase o mesmo valor de  $\phi_c$ . Os menores diâmetros críticos foram observados nas duas camadas de CCA AC, e depois em CV+CCA AC CS e CN.

As maiores variações de valor de  $\phi_c$  de CS para CN foram observadas de CS para CN de CV+CCA NAT, com aumento de mais de oito vezes no diâmetro, seguido CV NAT, com aumento de mais de sete vezes e de CCA NAT, que apresentou aumento de mais de cinco vezes. As variações mais intensas nos  $\phi_c$  dos traços carbonatação natural permite supor que o tempo de exposição e de hidratação de tais misturas têm influência mais acentuada na microestrutura de pastas com pozolanas.

Observa-se na Figura 4.3.3.1 que, com exceção de REF AC, os  $\phi_c$  dos demais traços apresentam valores muito próximos entre si em CS, com maior dispersão em CN. Daí pode-se inferir que a carbonatação promove uma redução no diâmetro crítico dos poros do concreto, provavelmente pela colmatação pelos carbonatos, até um determinado limite. Este limite pode estar relacionado à afirmação de Wu e Ye (2015) de que em misturas com  $a/mc > 0,5$  e teores de adições acima de 30% os carbonatos se formam, de preferência, nos poros menores, ou seja, faixas de poros maiores ficam vazias. Deste modo, a diminuição do diâmetro crítico dos poros causada pela formação dos carbonatos também fica limitada dentro de uma determinada faixa de diâmetros, que, no presente caso, ficou entre 50 nm e 165 nm, sendo que apenas CV AC e CCA NAT apresentaram  $\phi_c$  acima de 100 nm em CS.

Sabe-se que em concretos não carbonatados, o diâmetro crítico diminui com o aumento da profundidade (SILVEIRA, 2004), visto que a hidratação do cimento nas áreas longe da superfície do concreto é mais intensa devido à disponibilidade de umidade constante nessas regiões e também porque a superfície exposta do concreto sofre influência do efeito parede. Verificou-se que o traço REF AC, apresentou menos de um milímetro de profundidade carbonatada. Para os ensaios de PIM foram retiradas amostras cúbicas de 5mm de aresta, maiores, portanto, que

a profundidade de carbonatação lida em REF AC, levando-se à suposição de que a diminuição do  $\phi_c$  com o aumento da profundidade aqui verificada neste traço, seja similar ao de um concreto sem adições e não carbonatado, justificando o menor diâmetro crítico da porosidade de CN em relação à CS, contrariando a tendência observada nos demais traços desta pesquisa.

#### 4.3.4 Análise combinada dos dados de PIM

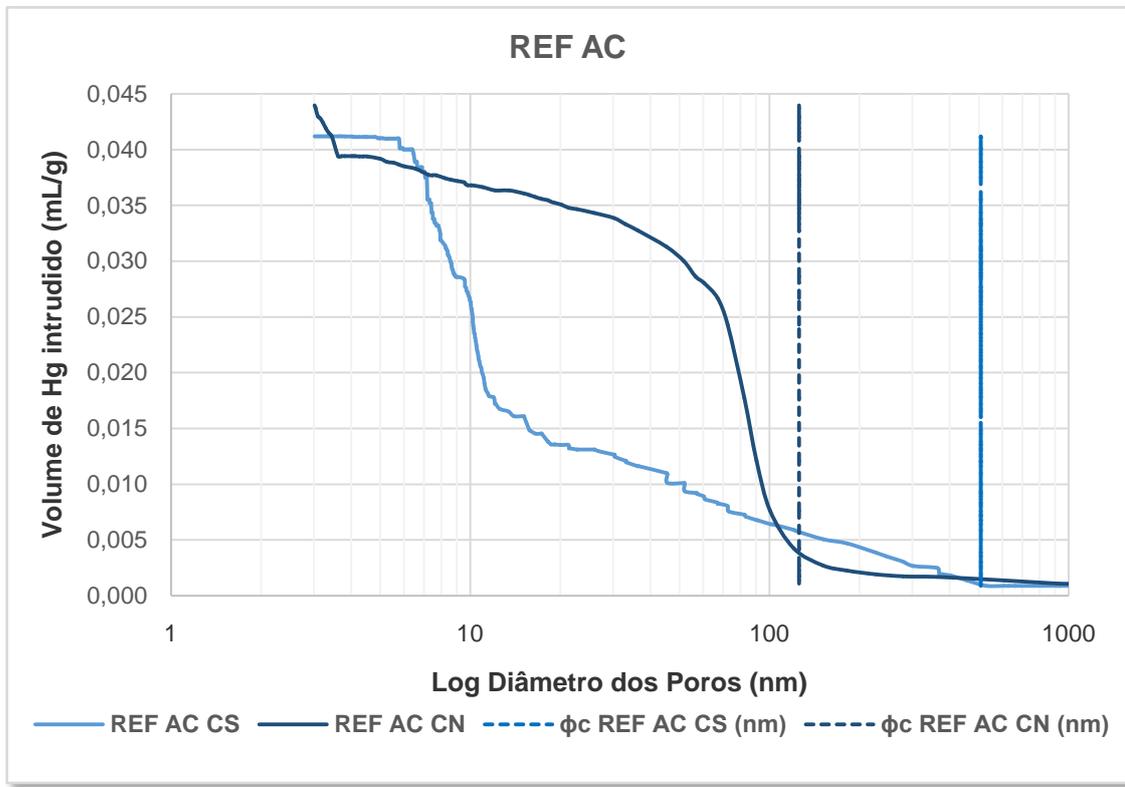
Wu e Ye (2017), observam que, ao carbonatar, o volume total de poros do concreto diminui, independentemente de a capilaridade do material aumentar ou diminuir pela redistribuição dos diâmetros dos poros.

A diminuição na porosidade total em decorrência da redistribuição dos diâmetros dos poros citada por Ngala e Page (1997) foi confirmada nesta pesquisa, excetuando-se os traços ternários. As misturas ternárias sofrem os efeitos sinérgicos físicos e químicos relatados por Isaia *et al.* (2004) e De Schutter (2016), tornando a influência da carbonatação sobre a porosidade diferente da soma dos efeitos observados nos traços binários de CV e CCA.

Em concretos com adições e a/mc em torno de 0,5 a carbonatação provoca o surgimento de poros com volume entre 100 e 200 nm e um decréscimo na porosidade em torno de 30 nm, independente da variação do volume total de poros após o processo (WU e YE, 2015). De acordo com Massazza (1998), o diâmetro de poro de 100 nm pode ser definido como um limite que influencia as propriedades de permeabilidade das pastas com adições. Uma microestrutura mais permeável é formada quando o volume de poros com diâmetro acima deste limite é muito alto. Já Ngala e Page (1999) e Ashraf (2016) ponderam que poros com diâmetro acima de 30 nm são os que promovem o aumento da capilaridade da pasta. Assim, na análise da evolução do volume e diâmetro dos poros, bem como do  $\phi_c$ , que determina um limite de conectividade dos vazios do material, pode-se avaliar se uma pasta é mais ou menos permeável.

As Figuras 4.3.4.1 a 4.3.4.4 apresentam a variação do volume e do diâmetro dos poros em CS e CN dos traços estudados.

Figura 4.3.4.1 – Volume total de Hg intrudido e diâmetro dos poros de CS e CN de REF AC.



Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 4.3.4.1 permite observar que REF AC CN tem um grande volume de poros com diâmetro próximo do valor de  $\phi_c$  desta camada, no entanto, CN apresenta  $\phi_c$  menor do que a CS deste traço. O volume de poros de CN, entretanto, é maior do que o de CS, conforme já comentado. Já CS mostra baixo volume de poros próximo do seu  $\phi_c$ .

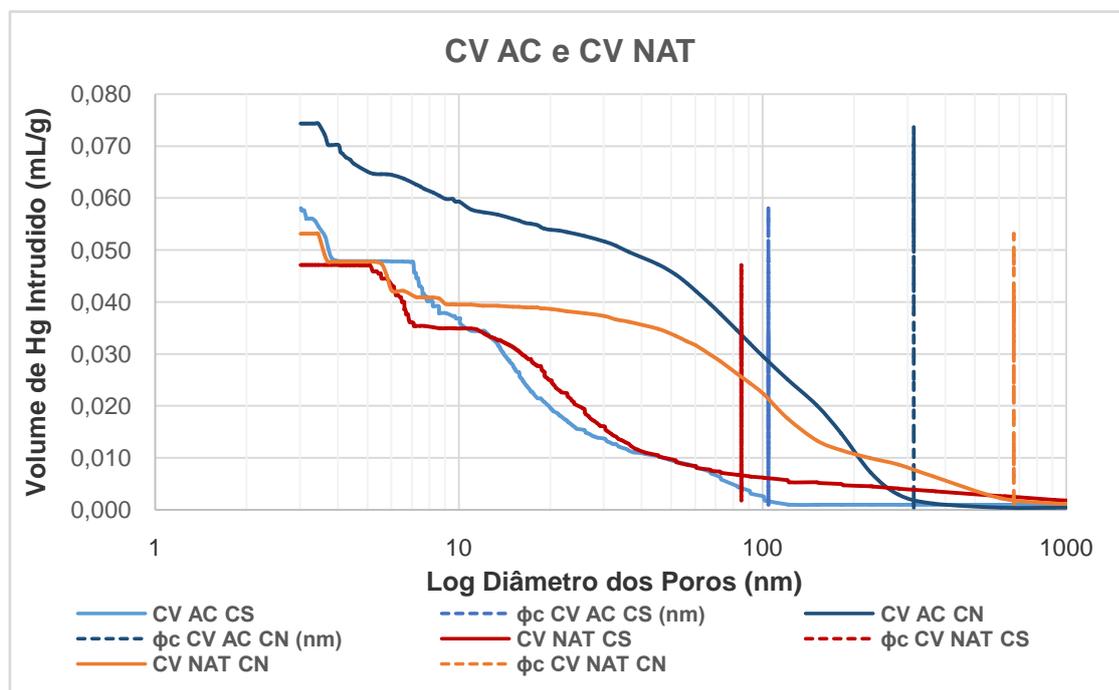
REF AC CN apresenta maior volume de poros menores de 3,5 nm; entre diâmetros de 3,5 a 7,0 nm, CS mostra maior volume de poros e de 7 a 10 nm, encerrando a faixa de microporos, CN apresenta maior volume. No intervalo  $10 \leq \phi \leq 50$  nm, correspondente à faixa de mesoporos, há volume muito maior de poros em CN do que em CS. Entre 50 e 100 nm, dentro da faixa de macroporos, ainda prevalece o maior teor de poros em CN. A partir de um valor de diâmetro de 110 nm até ~450 nm, a CS apresenta maior volume de poros, e de 450 até 1000 nm, CN mostra pequeno volume maior do que CS.

Observa-se que CN apresenta grande volume de poros com diâmetro próximo de 30 nm, faixa definida por Ngala e Page (1999) e Ashraf (2016) como sendo a faixa de poros a partir da qual é incrementada a capilaridade da pasta.

O maior teor de macroporos com diâmetros igual ou maiores do que 200 nm na CS de REF em relação à CN, pode ser resultado da relação a/mc. Em pesquisa realizada por Cui *et al.* (2019) com pastas de  $a/mc \geq 0,5$ , relação semelhante, portanto, à utilizada nesta pesquisa, os autores relataram que, devido a ser esta uma a/mc alta, os hidratos formados na hidratação do cimento têm um volume maior do que aqueles formados em relações a/mc mais baixas. Assim, durante a carbonatação, os hidratos de grande volume migram para poros menores, levando a um aumento de poros capilares.

No traço CV AC (Figura 4.3.4.2), a CS apresentou, mesmo proporcionalmente, menor volume de poros do que CN em todas as faixas de diâmetros consideradas. Comparando-se o teor de volume de poros mais próximo do  $\phi_c$  de cada camada, percebe-se que a CN mostra maior volume de diâmetro de poros próximo do seu  $\phi_c$ .

Figura 4.3.4.2 – Volume total de Hg intrudido, diâmetro dos poros e  $\phi_c$  de CS e CN de CV AC e CV NAT.



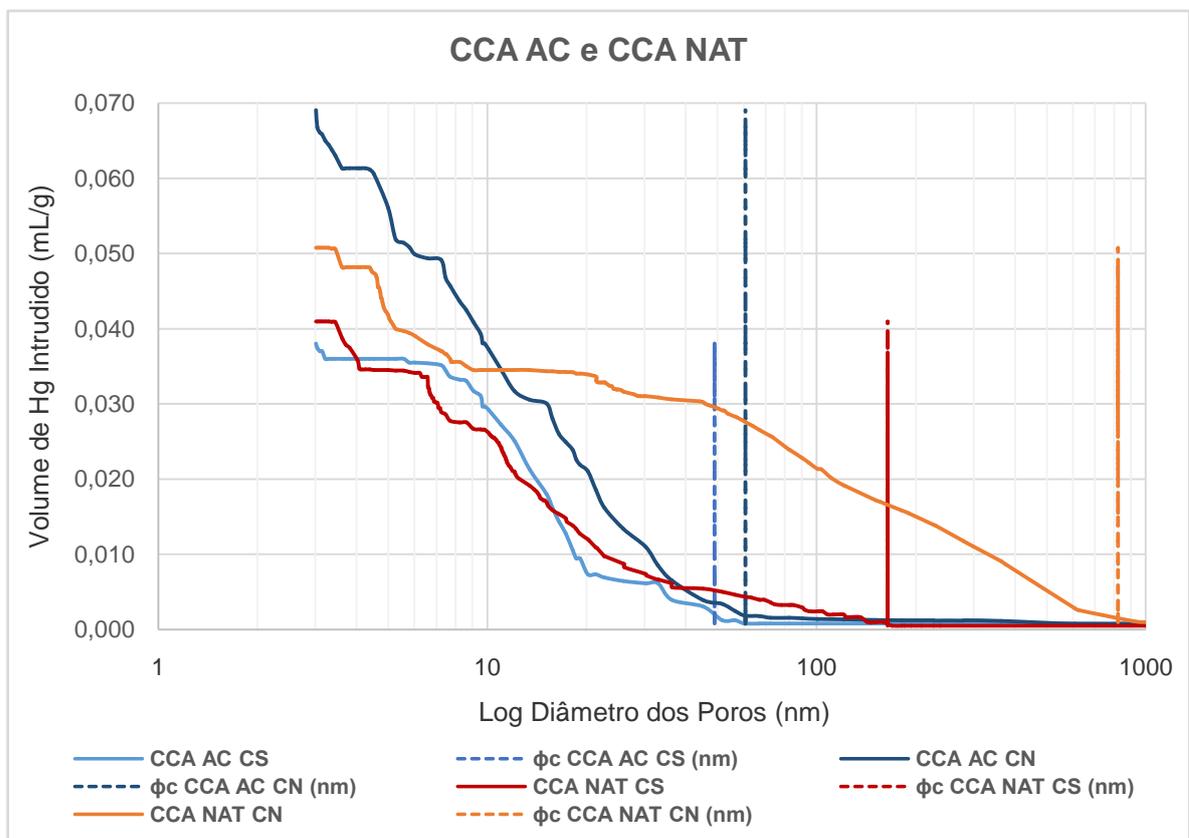
Fonte: Autor.

A CS apresenta volume de poros com diâmetro acima de 100 nm muito baixo, ao contrário de CN. Assim, considerando-se a já citada observação de Massazza (1998), pode-se inferir que a camada não-carbonatada de CV AC é mais permeável do que CS, independentemente do volume total de poros.

A observação da Figura 4.3.4.2 permite constatar que a CN de CV NAT apresenta maior volume de poros do que CS em todas as faixas de diâmetro consideradas e, embora CS mostre um  $\phi_c$  bem menor do que CN, ambas as camadas têm considerável volume de poros com diâmetro acima de 100 nm, caracterizando uma pasta bastante permeável.

Segundo a afirmação de Massazza (1998), pode-se considerar que o concreto CCA AC (Figura 4.3.4.3) é pouco permeável, visto que quase não há volume de poros com diâmetro maior que 100 nm em ambas as camadas. No entanto, conforme já visto no item 4.2.1, este traço apresenta a maior profundidade carbonatada e o segundo maior Kc dentre os traços sob AC em 20 semanas. Uma explicação provável é a obstrução dos poros de CS pelos carbonatos na idade estudada; isto é, o baixo teor de macroporos na camada mais superficial deriva da diminuição de poros nesta faixa de diâmetros devido à alta carbonatação do material.

Figura 4.3.4.3 – Volume total de Hg intrudido, diâmetro dos poros e  $\phi_c$  de CS e CN de CCA AC e CCA NAT.



Fonte: Autor.

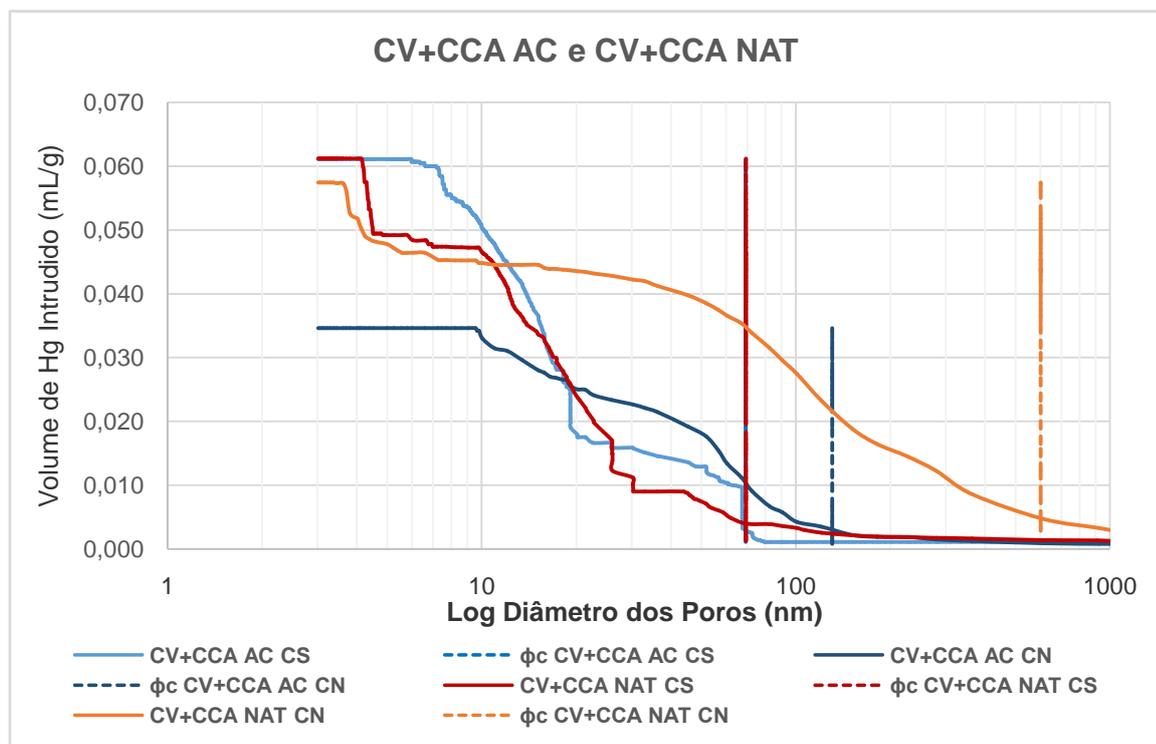
Para ambas as camadas estudadas, os maiores teores de poros foram verificados dentro da faixa de microporos, o que reforça a ideia de um concreto com baixa permeabilidade.

Observa-se ainda que CCA AC CS e CN mostraram baixo volume de poros com diâmetros próximos dos seus respectivos  $\phi_c$ .

A mistura CCA NAT em sua CN apresenta considerável volume de poros acima do valor de 100 nm de diâmetro, ao contrário do que se pode observar na CS deste traço. Sendo assim, a camada mais interna de CCA NAT possui microestrutura mais permeável do que a camada carbonatada, independente da diferença no volume total de poros. Contribui para esta constatação o fato de que o  $\phi_c$  de CN é de 823 nm, bem acima, portanto, da marca de 100 nm.

A CS de CV+CCA AC (Figura 4.3.4.4) contém maior volume de poros com diâmetro de até 20 nm do que CN. Observa-se ainda que a camada carbonatada apresenta volume de poros muito pequeno com diâmetro maior do que 70 nm. Já a CN mostra baixo volume de poros com diâmetro acima de 100 nm, indicando uma pasta mais permeável nesta camada.

Figura 4.3.4.4 – Volume total de Hg intrudido, diâmetro dos poros e  $\phi_c$  de CS e CN de CV+CCA AC e CV+CCA NAT.



Fonte: Autor.

O volume de microporos em CS de CV+CCA NAT (Figura 4.3.4.4) é maior do que em CN. A camada não-carbonatada apresenta maior volume de meso e macroporos do que CS, sendo que grande parte deste volume é de poros com diâmetro maior do que 100 nm, o que caracteriza uma pasta muito permeável, suposição reforçada pelo valor alto do  $\phi_c$  de CN (601,4 nm).

Em suma, verificou-se que as CN dos traços pesquisados mostraram-se mais permeáveis do que CS. No entanto, há que se considerar que, visto que a CN é mais profunda e que as CS, em geral, apresentaram menor conectividade dos poros, a alta permeabilidade da porção mais interna do concreto não influencia muito na interação do material com o exterior, devido ao tamponamento de CS.

Entre os traços estudados, observou-se uma proporcionalidade direta entre o volume total de poros e a profundidade carbonatada dos concretos, ou seja, quanto maior for a porosidade total do concreto, maior a profundidade carbonatada ao longo do tempo.

#### 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os dados obtidos nos ensaios de DRX são qualitativos e servem, juntamente com os dados de TG-DTG, para detalhar quais compostos são encontrados nas camadas carbonatada e não-carbonatada. Dados quantitativos referentes à presença de hidratos, carbonatos e portlandita nos concretos estudados são discutidos no item referente aos ensaios de DTG-TGA. Segundo Esteves (2011), a análise *combinada* de DRX e TG tem se mostrado uma ferramenta valiosa na compreensão da hidratação do cimento.

Nas Figuras 4.4.1 a 4.4.7 são apresentados os difratogramas combinados de CS e CN de cada traço estudado na idade de 20 semanas/anos, de modo que se faça a comparação entre as camadas totalmente carbonatadas e não-carbonatadas das misturas. Salienta-se, mais uma vez, que, embora alguns picos visualmente pareçam estar na mesma posição  $2\theta$  dos gráficos, a análise feita com a utilização dos dados tabulares detalhados das distâncias interplanares e dos ângulos permitiu diferenciar compostos em posições muito próximas entre si, com a confirmação de diferentes fontes bibliográficas. Nas análises que se seguem, a denominação *CSH*

(sem hífen) refere-se aos silicatos em geral formados pela hidratação do cimento (tobermorita, jenita) e a designação *C-S-H* (hifenado) descreve as formas menos cristalizadas de silicato de cálcio hidratado, como C-S-H gel, por exemplo. Além do C-S-H, foram analisadas as fases de silicatos hidratados tobermorita e jenita, que, segundo Richardson *et al.* (1994) e Lothembach *et al.* (2011), são formas cujas estruturas moleculares são correlatas, e o aluminato etringita.

A carbonatação do concreto forma carbonatos que podem apresentar-se na forma de calcita, aragonita, vaterita, dolomita e magnesita. A calcita (carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ ) é produzida pela carbonatação do CH e de outros componentes do concreto; a aragonita e a vaterita são fases de carbonato de cálcio que podem vir a transformar-se em calcita com o passar do tempo; a magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) é um carbonato de magnésio; e a dolomita é um carbonato de cálcio-magnésio que é formado pela combinação de calcita e magnesita; (*Highway Research Board - Special Report 127, 1972*).

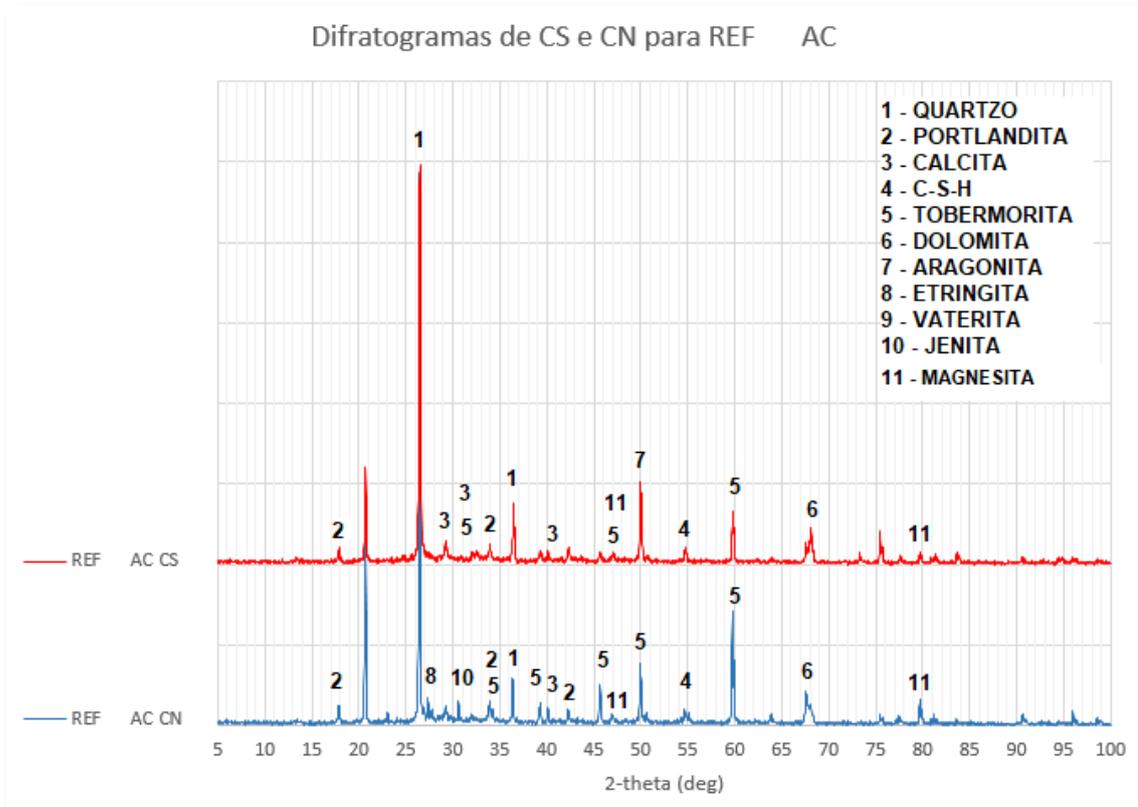
Neste trabalho, dentre os produtos da carbonatação, foram detectadas as presenças dos cinco carbonatos listados no guia de compostos do cimento e concreto do *American Mineralogist Crystal Structure Database* (1972) que serão discutidos ao longo das análises.

Tanto a vaterita quanto a aragonita são resultantes, particularmente, da carbonatação de fases de silicatos com baixa relação Ca/Si (WU e YE, 2017), o que é compatível com traços com adições pozolânicas.

Sobre o polimorfismo do carbonato de cálcio, Arandigoyen *et al.* (2006) relatam que no processo de carbonatação podem predominar dois fatores: cinético ou termodinâmico. Se o fator cinético é o predominante, o  $\text{CaCO}_3$  vai se precipitar como aragonita ou vaterita e estas duas fases serão finalmente convertidas em calcita com o tempo. Se o fator termodinâmico prevalecer, o carbonato de cálcio se precipitará na forma de calcita.

A seguir são apresentados e analisados os difratogramas de CS e CN de cada traço.

Figura 4.4.1 – Difratogramas combinados de CS e CN para REF AC.



Fonte: Autor.

O difratograma de REF AC CS da Figura 4.4.1 mostra que a camada carbonatada deste traço ainda contém CH. O traço REF, por não conter adições minerais em substituição ao cimento, contém maior teor de CH em relação aos traços com pozolanas. Assim, após o período de climatização com 3% de CO<sub>2</sub>, a carbonatação ainda não consumiu todo o hidróxido de cálcio da CS.

Os silicatos presentes nesta camada são o C-S-H e a tobermorita. Sabe-se que estes compostos também são consumidos na carbonatação, porém, estão presentes em maior quantidade do que o CH na pasta hidratada.

A camada CN de REF AC apresenta, de acordo com a Figura 4.4.1, os mesmos picos de CH verificados na CS. Em REF AC CN, além dos hidratos jenita, C-S-H gel e tobermorita, estes últimos também presentes em REF AC CS, aparece um pico de etringita. A jenita é uma forma de CSH bem cristalizada que se diferencia da tobermorita em sua estrutura molecular (*Highway Research Board, 1972*). A etringita é um dos primeiros hidratos formados pela hidratação dos compostos com

alumínio do CP e gera cristais com formato de agulhas. Sabe-se que este composto também carbonata, então, a ausência de etringita no difratograma de REF AC CS, pode indicar que este composto foi totalmente consumido no processo de carbonatação da camada mais superficial deste traço.

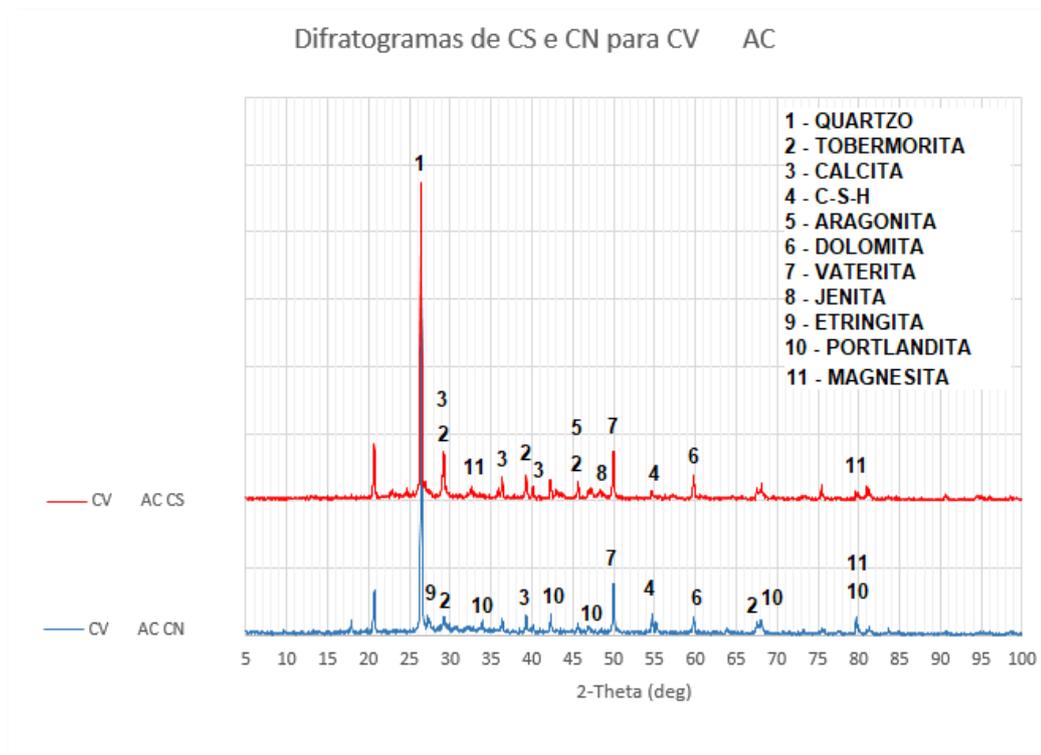
Quanto aos carbonatos, a CN de REF AC apresenta as mesmas fases observadas em CS, ou seja, calcita, aragonita, magnesita e dolomita, e mais a vaterita. A vaterita, de acordo com o *Highway Research Board* (1972), é um carbonato de cálcio meta-estável formado principalmente junto com a calcita, como produto da carbonatação do CSH e CASH. Segundo Šauman (1971), a vaterita é formada, em um primeiro momento, na carbonatação da tobermorita, podendo transforma-se em calcita com o tempo. Uma pequena parte desta vaterita, pode transformar-se em aragonita que, por sua vez, também se transformará em calcita ao longo do tempo.

Os picos de CN referentes aos mesmos carbonatos observados na CS, apresentam teores menores do que em REF AC CN em relação à REF AC CS. Este comportamento deve-se ao fato de que a CS é uma região do concreto que foi totalmente carbonatada, gerando mais carbonatos em sua microestrutura.

A presença de carbonatos na CN pode ser explicada pelo fato de que o limite da frente de carbonatação é difuso, apresentando uma área limítrofe de difícil determinação visual onde o concreto apresenta-se apenas parcialmente carbonatado (THIÉRY *et al.*, 2007). Assim, as amostras da CN de todos os concretos em estudo podem apresentar algum teor de carbonatos. Além disso, Thiéry *et al.* (2011), destacam que a presença de carbonatos em concretos não carbonatados pode advir de um processo inicial de carbonatação iniciado já nas moldagens dos concretos. Outra possibilidade é que estes carbonatos sejam oriundos do calcário presente no CP V.

Ao contrário do que foi observado em REF AC CS (Figura 4.4.1), o difratograma de CV AC CS, mostrado na Figura 4.4.2, não apresenta picos de portlandita. Isto se deve ao fato de que este composto é consumido não só pelo processo de carbonatação, mas também pela reação pozolânica proporcionada pela CV. Assim, o CH da camada superficial deste traço é consumido em duas frentes, o que resulta na decomposição total desta substância em CV AC CS.

Figura 4.4.2 – Difratogramas combinados de CS e CN para CV AC.



Fonte: Autor.

Os carbonatos verificados no difratograma de CV AC CS são calcita, aragonita, magnesita, dolomita e vaterita. Assim como a vaterita, a aragonita, produto da carbonatação do C-S-H, pode vir a tornar-se calcita com o passar do tempo (VILLAIN *et al.*, 2007; BERNAL *et al.*, 2013). Wu e Ye (2015) afirmam que a aragonita e a vaterita são formas de carbonatos metaestáveis. Os mesmos autores observam que, em concretos com altos teores de pozolanas, ao longo do tempo de exposição à carbonatação, o aumento nos teores de carbonato de cálcio na pasta se devem à decomposição do C-S-H.

A magnesita apresenta em CV AC CS um pico na posição  $32,5^\circ 2\theta$  que, de acordo com o *Highway Research Board – Special Report 127 (1972)* é a posição de maior intensidade relativa para este composto em ensaios de DRX. Esta constatação será importante na análise dos teores de carbonatos determinados pelos ensaios termogravimétricos do concreto.

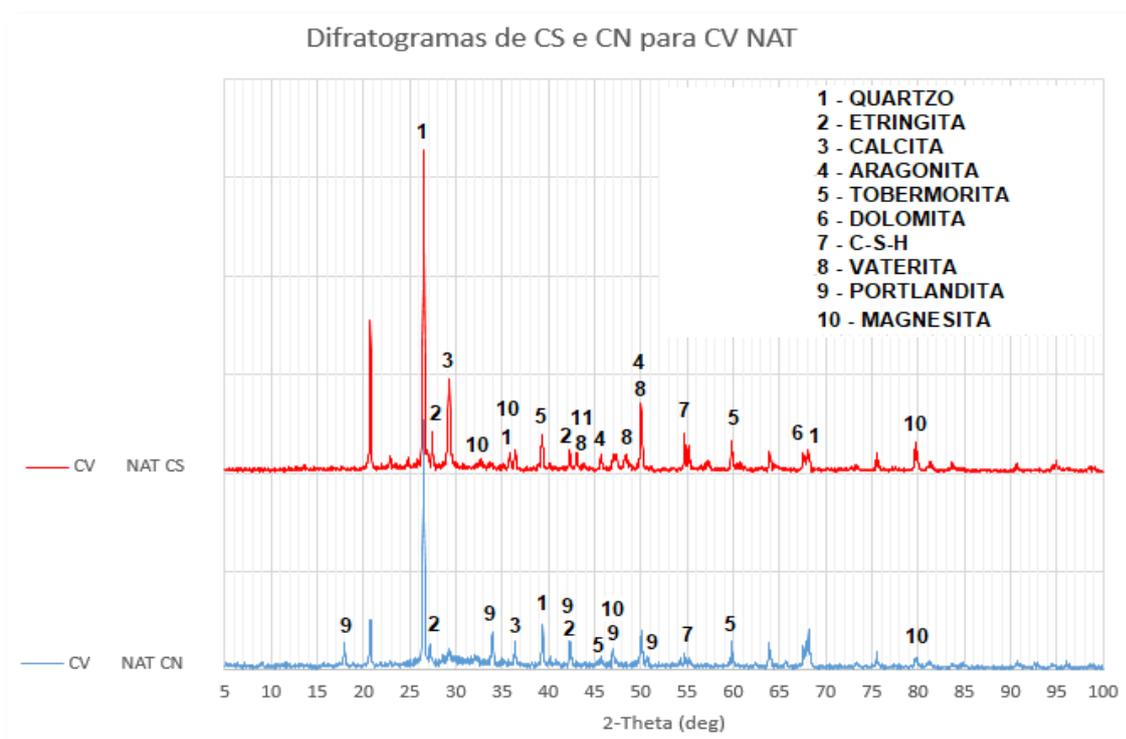
Em CV AC CN (Figura 4.4.2) foi constatada a presença de portlandita em quatro picos. Embora parte do CH do concreto com CV seja consumido na reação pozolânica, a CN não sofre efeito da carbonatação e, portanto, ainda há portlandita presente na pasta.

A exemplo do que foi observado no traço REF AC, em CV AC verificou-se a existência de um pico de etringita em CN, porém ausente em CS. Visto que, segundo Lothembach *et al.* (2011), cinzas volantes com teores de alumina entre 15 e 35%, faixa na qual se enquadram a CV desta pesquisa e a de Vagheti (1999), tendem a produzir, quando combinadas ao CP, fases ricas em Al, pode-se supor, então, que este hidrato tenha sido consumido em CS pelo processo de carbonatação. Os picos de hidratos aparecem com maior intensidade em CV AC CS do que em CV AC CN nas posições  $29^{\circ} 2\theta$  e  $39^{\circ} 2\theta$ .

Nesta camada, conforme dados de DTG-TGA, o teor de carbonatos é menor do que em CS, visto que em CN não ocorreu carbonatação. Essa é a provável explicação para a ausência de aragonita na camada mais profunda deste traço, embora CV AC tenha apresentado um pico para este carbonato na camada carbonatada.

A amostra CV NAT CS, cujo difratograma é mostrado na Figura 4.4.3, apresentou picos dos hidratos C-S-H, tobermorita e etringita, sendo que este último composto só foi observado na CS do traço CV+CCA AC. A presença da etringita na camada mais superficial de CV NAT pode ser atribuída ao maior período de hidratação deste traço em relação ao concreto reconstituído com CV, bem como às diferenças químicas do CP V utilizado nas moldagens de AC e NAT.

Figura 4.4.3 – Difratogramas combinados de CS e CN para CV NAT.



A exemplo do que foi observado no difratograma de CV AC CS, não há picos de portlandita em CV NAT CS, devido à exposição à carbonatação e ao processo de reação pozolânica. Cabe salientar aqui a importância desta similaridade na comparação entre carbonatação acelerada e carbonatação natural. O traço reconstituído e submetido à carbonatação acelerada com  $[\text{CO}_2]$  de 3% durante 20 semanas teve toda a sua reserva de CH consumida, da mesma forma que o traço original submetido à carbonatação natural por 20 anos.

O difratograma de CV NAT CS atesta a existência dos carbonatos calcita, dolomita, magnesita, vaterita e aragonita. A presença dos dois últimos pode ser explicada da mesma maneira que em CV AC CS, baseando-se nos trabalhos de Šauman (1971), Villain *et al.* (2007) e Bernal *et al.* (2013). Salienta-se que as mesmas formas de carbonatos observados na CS do traço com CV submetido à carbonatação natural também foram constatados no difratograma da camada carbonatada do traço com CV exposto ao processo acelerado.

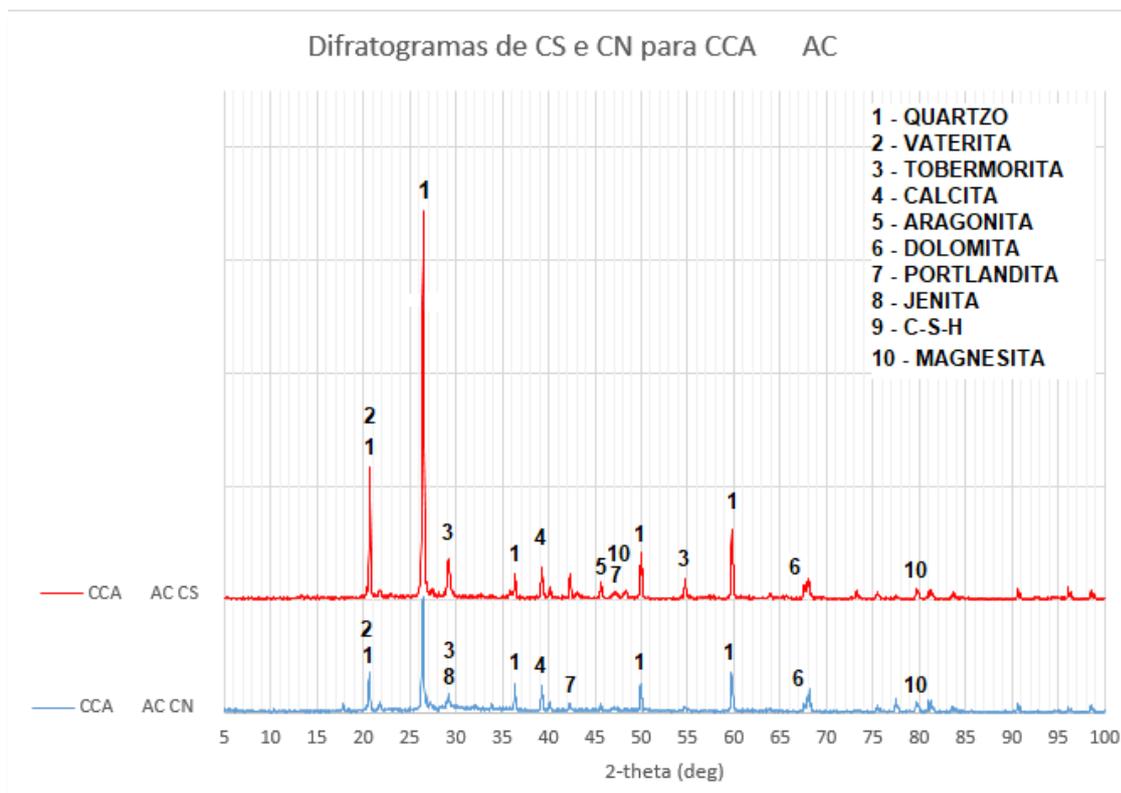
Destaca-se na CS de CV NAT a existência de quatro picos de magnesita e, da mesma forma que em CV AC CS, os ensaios de DRX constataram a presença de um pico de magnesita em  $32,5^\circ 2\theta$ , posição de maior intensidade deste carbonato. De forma análoga ao que foi comentado para CV AC CS, a presença do pico deste carbonato nesta posição tem influência no teor total de carbonatos em CV NAT CS, conforme será discutido adiante.

A Figura 4.4.3 apresenta também o difratograma de CV NAT CN e nota-se que os carbonatos presentes são a calcita e a magnesita. A inexistência de outras formas de  $\text{CaCO}_3$  nesta camada confirma as afirmações que a vaterita e a aragonita são carbonatos pouco estáveis e que, ao longo do tempo, convertem-se na forma mais estável da calcita. Note-se que na camada carbonatada de CV NAT foi verificada a presença de vaterita e aragonita, indicando que o processo de carbonatação continua formando novas fases de carbonatos devido ao consumo dos hidratos C-S-H, tobermorita e etringita, visto que em CV NAT CS não há mais portlandita para ser consumida. Convém lembrar que o traço CV NAT tem vinte anos de idade a mais do que CV AC e que, os carbonatos podem modificar-se com o tempo, o que explica a presença de outras fases destes compostos na CN do traço AC. A ausência de dolomita indica que, embora existam calcita e magnesita nesta camada, não houve a combinação destes carbonatos para a formação daquele composto.

Chama a atenção o fato de que no difratograma de CV NAT CN ainda se constata a existência de portlandita, mesmo após vinte anos de hidratação do cimento e das reações pozolânicas da CV. Além deste pico, CV NAT CN apresentou outros dois picos de CH em posição de intensidade relevante, de acordo com o *Highway Research Board* (1972), próximos de  $47^\circ 2\theta$  e  $50^\circ 2\theta$ . O mesmo não foi observado na CN de CV AC.

No difratograma de CCA AC CS, apresentado na Figura 4.4.4, há a ocorrência de um pico de pequena intensidade de CH na posição  $47,09^\circ 2\theta$ , ou seja, a reação pozolânica promovida pela CCA e a carbonatação não consumiram toda a portlandita desta camada até a idade dos ensaios. Embora o resultado de DRX de CCA AC CS tenha constatado a presença deste pico de CH, a análise de DTG-TGA da CS deste mesmo concreto não detectou a existência deste composto nesta camada. Tendo em vista o pequeno volume de amostra submetido tanto ao ensaio de DRX quanto ao DTG-TGA, a existência do pico de hidróxido de cálcio neste difratograma pode ser decorrente de uma ocorrência pontual deste composto na camada em questão.

Figura 4.4.4 – Difratogramas combinados de CS e CN para CCA AC.



Fonte: Autor.

O único hidrato detectado nesta camada de CCA AC foi a tobermorita. Entre os traços com pozolanas, na camada CS do traço com CV sob carbonatação acelerada, foi encontrada, além da tobermorita, a forma de silicato jenita. As diferenças nas fases dos hidratos formados devem-se às diferenças químicas entre as pozolanas, bem como às diferentes reatividades entre ambas, o que acarreta, dentro do período de hidratação estudado, distinções qualitativas e quantitativas nos hidratos formados. Cabe aqui salientar que nos traços com CV submetidos ao processo acelerado, os cinco tipos de carbonatos aqui observados também se mostraram presentes.

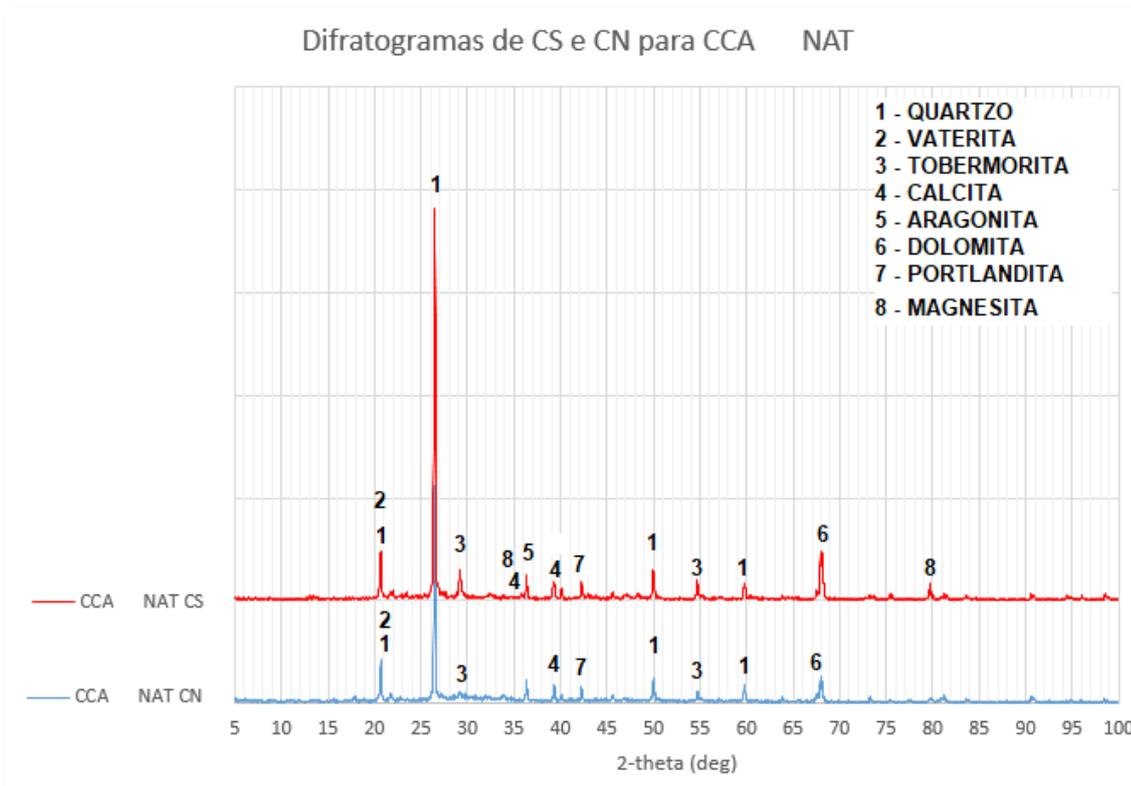
A existência em CCA AC CS da tobermorita como único hidrato pressupõe que, ao longo do tempo, a carbonatação contínua do silicato desta camada produzirá mais vaterita, segundo as observações de Šauman (1971).

O difratograma da camada não carbonatada de CCA AC apresentado na Figura 4.4.4, mostra um pico de CH na posição  $42,22^\circ 2\theta$ . Isto significa que para esta idade e traço de concreto, em comparação com CCA AC CS, somente a reação pozolânica proporcionada pela adição de 25% de CCA à mistura não é suficiente para consumir toda a reserva alcalina do material. Destaca-se, no entanto, que o pico de CH verificado não está em nenhuma das posições  $2\theta$  listadas por Hoppe (2008) e *Highway Research Board* (1972) como sendo de intensidades mais relevantes para este composto. Isto se deve, provavelmente, à ação pozolânica da CCA.

A amostra CCA AC CN apresenta os hidratos tobermorita, jenita e C-S-H gel. Este último, por ser menos estável do que a tobermorita e a jenita, supõe-se ser mais suscetível à carbonatação na CS deste traço, o que explica a ausência desta fase de silicato naquela camada. Da mesma forma, a ausência de jenita em CCA AC CS pode ser decorrente da carbonatação deste composto e sua decomposição em carbonatos.

O difratograma de CCA NAT CS (Figura 4.4.5) apresenta um pico referente ao CH na posição  $42,25^\circ 2\theta$ . Esta não corresponde a uma posição de grande intensidade para o hidróxido de cálcio. Cabe salientar que nos testes termogravimétricos desta amostra de traço/camada, não foi constatado nenhum pico notável de portlandita. O pico em questão também foi constatado na CS do traço CCA AC, sem que houvesse a correspondente detecção deste composto no ensaio de Termogravimetria.

Figura 4.4.5 – Difratogramas combinados de CS e CN para CCA NAT.



Fonte: Autor.

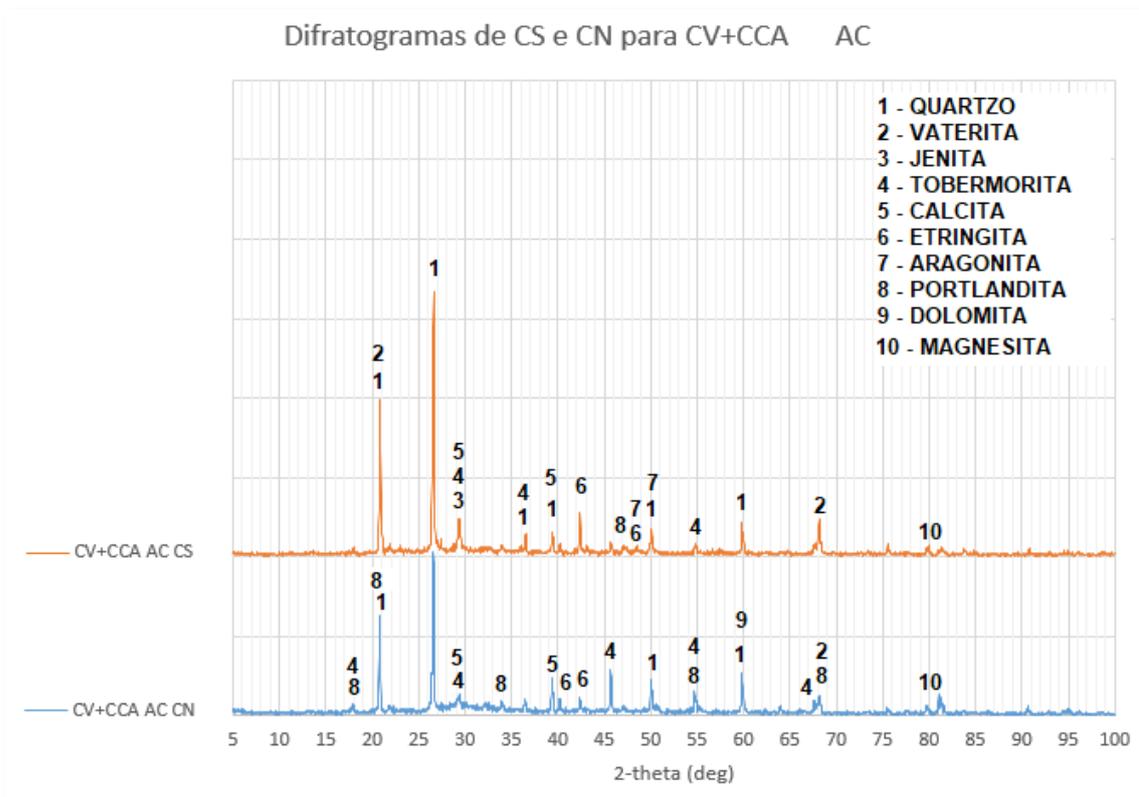
Em comparação com o outro traço binário submetido à carbonatação natural, ao contrário do que foi constatado em CV NAT CS, o difratograma de CCA NAT CS não apresenta picos referentes aos hidratos etringita e C-S-H. A ausência de etringita nestas misturas pode ser explicada pelo baixo teor de  $Al_2O_3$  nas CCA utilizadas nas moldagens de AC e NAT (0,26% e 0,25%, respectivamente) em comparação, por exemplo, com os teores verificados nas CV (24,37% para AC e 25,89% em NAT).

Na CN de CCA NAT os carbonatos presentes são vaterita, calcita e dolomita. Os carbonatos constatados nos ensaios de DRX de CV AC CN foram calcita e magnesita. Nas duas camadas estudadas, o traço CCA NAT apresentou, portanto, uma maior variação de fases de carbonatos do que nas misturas com CV. Tal característica também foi observada no traço com CCA submetido à carbonatação acelerada. Assim, pode-se presumir que concretos com a pozolana CCA, quando expostos à carbonatação, produzem fases mais diversificadas de carbonatos do que aqueles com CV. Isto se deve, além das diferenças químicas entre as duas adições,

por exemplo, à maior finura dos grãos de CCA e maior reatividade desta pozolana em relação à CV. Considerando-se que, com o passar do tempo, os carbonatos menos estáveis vaterita e aragonita podem transformar-se em calcita, permite-se supor que estas fases de carbonatos, quando gerados pela carbonatação de traços com CCA, são mais estáveis do que aqueles formados pela carbonatação de concretos com CV.

No difratograma de CV+CCA AC CS, apresentado na Figura 4.4.6, observa-se um pico referente à CH na posição  $47,15^\circ 2\theta$ , indicando que neste traço ternário, o efeito conjunto da carbonatação e das reações pozolânicas não consumiu totalmente este composto. A posição  $2\theta$  do pico em questão é listado por Highway Research Board (1972) como uma das posições de maior intensidade para o CH.

Figura 4.4.6 – Difratogramas combinados de CS e CN para CV+CCA AC.



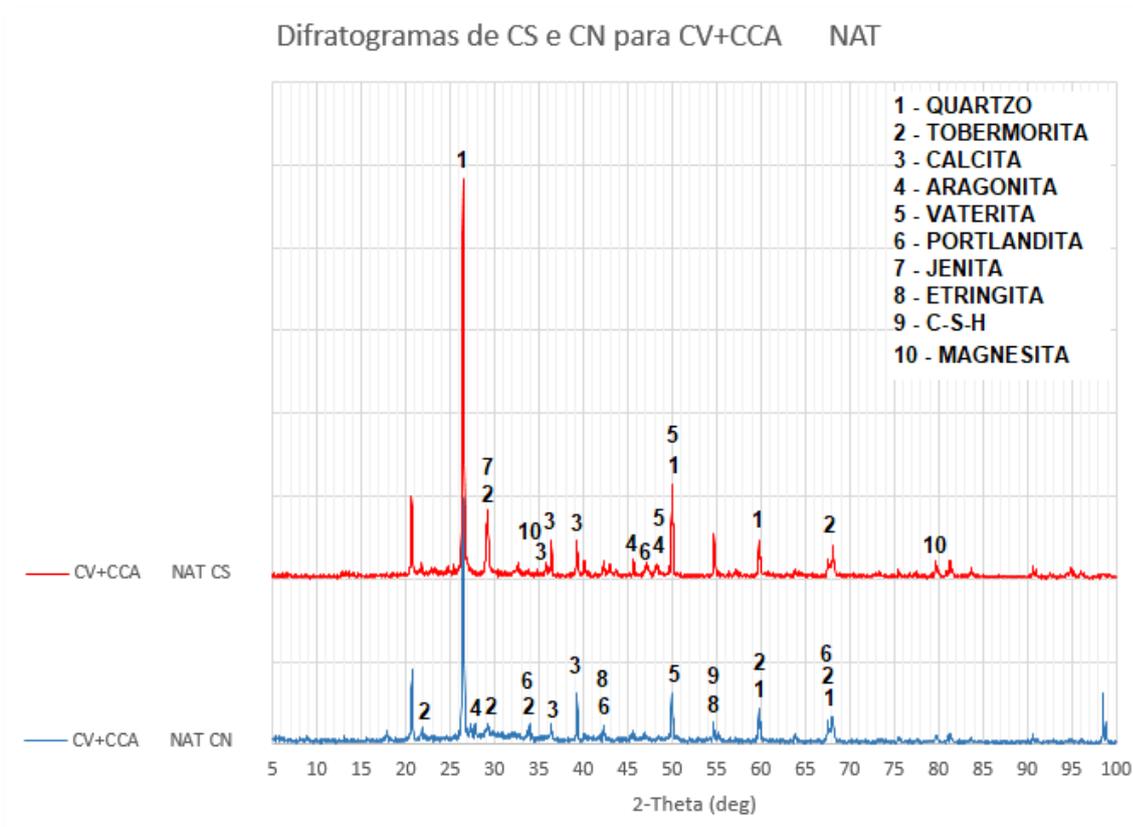
Fonte: Autor.

A camada não carbonatada de CV+CCA AC apresenta em seu difratograma os mesmos carbonatos constatados na camada carbonatada do concreto, ou seja,

calcita, aragonita, magnesita e vaterita, e ainda dolomita. A presença de dolomita na CN indica que nesta camada ocorreu a combinação de fases de calcita e magnesita.

Embora o difratograma de CV+CCA NAT CS (Figura 4.4.7) tenha apresentado um pico de CH na posição  $47,12^\circ 2\theta$ , o ensaio de TG-DTG do mesmo traço/camada não detectou a presença deste composto.

Figura 4.4.7 – Difratogramas combinados de CS e CN para CV+CCA NAT.



Fonte: Autor.

Os carbonatos verificados na CS desta amostra são calcita, aragonita, magnesita e vaterita. Estes carbonatos são os mesmos observados no traço correspondente submetidos à carbonatação acelerada. Quanto aos silicatos, picos de tobermorita e jenita também são verificados em CV+CCA NAT CS.

Após a análise individual dos resultados de DRX, salienta-se que nos difratogramas de REF AC CS, REF AC CN, CV AC CN, CV NAT CN e CV+CCA AC CN foi verificada a presença de portlandita em picos muito próximos da posição  $34^\circ 2\theta$ . Segundo Castellote *et al.* (2009) este pico só é observável em concretos não-

carbonatados ou sob carbonatação natural. Salienta-se que os autores afirmam que sob concentrações de dióxido de carbono de até 3%, as fases geradas na carbonatação acelerada do concreto são muito similares às aquelas formadas na carbonatação natural, com concentração de 0,03% de CO<sub>2</sub>. Na presente pesquisa os traços REF e CV sob carbonatação acelerada também apresentaram um pico de portlandita nesta posição 2θ. Em estudos de Medeiros *et al.* (2017) com concretos submetidos à carbonatação acelerada, os autores também relatam a existência de picos de portlandita nesta posição 2θ dos concretos sob [CO<sub>2</sub>] de 5%. A explicação pode estar nas diferenças entre a composição química dos cimentos e pozolanas utilizados por Castellote *et al.* (2009), bem como na diferença de a/mc das pesquisas e nas diferenças microestruturais dos concretos estudados nas pesquisas citadas.

Em trabalho de Thiery *et al.* (2007), os autores afirmam que as formas de carbonatos vaterita e aragonita são verificadas em testes acelerados e tendem a transformar-se em calcita ao longo do tempo, desaparecendo do material. No entanto, em concretos expostos à ambientes secos, estes compostos podem persistir na pasta. Nos concretos sob estudo neste trabalho, os testes de DRX acusaram a existência de vaterita e aragonita mesmo nos concretos sob carbonatação natural por vinte anos. Visto que estes concretos estavam armazenados em ambiente abrigado, pode-se supor que a umidade interna do material não tenha sido suficientemente alta para a total conversão de vaterita e aragonita em calcita.

Chama a atenção que, dentre os traços estudados, nenhuma das misturas binárias com CCA apresentou picos para etringita em nenhuma das duas camadas. Tal fato pode estar relacionado ao baixo teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição das CCA utilizadas.

O Quadro 4.4.1 apresenta o número de picos de cada composto estudado observados nos difratogramas dos concretos analisados.

Dentre os cinco carbonatos cuja presença foi confirmada nos ensaios de DRX, destaca-se a calcita e a magnesita, ambos com 22 picos, seguidos da vaterita, com 18 picos, aragonita, com 11 picos e dolomita, com 8 picos. Se, conforme já comentado, de acordo com Šauman (1971) e Villain *et al.* (2007), a vaterita e a aragonita são formadas preferencialmente pela carbonatação dos silicatos e podem

vir a transformar-se em calcita, é válido supor que o teor de calcita tende a aumentar com o tempo. No entanto, seria natural também supor que os traços NAT, após vinte anos de carbonatação, apresentassem teores de calcita maiores do que seus pares AC. Esta tendência foi observada em CCA e CV+CCA.

Quadro 4.4.1 – Número de picos de cada composto nos difratogramas.

		Número de picos nos Difratogramas									
		Carbonatos					Silicatos				CH
		Calcita	Vaterita	Aragonita	Dolomita	Magnesita	C-S-H	Jenita	Tobermorita	Etringita	
REF AC	CS	3	1	1	1	2	1	0	3	0	2
	CN	1	1	0	1	1	1	1	5	1	3
CV AC	CS	1	3	2	1	3	0	1	3	0	0
	CN	1	0	0	0	2	1	0	2	1	5
CV NAT	CS	1	3	1	1	3	1	0	2	2	0
	CN	1	0	0	0	2	1	0	2	2	5
CCA AC	CS	1	1	1	1	2	0	0	2	0	1
	CN	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1
CCA NAT	CS	2	1	1	1	2	0	0	2	0	1
	CN	1	1	0	1	0	0	0	2	0	1
CV+CCA AC	CS	2	2	2	0	1	0	1	3	2	1
	CN	2	1	0	0	1	0	0	5	2	5
CV+CCA NAT	CS	3	2	2	0	2	0	1	2	0	1
	CN	2	1	1	0	0	1	0	5	2	3

Fonte: Autor.

Observa-se que a camada carbonatada dos traços com pozolanas, tanto AC quanto NAT, apresentou mais picos de aragonita e vaterita do que o traço REF, devido, provavelmente, a maior quantidade de C-S-H secundário derivado das reações pozolânicas nos traços com adições que, ao carbonatar, geram estas fases de carbonatos.

A constatação, nos difratogramas aqui analisados, da presença de cinco tipos de carbonatos nos traços com adições minerais, tanto binários quanto ternários, confirmam os achados de Wu e Ye (2015) de que em concretos com pozolanas, devido ao baixo teor de CH da pasta, a carbonatação consome mais o C-S-H, gerando fases mais diversificadas de carbonatos além da calcita.

#### 4.5 TERMOGRAVIMETRIA (DTG-TGA)

A perda de massa da decomposição do CH ocorre entre 400° e 500°C e os carbonatos se decompõem, segundo Thiery *et al.* (2007), entre 550°C e 990°C. Assim, para calcular a quantidade destes compostos, utilizaram-se as equações apresentadas por Lothenbach *et al.* (2016). O teor de água combinada do concreto a partir dos dados de perda de massa da amostra entre 105° e 400°C, foi obtido segundo Bhatta (1986).

Thiery *et al.* (2007) afirmam que a decomposição dos carbonatos ocorre em três faixas de temperatura, de acordo com o nível de carbonatação do concreto. Essas faixas ocorrem devido aos carbonatos se apresentarem em fases mais ou menos estáveis termicamente. Assim, tem-se a faixa I, onde 780°C < T < 990°C; a faixa II, 680°C < T < 780°C; e a faixa III, 550°C < T < 680°C. Destacam que as três formas de carbonato de cálcio formadas na carbonatação - calcita, vaterita e aragonita - decompõem-se nas faixas I e II.

Sabe-se que nos ensaios de Termogravimetria a perda de massa da decomposição do CH ocorre entre 400° e 500°C. Assim, Lothenbach *et al.* (2016) obtém os teores de CH do concreto através da fórmula:

$$CH_{\text{MEDIDO}} = WL_{\text{CH}} \times (m_{\text{CH}} / m_{\text{H}_2\text{O}}) = WL_{\text{CH}} \times (74/18) = WL_{\text{CH}} \times 4,11 \quad (4.5.1)$$

onde:  $WL_{\text{CH}}$ : perda de massa devido à evaporação da água entre 400°-500°C;

$m_{\text{CH}}$ : massa molecular do CH = 74g/mol;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ : massa molecular da água = 18g/mol.

Destacam, ainda, que a calcita, cuja decomposição ocorre acima de 600°C, decompõe segundo a equação:



e cujo teor no concreto pode ser calculado por:

$$\text{CaCO}_{3\text{MEDIDO}} = WL_{\text{CaCO}_3} \times (m_{\text{CaCO}_3} / m_{\text{CO}_2}) = WL_{\text{CaCO}_3} \times (100/44) = WL_{\text{CaCO}_3} \times 2,27 \quad (4.5.3)$$

onde:  $WL_{\text{CaCO}_3}$  = perda de massa do composto no ensaio acima de 600°C,

$m_{\text{CaCO}_3}$  : massa molecular do  $\text{CaCO}_3$  = 100g/mol;

$m_{\text{CO}_2}$  : massa molecular do  $\text{CO}_2 = 44\text{g/mol}$ .

Segundo Lothenbach *et al.* (2016), os métodos acima só devem ser utilizados para determinação de portlandita e calcita e não servem para C-S-H, visto que a perda de água deste composto na DTG abrange uma variação muito grande de temperatura. O teor de água combinada do concreto a partir dos dados de perda de massa da amostra entre 105° e 400°C, segundo Bhatta (1986) pode ser obtido por:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{COMB}} = (\text{Ldh} + \text{Ldx}) + [0,41 \times (\text{Ldc})] \quad (4.5.4)$$

onde:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{COMB}}$  : teor de água combinada;

Ldh: perda de massa na desidratação do C-S-H gel entre 105° e 400°C;

Ldx: perda de massa da desidroxilação do CH entre 400° e 500°C;

Ldc: perda de massa na descarbonatação dos carbonatos acima de 600°C.

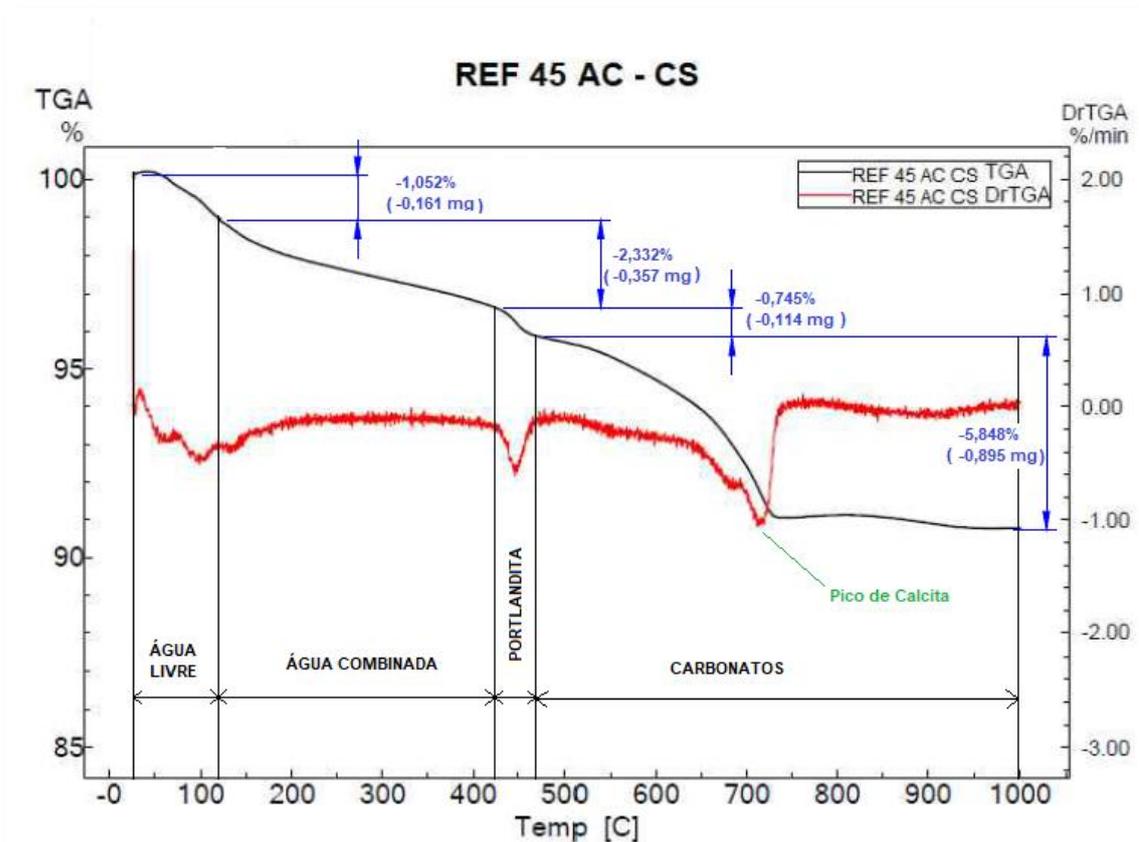
É importante salientar que as faixas de temperatura correspondentes às perdas de massa dos compostos podem variar de acordo com os autores utilizados na revisão bibliográfica. Nesta pesquisa utilizou-se como referência faixas de temperaturas semelhantes para cada tipo de composto de acordo com Bhatta (1986), Thiery *et al.* (2007), Castellote *et al.* (2009), Morandea *et al.* (2014), Deboucha *et al.* (2017), entre outros.

Note-se que nem sempre os gráficos dos ensaios termogravimétricos fornecem dados suficientes para a determinação de um dado composto. Blanco *et al.* (1992) citam, por exemplo, que o C-S-H gel perde água de modo contínuo dentro de uma faixa ampla de temperatura, assim, não há um sinal singular que caracterize este composto no gráfico de DTG. Por outro lado, o CH e a etringita perdem água a uma temperatura constante, fornecendo um sinal endotérmico característico no DTG. Assim, naturalmente, no concreto completamente carbonatado o sinal referente a desidroxilação da portlandita não pode ser detectado. Em outro exemplo, Villain *et al.* (2007) destacam que a dissociação térmica do carbonato de cálcio é influenciada pelo tamanho dos grãos do material. Assim, a calcita resultante da carbonatação se dissocia antes da calcita contida nos agregados calcários, ou seja, fatores físicos podem influenciar na faixa de temperatura de decomposição do composto. Nesta mesma linha, Lilkov *et al.* (2012) constataram que em pastas com adições minerais, CV em particular, as curvas de TG sofrem um pequeno deslocamento em direção à temperaturas mais altas em relação a pastas sem adições.

Os ensaios de DRX acusaram a presença de três tipos de carbonato de cálcio (calcita, aragonita e vaterita), um tipo de carbonato de magnésio (magnesita) e um de carbonato de cálcio-magnésio (dolomita). Nas análises dos dados de TG, todos estes compostos são referidos genericamente como *carbonatos*, ou nomeados especificamente quando necessário.

Os intervalos de temperaturas utilizados nos cálculos são aqueles obtidos da posição dos picos de cada composto obtidos dos diagramas de DTG. A Figura 4.5.1 apresenta um exemplo de gráfico de dados de TG-DTG de uma das amostras deste estudo. Os diagramas dos demais traços/profundidades desta pesquisa podem ser consultados no *Apêndice A* deste trabalho. As variações dos teores de carbonatos, portlandita e água combinada nos traços estudados são mostrados na Figura 4.5.2, todos em % da massa total da amostra.

Figura 4.5.1 – Exemplo de gráfico de DTG-TGA.



Fonte: Autor.

A análise dos gráficos e dados de DTG-TGA obtidos permitiu o cálculo dos valores apresentados no Quadro 4.5.1.

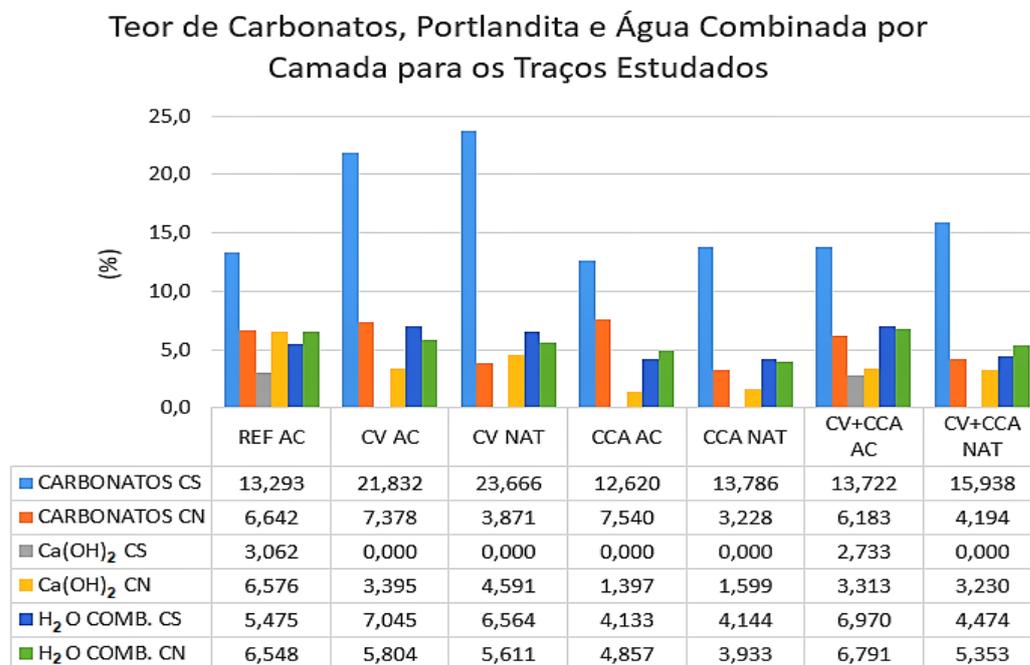
Quadro 4.5.1 – Teores de carbonatos, hidróxido de cálcio e água combinada nas camadas CS e CN dos concretos estudados.

	Carbonatos (%)			Portlandita (%)			Água combinada (%)		
	Camada		Variação CS-CN (%)	Camada		Variação CS-CN (%)	Camada		Variação CS-CN (%)
	CS	CN		CS	CN		CS	CN	
REF AC	13,29	6,64	-50,03	3,06	6,58	114,77	5,47	6,55	19,61
CV AC	21,83	7,38	-66,21	0,00	3,39	-	7,04	5,80	-17,62
CCA AC	12,62	7,54	-40,26	0,00	1,40	-	4,13	4,86	17,52
CV+CCA AC	13,72	6,18	-54,94	2,73	3,31	21,20	6,97	6,79	-2,57
REF NAT	*	*	-	*	*	-	*	*	-
CV NAT	23,67	3,87	-83,64	0,00	4,59	-	6,56	5,61	-14,51
CCA NAT	13,79	3,23	-76,59	0,00	1,60	-	4,14	3,93	-5,08
CV+CCA NAT	15,94	4,19	-73,69	0,00	3,23	-	4,47	5,35	19,66

\* Não existiam mais cp dos traços de referência originais.

Fonte: Autor.

Figura 4.5.2 – Variação dos teores dos compostos estudados na camada carbonatada (CS) e não-carbonatada (CN) por traço.



Fonte: Autor.

#### a) Carbonatos:

Para todos os traços, conforme esperado, a CS apresentou teores maiores de carbonatos do que as CN. Tais valores atestam o principal efeito da carbonatação

do concreto: a formação de carbonato de cálcio a partir da reação do dióxido de carbono com os hidratos do material. O traço REF AC apresentou na CS um teor de carbonatos igual à duas vezes o valor observado em sua CN; o concreto CV AC mostrou uma quantidade três vezes maior de carbonatos na CS do que na CN; em CV NAT, por sua vez, verificou-se um teor de carbonatos seis vezes maior em CS em relação à CN.

Os traços REF AC e CV AC mostraram teores semelhantes de carbonatos nas respectivas CN, porém, CV AC apresentou teor de carbonatos muito maior que REF AC na CS. O teor consideravelmente menor de carbonatos da CS de REF em relação à mesma camada dos traços com CV pode ser explicado pela diferença na velocidade das reações do CH e do CSH com o  $\text{CO}_2$ , relatado por Castellote *et al.* (2008). Nos traços com CV, visto que o hidróxido de cálcio, cuja reação com o dióxido de carbono é mais lenta, já foi totalmente consumido nas reações pozolânicas e na carbonatação, a formação de carbonatos pela reação do C-S-H com o  $\text{CO}_2$  é predominante e mais rápida nestas misturas. Em REF, por outro lado, como existe mais CH remanescente da hidratação do cimento, a formação de carbonatos pela carbonatação continua regido pela reação mais lenta do CH, ou seja, há a necessidade de mais tempo para a formação deste composto. No entanto, em comparação com os traços binários e ternários com CCA, tanto AC quanto NAT, REF AC mostrou valores próximos para os teores de carbonatos na CS. Destaca-se o fato de que, embora as profundidades carbonatadas dos concretos REF AC tenham sido muito menores do que aquelas verificadas nos traços com CCA, os teores de carbonatos mostraram-se semelhantes nos ensaios termogravimétricos. A provável causa é o maior teor de CH nos concretos REF em relação àqueles com pozolanas, gerando mais carbonatos derivados da carbonatação deste composto nos traços sem adições, mesmo com menor profundidade carbonatada. Aqui, salienta-se a afirmação de Sulapha *et al.* (2003) de que dentre todos os compostos carbonatáveis do concreto, o  $\text{CO}_2$  apresenta maior tendência de reação com o hidróxido de cálcio.

Na CS, ambos os traços com CV apresentaram quantidades semelhantes de carbonatos, no entanto, na CN, o traço submetido à carbonatação acelerada formou o dobro da quantidade de carbonatos do que o concreto com a pozolana sob carbonatação natural. Salienta-se que todos os traços reconstituídos, REF AC, CV AC, CCA AC e CV+ CCA AC apresentaram valores semelhantes de carbonatos em

CN; e os traços NAT (CV, CCA e CV+CCA) também apresentaram quantidades semelhantes entre si de carbonatos. Assim, as diferenças nos teores deste composto verificadas entre as CN dos traços AC e NAT pode ser atribuída às ações físico/químicas dos cimentos e pozolanas utilizados nas moldagens dos traços estudados. Note-se que, ao contrário do relatado por Castellote *et al.* (2009), o maior teor de carbonatos na CS foi observado nos concretos sob carbonatação natural em relação aos mesmos traços submetidos ao processo acelerado. Esta diferença pode estar relacionada à composição química do cimento e adições, bem como aos distintos teores de CO<sub>2</sub> e umidade relativa do ambiente de exposição dos concretos.

Destaca-se, na análise dos teores de carbonatos, os traços com CV, tanto AC quanto NAT, que apresentaram valores semelhantes entre si e, em média, 75% maiores do que os outros traços. A análise dos teores de carbonatos na CN dos traços com CV mostra valores semelhantes aos demais traços. A análise das profundidades carbonatadas dos traços com pozolanas, binários e ternário, tanto AC quanto NAT, mostrou profundidades carbonatadas parecidas entre os traços: CV AC, 8,92 mm; CCA AC, 9,92 mm; CV+CCA AC, 6,35 mm; CV NAT, 7,89 mm; CCA NAT, 9,05 mm e CV+CCA NAT, 9,68 mm. Assim, visto que as profundidades carbonatadas dos traços com CV são semelhantes àsquelas dos demais traços com adições nas duas modalidades de carbonatação e que o teor de carbonatos na CN de todas as misturas são semelhantes entre si para AC e para NAT, pode-se inferir que a CV torna o concreto mais suscetível à formação de carbonatos quando submetidos à carbonatação do que a CCA ou que o concreto de referência. A explicação para este fato pode estar na análise da composição química das pozolanas utilizadas por Vagheti (1999) e desta pesquisa. Ao analisar aqueles dados, nota-se que as CV utilizadas nas moldagens dos concretos apresentaram teores de MgO mais de duas vezes maior do que a quantidade deste composto em CCA para AC e mais de três vezes maior do que CCA em NAT. Deve-se somar a estes teores de MgO das pozolanas o teor deste composto nos CP V utilizados nas moldagens (3,06% em AC e 3,66% em NAT) nos traços binários. Visto que, dentre os carbonatos formados no processo de carbonatação e identificados nos ensaios de DRX, detectou-se a ocorrência de magnesita (carbonato de magnésio), parte do maior teor de carbonatos dos traços com CV detectados de forma genérica nos ensaios de DTG-TGA, pode ser explicado pela provável formação deste composto

em maior quantidade do que nos traços com CCA, inclusive no traço ternário. Com efeito, os ensaios de DRX mostraram, além de quatro picos de magnesita em CV NAT CS, a presença de picos referentes a este composto, em ambos os traços, em  $32,5^\circ 2\theta$ , que é a posição de maior intensidade para o carbonato de magnésio nos ensaios de DRX. Picos referentes a este composto *nesta posição 2 $\theta$*  não foram observados nos demais traços/camadas. Mo e Panesar (2012) relatam que a descarbonatação da magnesita ocorre entre  $500^\circ$  e  $650^\circ\text{C}$  e na análise das curvas nos gráficos de DTG de CV AC CS e CV NAT CS observa-se uma leve mudança na curvatura da linha da derivada neste intervalo de temperatura. Além disso, percebe-se que os traços ternários, com 10% de CV e 15% de CCA, apresentaram teores de carbonatos com valores intermediários àqueles verificados em CV CS e CCA CS, tanto AC quanto NAT.

O traço REF AC, embora tenha apresentado profundidade carbonatada inferior à 1,0 mm, mostrou teor de carbonatos muito próximos aos apresentados pelos traços com CCA e pelo traço ternário. Na composição química do CP V utilizado nas moldagens AC, verifica-se que o teor de MgO é três vezes maior do que o da CV utilizada nas moldagens AC e seis vezes maior do que a quantidade deste composto na CCA utilizada. Assim, reforça-se a ideia de que a quantidade de MgO nos materiais brutos, CP V, CV e CCA, e consequente formação de fases carbonatáveis de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (MUNTEAN *et al.*, 2005) é determinante para o volume de carbonatos gerado durante a carbonatação, na forma de magnesita.

Šauman (1971) relata que a carbonatação acelerada de fases de CSH sob baixas concentrações de  $\text{CO}_2$  (até 10%) forma o carbonato vaterita. Este carbonato, quando aquecido até o intervalo de  $440^\circ$ - $470^\circ\text{C}$  transforma-se em uma fase de calcita pouco cristalina denominada calcita II, perceptível nos gráficos de DTG-TGA pela suave inclinação das curvas no intervalo de temperatura correspondente. Esta fase se decompõe entre  $500^\circ$ - $700^\circ\text{C}$ , enquanto que a calcita formada pela carbonatação natural destas fases de CSH é decomposta no intervalo de  $750^\circ$ - $950^\circ\text{C}$ . Os difratogramas dos concretos ora estudados mostraram a existência de vaterita nas amostras ensaiadas, e os gráficos de DTG-TGA das amostras confirmam a presença deste carbonato pelo leve decaimento de massa observado entre  $500^\circ$ - $700^\circ\text{C}$ , em contraste com a acentuada inclinação das curvas apresentadas acima de  $700^\circ\text{C}$ .

Analogamente às observações de Šauman (1971) sobre a transformação da vaterita, resultante da carbonatação do C-S-H, em calcita, Villain *et al.* (2007) e Bernal *et al.* (2013) afirmam que a aragonita, também produto da carbonatação do C-S-H, transforma-se em calcita ao longo do tempo. As afirmações descritas acima corroboram a observação de Thiery *et al.* (2007) de que as formas de  $\text{CaCO}_3$  menos cristalizadas e termodinamicamente meta-estáveis correspondem à carbonatação do C-S-H. Isso explica a presença de calcita em todas as amostras carbonatadas de concreto obtidas e discutidas nos ensaios de DRX.

Na análise dos carbonatos, chama a atenção a presença destes compostos mesmo na CN, onde não houve carbonatação verificada pelo método da fenolftaleína. A explicação para este fato pode estar nas afirmações de Peter *et al.* (2008) e de Thiery (2007) de que a área carbonatada do concreto vai além do limite da frente de carbonatação verificada com fenolftaleína. Da mesma forma, Galan *et al.* (2010), Chang e Cheng (2006) e Ashraf (2016) observam que, ao utilizar o método da fenolftaleína para medir a profundidade de carbonatação, a área do concreto com pH acima de 9,0, embora tenha coloração carmesim, pode já estar parcialmente carbonatada. Em pesquisa realizada por Han *et al.* (2015), os autores afirmaram que as amostras retiradas da região incolor do concreto após o uso de fenolftaleína acusaram a presença de portlandita, o que sugere a existência de uma zona de transição na frente de carbonatação onde o CH ainda não foi totalmente consumido e há a formação de carbonatos. Assim, é válido supor que, mesmo retirando-se as amostras de uma região onde a fenolftaleína assumiu a coloração carmesim – ou seja, visualmente não carbonatada –, estes concretos poderiam estar *parcialmente carbonatados*, acusando, então, a presença de carbonatos nos ensaios de TG. Além disso, pode-se assumir que o concreto começa a carbonatar no momento da moldagem (THIÉRY *et al.*, 2011) e que, portanto, independente da profundidade de retirada da amostra do concreto endurecido, haverá carbonatos presentes no material. Além disso, nota-se que os concretos submetidos à NAT apresentaram teores de carbonatos menores em CN em relação a seus pares AC: valor 47,5% menor entre os traços com CV; 57,2% menores entre os traços com CCA; e 32,2% menores para CV+CCA. Esta diferença pode estar relacionada à maior concentração de  $\text{CO}_2$  a que os traços AC foram expostos, ou seja, pode haver carbonatos nas CN gerados pela carbonatação e que estavam nas porções de concreto adiante da frente de carbonatação e os teores destes compostos podem

estar diretamente relacionados com os teores de dióxido de carbono a que os cp foram submetidos.

Embora tanto os concretos AC quanto NAT tenham apresentado carbonatos em CN, nota-se que os teores destes compostos em NAT são inferiores aos verificados em AC. Isto deve-se, provavelmente, à alta concentração de  $\text{CO}_2$  aliada ao teor de umidade constante na câmara de carbonatação acelerada, fazendo com que as camadas mais profundas do concreto carbonatem, mas sem que o pH do material tenha baixado o suficiente para descolorir a fenolftaleína. Outra explicação plausível para a existência de uma quantidade maior de carbonatos nas CN dos concretos sob AC é o maior teor de filler calcário existente no cimento utilizado na reconstituição dos traços em relação àquele utilizado nas moldagens originais.

#### *b) Hidróxido de Cálcio*

Os resultados de termogravimetria não apresentaram picos no intervalo de temperatura correspondente à perda de massa de CH na CS dos traços com CV AC e NAT, bem como nas CS de CCA NAT e CV+CCA NAT. Já em CV+CCA AC CS, foi constatado um teor de 2,73% de CH, valor próximo do observado na CS de REF AC. Isto indica que, na CS, os concretos binários sob AC e todos os traços com pozolanas sob NAT, tiveram toda a sua reserva de hidróxido de cálcio consumida pelas reações de carbonatação e consequente formação de carbonatos e liberação de água, bem como pelo efeito pozolânico. Para REF AC observou-se uma quantidade remanescente de pouco mais de 3% de CH na CS. Os teores residuais de portlandita nas CS de REF AC e CV+CCA AC podem ser o resultado da formação de uma cobertura de carbonatos que envolve os cristais de CH, dificultando o acesso de  $\text{CO}_2$  a estes cristais remanescentes durante a carbonatação. Este fenômeno, relatado por Thiery *et al.* (2007 e 2011), Villain *et al.* (2007), Pham (2013), e Shah e Bishnoi (2018), decorre do consumo muito rápido de CH durante o início do processo de carbonatação. Visto que os sinais de portlandita residuais foram observados em dois traços submetidos à carbonatação acelerada com altas concentrações de  $\text{CO}_2$ , é factível que nestes concretos a carbonatação inicial do CH tenha ocorrido de modo a formar a cobertura de carbonatos nos cristais de portlandita, evitando assim o consumo total deste hidrato, tanto pelo efeito pozolânico, quanto pela carbonatação.

Outra possibilidade para a presença de CH remanescente na CS, principalmente no traço CV+CCA AC, é o fato de que, segundo Muntean *et al.* (2005), em testes acelerados normalmente se considera que a hidratação do cimento está completa. No entanto, sabe-se que este é um processo lento, principalmente em misturas com pozolanas muito finas, e que, em concretos jovens, pode ocorrer simultaneamente com a carbonatação. Desta forma, pode acontecer uma competição adicional pela carbonatação, não só entre o CH e o C-S-H, mas também com fases não hidratadas do cimento, como C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S, por exemplo. Assim, sobraria menos dióxido de carbono para reagir com a portlandita que, ao fim do processo acelerado, ainda persiste na camada de concreto carbonatado.

Ressalta-se que, embora os resultados dos ensaios de DTG-TGA de CCA AC CS, CCA NAT CS e CV+CCA NAT CS não tenham mostrado a presença de portlandita, nas análises de DRX os difratogramas destas mesmas amostras apresentaram um pico de pequena intensidade de CH. Tendo em vista que os ensaios de DRX e DTG-TGA são complementares e servem para corroborar os resultados entre si, pode-se considerar a possibilidade de que os referidos picos observados no DRX descrevem outro composto na mesma posição 2θ da portlandita, já que a Termogravimetria não acusa a presença deste composto nas amostras em questão.

Na camada CN todos os três traços submetidos à termogravimetria indicaram presença de CH, sendo que o maior teor foi observado em REF AC. Os teores mais baixos de CH nos traços com CV em relação à REF AC são explicados devido ao consumo deste composto nas reações pozolânicas, o que também influencia no teor nulo de CH na CS observado nos concretos com pozolana.

Morandea *et al.* (2014) destacam que o CH e o CSH carbonatam simultaneamente no início do processo, porém, enquanto o CSH ainda reage com o CO<sub>2</sub>, a carbonatação do CH diminui de intensidade e se extingue. Segundo os autores, isto se deve ao fato de que o CH se torna menos acessível para o processo de carbonatação à medida que é consumido. No entanto, a formação de carbonatos não acaba quando toda a portlandita é consumida, pois o processo continua com a descalcificação do CSH (CASTELLOTE *et al.*, 2009). Já Thiery *et al.* (2007) afirmam que a carbonatação do CH e do CSH pode ser simultânea, mas apenas após um período durante o qual a carbonatação da portlandita parece ter prioridade. Esta última afirmação parece encontrar ressonância na observação de Sulapha *et al.*

(2003) de que a maior afinidade de combinação do dióxido de carbono é com o hidróxido de cálcio. Assim, é razoável afirmar que o  $\text{CO}_2$ , ao penetrar no concreto, reaja primeiro com o CH e, após, com o CSH.

Na camada não-carbonatada, verifica-se que os concretos CV NAT e CCA NAT contém maior quantidade de CH do que seus pares expostos à AC. Tal diferença explica-se pelo fato de que o concreto submetido à carbonatação natural tem vinte anos de idade a mais do que aquele que passou pelo processo acelerado. Sabe-se que a hidratação do concreto é um processo contínuo, assim, é plausível que CV NAT apresente maior teor de compostos derivados da hidratação do CP do que seu traço reconstituído duas décadas depois. No entanto, a análise do teor de CH na CN dos traços ternários AC e NAT mostra valores semelhantes, com o traço AC apresentando um valor apenas 0,083% maior do que NAT em valores absolutos. Outro fator que pode ser considerado é o efeito sinérgico das reações pozolânicas entre a CV e a CCA com o CH no traço ternário sob AC: pode ter ocorrido maior dificuldade de penetração do  $\text{CO}_2$  na CS, resultando em um teor de CH positivo. Além disso, na CS dos concretos sob NAT houve mais tempo para a hidratação do cimento e a penetração do  $\text{CO}_2$  ser, assim, menos dificultada.

Segundo Wu e Ye (2015) e Song *et al.* (2018), o teor de calcita no concreto aumenta simultaneamente com a desidratação da portlandita. Esta afirmação se confirma nesta pesquisa ao observar-se nos dados colhidos nos ensaios de DTG-TGA que, da CS para a CN, os teores de  $\text{CaCO}_3$  diminuem enquanto que os teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  aumentam em todos os traços estudados.

### c) Água Combinada

O teor de água combinada ou água quimicamente ligada obtido nos ensaios de Termogravimetria no intervalo de temperatura até  $400^\circ\text{C}$  corresponde aos hidratos resultantes da reação de hidratação do CP V, como C-S-H gel, tobermorita, jenita e etringita, bem como, nos concretos com pozolanas, às fases adicionais de CSH proporcionadas pelo efeito pozolânico.

Castellote *et al.* (2008) afirmam que a carbonatação implica não só na redução do teor de portlandita, mas também de outras fases da pasta de cimento, como etringita e C-S-H, enquanto o teor de carbonatos aumenta progressivamente. A formação de carbonatos não acaba quando toda a portlandita é dissolvida,

enquanto continua se formando à medida que mais íons  $\text{Ca}^{2+}$  são removidos do CSH em sua decalcificação (CASTELOTTE *et al.*, 2009).

Em pesquisa de concretos com adição de 50% de CV com quatro anos de idade publicada por Wang *et al.* (2012), constatou-se que mais de 70% da pozolana adicionada à mistura permanecia inerte, proporcionando apenas efeito filler. O autor destaca que na idade pesquisada, embora menos de 30% da CV tenha reagido no efeito pozolânico, a maior parte do CH proveniente da hidratação do cimento havia sido consumida por esta reação. Assim, pode-se supor que, em concretos com pozolanas, após os primeiros anos de idade, a carbonatação consome eminentemente o CSH da pasta, o que justificaria teores menores de água combinada na camada carbonatada. No entanto, para verificar esta possibilidade, deveria ser feita a quantificação do CSH adicional nesta camada que foi proporcionado pela reação pozolânica, o que não foi possível nesta pesquisa.

Embora os resultados apresentados no Quadro 4.5.1 mostrem o aumento no teor de carbonatos da CS em relação à CN, observa-se que os traços CV AC, CV+CCA AC, CV NAT e CCA NAT apresentaram teores decrescentes de  $\text{H}_2\text{O}$  combinada da superfície para o interior do concreto. Comportamento inverso foi observado para REF AC, CCA AC e CV+CCA NAT que mostraram maior quantidade de água quimicamente ligada em CN do que na CS. Tendo em vista as variações nos teores de água combinada dos traços em estudo mostrados no Quadro 4.5.1, não se pode atribuir um comportamento padrão para os concretos com pozolanas de CS e CN, tanto AC quanto NAT. Considerando-se que o teor de água combinada detectado por termogravimetria refere-se às quantidades presentes no material de fases de CSH, etringita e demais compostos de silicatos, as oscilações observadas para esta variável nos traços com pozolanas podem estar relacionadas à maior ou menor capacidade de uma ou outra pozolana de gerar fases adicionais de CSH no concreto. O CSH secundário formado nas reações pozolânicas, devido à substituição de parte do cimento por cinzas, tem baixa relação Ca/Si (WU e YE, 2015). De acordo com Šavija e Lucović (2016), quando a relação Ca/Si diminui, a taxa de decomposição do CSH devido à carbonatação aumenta. Desta forma, pode-se supor que o teor de água combinada nestes traços diminui.

Além da composição química e física das pozolanas, o tempo de hidratação, as variações no período de cura, a porosidade total e a estrutura dos poros têm influência na produção de fases secundárias destes silicatos pelas pozolanas.

Assim, o aumento ou diminuição irregular no teor de água combinada deve estar relacionado com a produção de fases secundárias de CSH pelas reações pozolânicas em cada um dos traços com adições.

Em valores absolutos, quando comparados com seus pares, os traços com pozolanas sob carbonatação AC e NAT apresentaram teores semelhantes de água combinada nas duas camadas estudadas, o que atesta similaridade de comportamento dos concretos sob as duas modalidades de exposição.

Em geral, os valores observados nos traços CV AC e CV NAT foram parecidos em ambas as camadas estudadas, com pequena variação de 0,48% em CS e de 0,19% em CN entre os dois traços.

A camada mais superficial do concreto apresenta porosidade mais aberta do que o interior do material nas idades iniciais. Portanto, essa camada é mais suscetível à penetração de umidade externa. Visto que os traços com CV apresentaram maior teor de água combinada na CS, pode-se supor que tais valores estejam associados às reações pozolânicas que formam fases secundárias do hidrato CSH. Constatou-se nos ensaios de DRX que, para o traço CV AC, os picos de hidratos aparecem com maior intensidade na CS do que na CN nas posições próximas à  $29^\circ$  e  $39^\circ 2\theta$ , ambas para tobermorita. De forma análoga, para o traço CV NAT, a camada CS mostrou picos de hidratos mais acentuados do que na CN nas posições aproximadas de  $27^\circ$  (etringita) e  $39^\circ 2\theta$  (tobermorita). Contribui para esta análise o fato de que o traço REF AC apresentou teor crescente de água quimicamente ligada da superfície para o interior do concreto: neste traço não há as fases secundárias de CSH derivadas das reações pozolânicas, porém, o CSH existente carbonata e se decompõe na CS, resultando em teores menores de  $H_2O$  combinada nesta camada do que na CN. Para os traços com CCA, conforme já comentado, não houve um comportamento-padrão de diminuição ou aumento na quantidade de água combinada da CS para CN. Mais uma vez pode-se supor que esta oscilação deve estar relacionada à capacidade da CCA de formar novas fases de CSH nas reações pozolânicas, influenciada pelos fatores listados anteriormente (composição química, granulometria, tempo de hidratação, cura, porosidade, relação Ca/Si do CSH secundário, etc.).

Em comparação com os traços com pozolanas, REF AC apresenta teor maior de água quimicamente ligada em CN do que os traços com CV devido ao fato de que esta camada está menos sujeita à umidade externa, visto que apresenta

porosidade total menor do que os traços com CV, conforme analisado no item sobre porosimetria. Acrescente-se a isto o fato de que em misturas sem pozolanas, há necessidade de menor quantidade de água para a hidratação do CP do que nos traços com tais adições. Destaca-se ainda que a análise das profundidades carbonatadas mostrou um amortecimento da carbonatação nos traços com CV, o que não ocorre em REF AC, conforme o ajuste polinomial dos pontos de *profundidade carbonatada x tempo* apresentadas anteriormente. Assim, pode-se supor que os traços com pozolanas já apresentam redução na porosidade devido à presença de carbonato de cálcio, conforme relatado por Castellote *et al.* (2009) e Morandeu *et al.* (2014) entre outros, dificultando a entrada de umidade externa até naCN para propiciar maior hidratação do CP.

Ao se analisar o teor de água combinada na CS e CN, deve-se ter em mente que a quantidade formada destes hidratos sofre influência de três fatores, a saber:

- A formação de CSH secundário em traços com pozolanas;
- Maior acesso à umidade na CS, por estar mais próxima da superfície do concreto do que a CN;
- O consumo de hidratos pela reação de carbonatação na CS.

Então, é plausível que os traços com pozolanas tenham mais água combinada do que REF, pelo efeito pozolânico das adições, e é aceitável que CS tenha maior teor de  $H_2O_{COMB}$  do que CN, pois tem mais acesso de umidade externa para a hidratação do CP, bem como para que as reações pozolânicas ocorram. Por outro lado, a CS está sujeita à carbonatação, que consome também os silicatos, diminuindo o teor de água quimicamente ligada detectada na Termogravimetria nesta camada. Cabe determinar, dos três fatores citados, qual é o fenômeno predominante e sob qual modalidade de carbonatação.

Seguindo esta linha de raciocínio, na análise dos teores de carbonatos, portlandita e água combinada de misturas com pozolanas, tanto em concretos jovens sob AC quanto em concretos maduros sob NAT, surge a questão relatada por Muntean *et al.* (2005): a *competição* entre as reações pozolânicas e a carbonatação, pois os dois fenômenos ocorrem simultaneamente ao longo da vida útil do concreto e consomem o CH da pasta. Na reação pozolânica o CH é convertido em fases secundárias de C-S-H e na carbonatação, em carbonatos. A intensidade das duas reações depende da reserva alcalina inicial gerada pela hidratação da pasta, mas

qual é a mais rápida em cada modalidade de ensaio? Em princípio, a reação pozolânica é mais rápida, pois acontece entre compostos que já estão presentes na pasta desde a moldagem do concreto, enquanto a carbonatação depende da entrada no sistema de um componente externo, o CO<sub>2</sub>, cuja velocidade de difusão ainda é dependente da microestrutura do material e condições de exposição da estrutura.

Já na câmara de carbonatação, visto que o ambiente na câmara climatizada mantém a temperatura e a umidade constantes e em níveis ótimos e que a concentração de CO<sub>2</sub> é muito mais alta do que em ambiente natural, tem-se o processo de carbonatação *acelerada*. Porém, nas condições de ensaio utilizadas nesta pesquisa, com concentração de dióxido de carbono de 3%, não se pode garantir que esta reação ocorra em velocidade mais rápida do que as reações pozolânicas. No concreto exposto ao ambiente natural, sem levar em consideração a cinética das reações, conforme já comentado, pode-se considerar que a reação pozolânica, por ocorrer entre compostos intrínsecos ao concreto com adições, seja mais rápida do que a carbonatação, pois esta última depende da difusão do CO<sub>2</sub> para o interior do material. Assim, a carbonatação natural geraria nos concretos sob esta modalidade de ensaio, teores maiores de C-S-H (H<sub>2</sub>O<sub>COMB</sub>). Mas, na prática, os resultados aqui apresentados mostram o contrário. Os dados obtidos na TG mostram que, nos traços sob processo natural, houve maior formação de carbonatos do que nos traços reconstituídos sob AC, e nos concretos climatizados observou-se teores de água combinada maiores do que seus pares sob NAT. O fato de que, sob NAT não há uma constância na UR do ambiente, ocorrendo, assim, eventualmente, perda de água do concreto para o ar, pode ocasionar períodos de interrupção da reação pozolânica, visto que esta necessita de umidade para ocorrer.

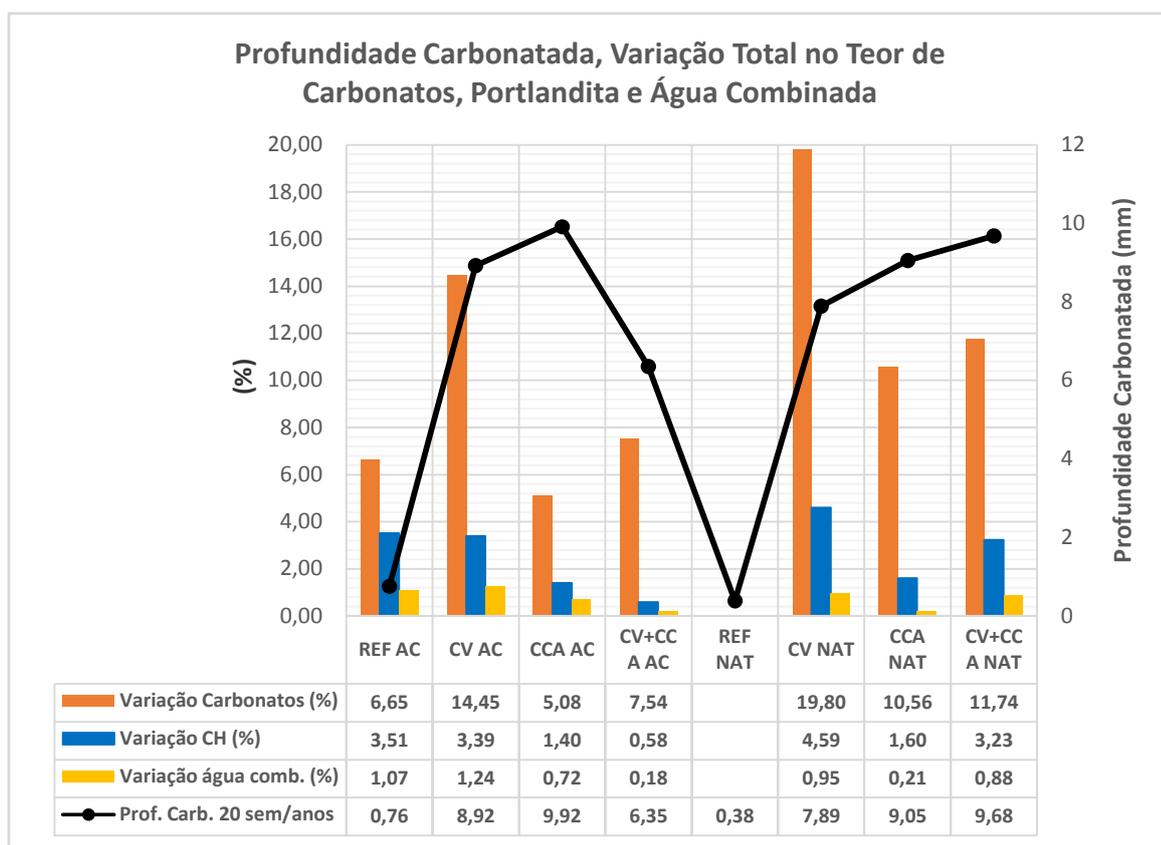
Muntean *et al.* (2005) relatam que nesta competição a evolução da porosidade da pasta pode ser determinante. Considerando a diferença de duas décadas na idade dos concretos estudados, e o fato de que a microestrutura de concretos com pozolanas se desenvolve mais lentamente do que o concreto convencional (GRUYAERT *et al.*, 2013), é razoável supor que a evolução da porosidade dos concretos originais seja muito mais complexa do que a dos traços reconstituídos e tal histórico tenha influência nos processos de carbonatação e reação pozolânica e das fases daí geradas dos traços sob NAT.

d) *Variação nos Teores de Carbonatos, Portlandita e Água Combinada*

As variações dos compostos aqui apresentadas são resultado da subtração simples dos teores verificados nos itens acima para CS e CN, ou seja, dizem respeito ao “saldo” de cada composto nas camadas comparadas.

A Figura 4.5.3 a seguir mostra a variação nos teores de carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e água combinada entre CS e CN dos traços estudados, bem como a profundidade carbonatada em 20 semanas/anos. No gráfico apresentado foram considerados os valores absolutos das variações de uma camada para a outra.

Figura 4.5.3 – Variação nos teores de carbonatos, portlandita e água combinada e profundidade carbonatada entre CS e CN dos traços estudados em 20 semanas/anos.



Fonte: Autor.

O traço REF AC, dentre os traços sob carbonatação acelerada, é o que apresenta a maior variação no teor de CH entre as camadas estudadas (3,51%), embora tenha a menor profundidade carbonatada. Isto se deve ao fato de que REF, por não ter adições pozolânicas, possui mais CH em sua composição para ser

consumido pela reação de carbonatação. Embora em REF AC a variação do teor de CH tenha sido a maior dentre os traços sob AC, a variação observada de carbonatos para este traço foi a segunda menor (6,65%). O traço CV AC teve a segunda maior variação de CH (3,39%) e apresentou a maior mudança no teor de carbonato de cálcio dentre os traços AC (14,45%).

Chama a atenção no gráfico da Figura 4.5.3 que, para todos os traços considerados, tanto AC quanto NAT, as variações no teor de CH guardam uma proporcionalidade com a água combinada, ou seja, quanto maior a variação de CH, maior a variação de  $H_2O_{comb}$ . Este comportamento pode estar relacionado à já citada afirmação de Park (2008) de que o dióxido de carbono que penetra no concreto reage em partes iguais com o hidróxido de cálcio e com os silicatos, diferindo apenas na velocidade das reações. Dentre os traços sob carbonatação natural, a variação de carbonatos também se mostra proporcional às variações de CH e  $H_2O_{comb}$ .

Tanto para AC quanto para NAT, as variações nos teores de carbonatos mostraram que os traços binários com CV produzem mais carbonatos do que os demais, seguidos pelos traços ternários. Pressupõe-se então que traços com CV geram, proporcionalmente, mais carbonato de cálcio do que os demais. Os resultados de TG mostram que, dentre os traços com pozolanas, os traços binários com CV são os que apresentam maior teor de CH na CN, ou seja, nestes traços há mais hidróxido de cálcio disponível para carbonatação do que o traço binário com CCA ou os ternários, em AC e NAT. Corrobora esta suposição o fato conhecido de que a CCA é mais reativa do que a CV. Assim, a formação de carbonatos nos traços com CV é maior do que nas demais misturas com adições.

No gráfico da Figura 4.5.3, nota-se que os traços acelerados CV e CV+CCA apresentaram uma produção de carbonatos maior do que REF, embora estes traços tenham menos CH em sua composição. Este comportamento pode ser explicado pelo maior volume de poros (volume de Hg intrudido) na CS dos traços com CV em comparação com REF, conforme discutido no item sobre porosimetria. Desta forma, tanto a umidade quanto o dióxido de carbono se difundem mais facilmente nos traços com CV. Outro fator que pode influenciar nessa variação é o fato de que nos traços com pozolanas há mais C-S-H secundário na forma de gel do que em REF e esta forma de silicato é mais suscetível à reação de carbonatação.

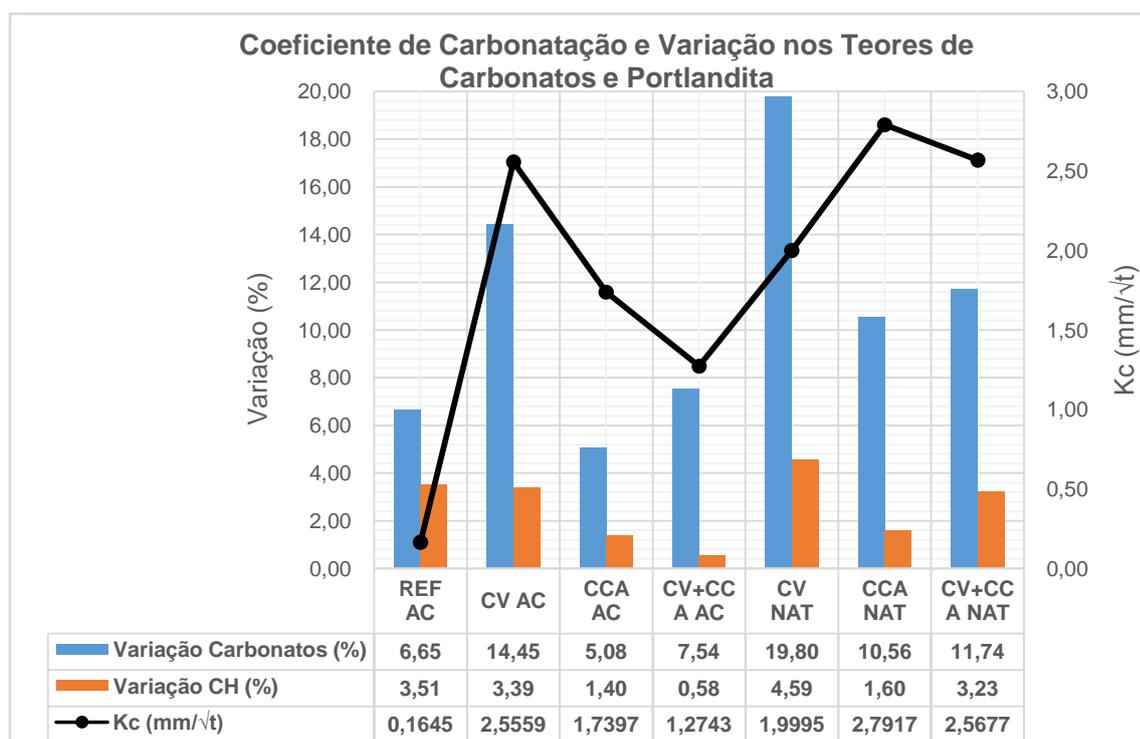
Os traços CV NAT e CCA NAT, embora tenham apresentado profundidades carbonatadas um pouco menores do que seus pares sob AC, mostraram variações maiores nos teores de carbonatos e hidróxido de cálcio. Tal comportamento deve-

se, provavelmente, à diferença no tempo de exposição e idade dos concretos, até porque as profundidades carbonatadas são semelhantes entre os mesmos traços de idades diferentes.

Embora os valores das variações de carbonatos, hidróxido de cálcio e água combinada sejam diferentes entre os traços sob carbonatação acelerada e seus pares submetidos ao processo natural, o gráfico da Figura 4.5.3 mostra que as variações guardam proporções equivalentes.

Na Figura 4.5.4 foram plotadas as variações dos teores de carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio juntamente com os coeficientes de carbonatação de cada traço em 20 semanas/anos (AC/NAT).

Figura 4.5.4 – Coeficientes de carbonatação e variações nos teores de carbonatos e hidróxido de cálcio em 20 semanas/anos.



Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 4.5.4 permite observar que também há proporcionalidade entre a variação dos carbonatos e de CH, ou seja, quanto maior a variação de carbonatos, idem para a portlandita. Visto que a formação de carbonatos depende da decomposição do CH durante a carbonatação, essa relação direta entre a variação dos dois compostos é compreensível.

## 4.6 COMPARAÇÃO ENTRE CARBONATAÇÃO ACELERADA E CARBONATAÇÃO NATURAL E DEMAIS ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS

Em geral, afirmam Ishida *et al.* (2004), considera-se que o processo de carbonatação acelerada é análogo ao natural, porém, não há consenso sobre quanto o processo pode ser acelerado e ainda assim simular quantitativa e qualitativamente as características da carbonatação natural. Para Younsi *et al.* (2011), o processo de avaliação de desempenho através da carbonatação acelerada deve incluir o monitoramento em longo prazo em ensaio de carbonatação natural.

Na presente pesquisa avaliou-se uma *tentativa* de simular o processo natural em 20 anos com aclimatização de concretos reconstituídos, similares aos originais, com teor de 3% de CO<sub>2</sub> por 20 semanas, ou seja, esperando que cada semana de incubação promovesse no concreto os mesmos efeitos de um ano de exposição natural em ambiente abrigado.

### 4.6.1 Carbonatação AC x NAT

No estudo da profundidade carbonatada, a validade de ensaios acelerados para simular a carbonatação natural deve, antes de mais nada, ter os dados avaliados estatisticamente. Neste trabalho, esta verificação só foi possível para a idade de 20 semanas/anos, visto que estas foram as leituras efetuadas pelo Autor nos concretos de Vagheti (1999) quando estes completaram vinte anos de idade. As outras duas idades de ensaio dos concretos originais, aos quatro e catorze anos foram levantadas por Isaia *et al.* (2001) e Tasca (2012), respectivamente, de modo que somente o valor da profundidade média carbonatada final estava disponível, inviabilizando o estudo estatístico comparativo com as idades correspondentes AC de 4 e 14 semanas. O índice (A, B, C ou D) junto aos valores de profundidade carbonatada para AC e NAT apresentadas no Quadro 4.6.1.1 referem-se ao teste de Duncan (Duncan's Multiple Range Test) ao qual os dados foram submetidos. De acordo com os resultados obtidos, os valores identificados com a mesma letra no subscrito não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre si, ou seja, guardam boa correlação e são, portanto, pertencentes a um mesmo grupo de dados. Dentre as misturas estudadas, apenas os traços AC e NAT da mistura CV+CCA não apresentaram profundidades carbonatadas estatisticamente semelhantes entre si. Tal diferença será analisada ao longo deste item.

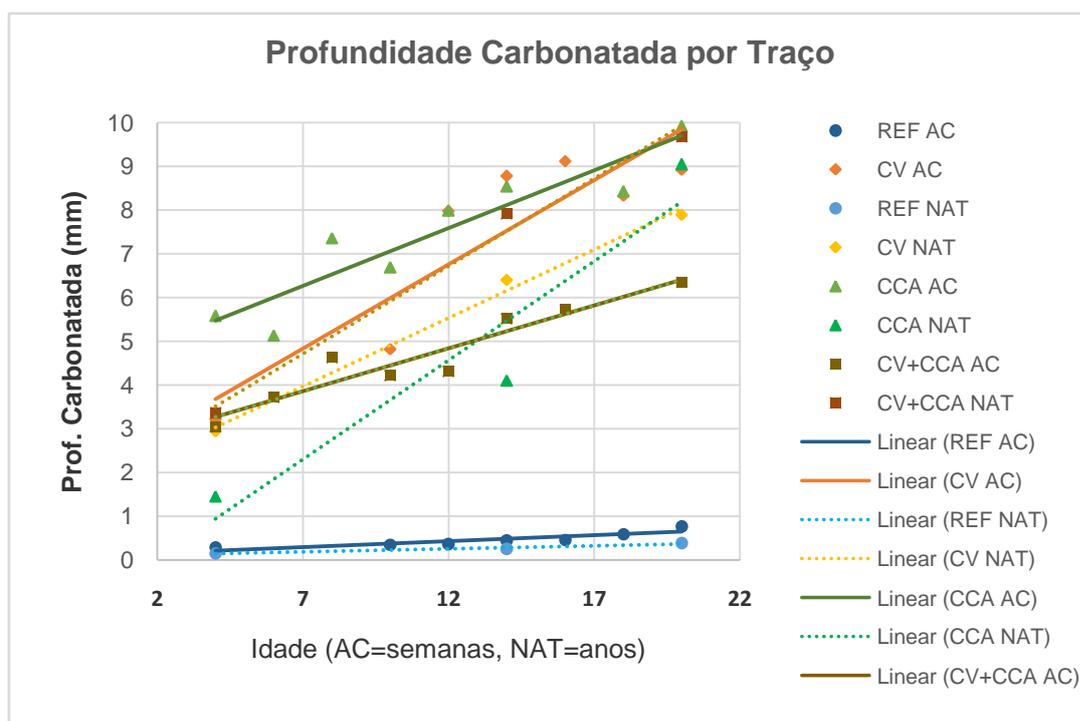
Quadro 4.6.1.1 – Comparação entre as profundidades carbonatadas AC e NAT através de análise ANOVA e teste de Duncan.

		Profundidade Carbonatada (mm)
Acelerada (20 semanas)	REF	0,76 <sub>D</sub>
	CV	8,92 <sub>A-B</sub>
	CCA	9,92 <sub>A</sub>
	CV+CCA	6,35 <sub>C</sub>
Natural (20 anos)	REF	0,38 <sub>D</sub>
	CV	7,89 <sub>B</sub>
	CCA	9,05 <sub>A</sub>
	CV+CCA	9,68 <sub>A</sub>

Fonte: Autor.

A Figura 4.6.1.1 apresenta, para fins de comparação, as profundidades carbonatadas para todos os traços estudados, bem como o ajuste linear das dispersões de pontos lidos.

Figura 4.6.1.1 – Profundidades carbonatadas com a idade e ajuste linear para todos os traços.



Fonte: Autor.

Os valores de profundidade carbonatada para os traços binários com CV e CCA aos vinte anos/semanas foram semelhantes para AC e NAT em valores absolutos. Embora para os traços REF as diferenças das profundidades carbonatadas nos dois processos tenha sido elevada em valores relativos (variação de 100% de NAT em relação à AC), em valores absolutos a diferença foi de menos de 0,4 milímetro, ou seja, quase irrelevante ao se considerar o tempo de exposição a que os concretos foram submetidos. Embora o processo AC tenha apresentado valores de  $K_c$  mais altos do que NAT para dois dos quatro traços estudados, o que indica uma intensidade maior de carbonatação, os coeficientes dos traços com CV foram semelhantes em 20 semanas/anos (diferença de menos de 0,6 mm/ $\sqrt{t}$ ). Para os traços sem adições a diferença entre os valores de  $K_c$  foram maiores, mas, visto que a intensidade de carbonatação nos traços sem pozolanas é pequena, tais coeficientes, quando utilizados para prever a profundidade carbonatada em um dado período de tempo, geram valores muito baixos para o avanço da frente de carbonatação.

As Figuras 4.6.1.2 e 4.6.1.3 apresentam, respectivamente, as profundidades carbonatadas de REF e dos traços com pozolanas em 4, 14 e 20 semanas/anos para AC e NAT com uma reta que representa a igualdade de valores.

Figura 4.6.1.2 – Profundidades carbonatadas AC x NAT para o traço REF.

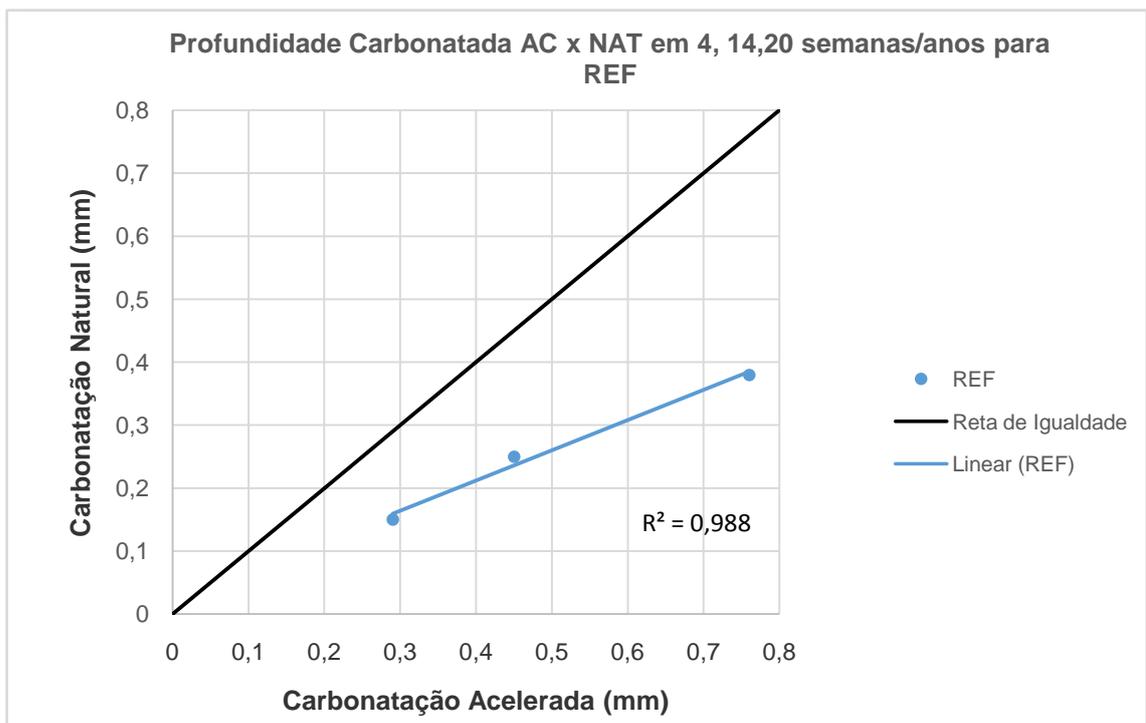
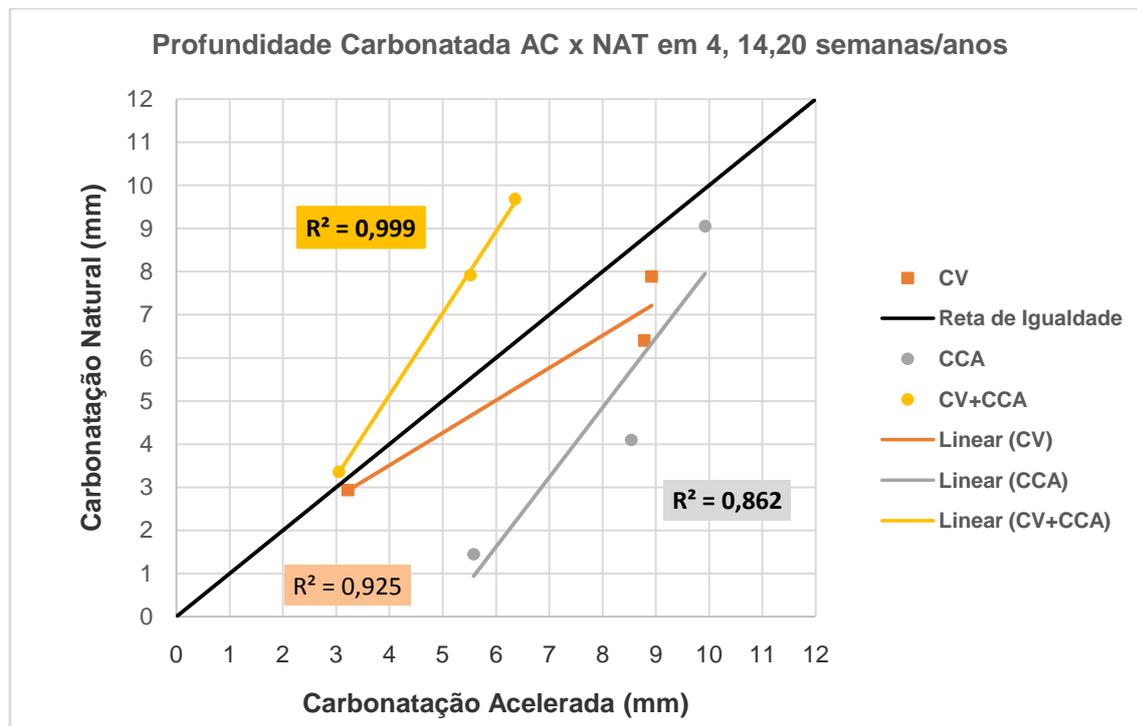


Figura 4.6.1.3 – Profundidades carbonatadas AC x NAT para os traços com pozolanas.



Fonte: Autor.

Ao plotar os valores de profundidade carbonatada AC x NAT para cada traço em um gráfico com uma reta de igualdade de valores como referência (Figuras 4.6.1.2 e 4.6.1.3), verificou-se que, com o passar do tempo, os valores dos traços REF, CV e CV+CCA ajustados por uma reta se afastam cada vez mais da reta de igualdade. O único traço em que se observa uma tendência à convergência entre o ajuste linear e a reta de igualdade é CCA. O fato de as retas de ajuste se afastarem ou se aproximarem da reta de igualdade para as idades estudadas não significa que estas sejam tendências definitivas. Em pesquisa realizada por Bouzoubaâ *et al.* (2010), os autores concluíram que, ao longo do tempo, a relação existente entre os coeficientes de carbonatação obtidos em ensaios acelerado e natural não é constante e a correlação *linear* entre os coeficientes das duas modalidades de ensaio é fraca. Assim, em tese, os valores de profundidade carbonatada para AC e NAT de traços semelhantes entre si devem *girar* em torno da reta de igualdade ao longo do tempo, o que só pode ser verificado na prática através da obtenção de mais leituras de mesma correspondência de idades em semanas/anos.

O Quadro 4.6.1.2 mostra as profundidades carbonatadas e os valores do coeficiente de carbonatação dos traços AC e NAT em 20 semanas/anos.

Quadro 4.6.1.2 – Coeficientes de carbonatação e profundidades carbonatadas dos traços AC e NAT.

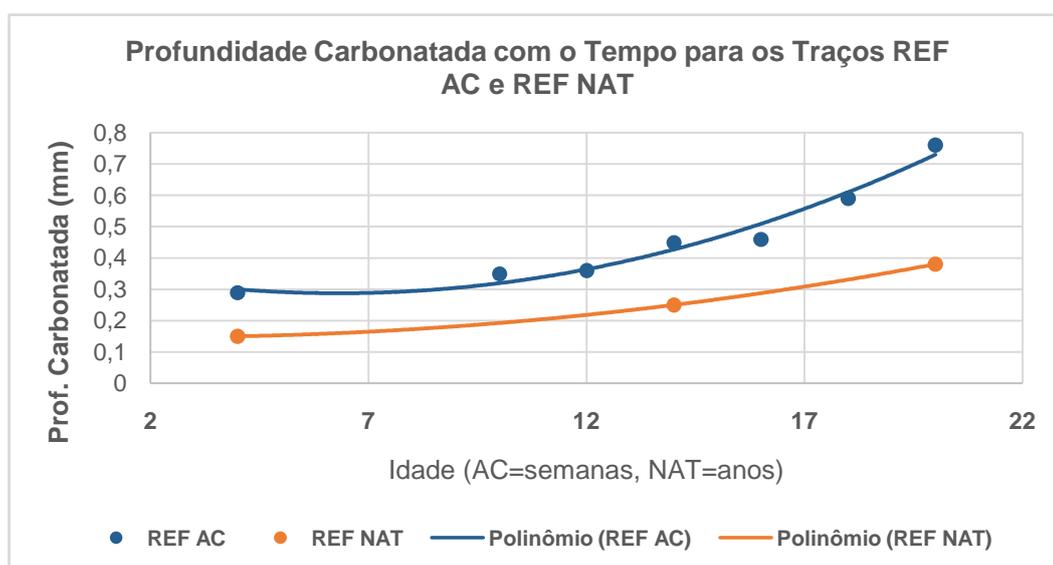
	Kc		Prof. Carb. em 20 sem/anos (mm)	
	Acelerada (mm/ $\sqrt{\text{semanas}}$ )	Natural (mm/ $\sqrt{\text{tempo}}$ )	Acelerada	Natural
<b>REF</b>	0,1645	0,0866	0,76	0,38
<b>CV</b>	2,5559	1,9995	8,92	7,89
<b>CCA</b>	1,7397	2,7917	9,92	9,05
<b>CV+CCA</b>	1,2743	2,5677	6,35	9,68

Fonte: Autor.

Para uma análise mais detalhada dos coeficientes de carbonatação na idade em 20 semanas/anos sob os processos de carbonatação avaliados em função das profundidades carbonatadas lidas ao longo do tempo, considerou-se conveniente um ajuste polinomial de segundo grau dos pontos que representam a profundidade média carbonatada em cada idade com o tempo. Deste modo, conforme já comentado no item 4.2 deste capítulo, pode-se visualizar uma inflexão crescente ou decrescente da curva de carbonatação.

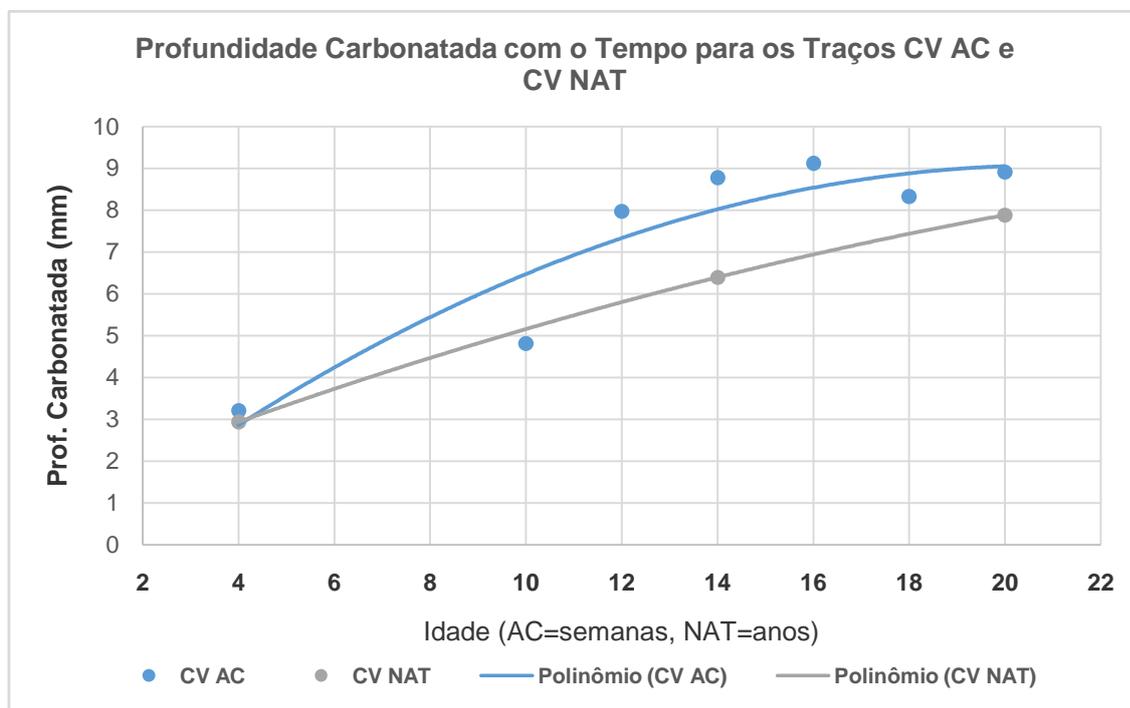
Nas Figuras 4.6.1.4 a 4.6.1.7 são apresentadas as dispersões de pontos referentes à profundidade carbonatada *versus* tempo ajustadas por uma curva de segundo grau para os concretos estudados AC x NAT para cada traço.

Figura 4.6.1.4 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para REF AC e NAT.



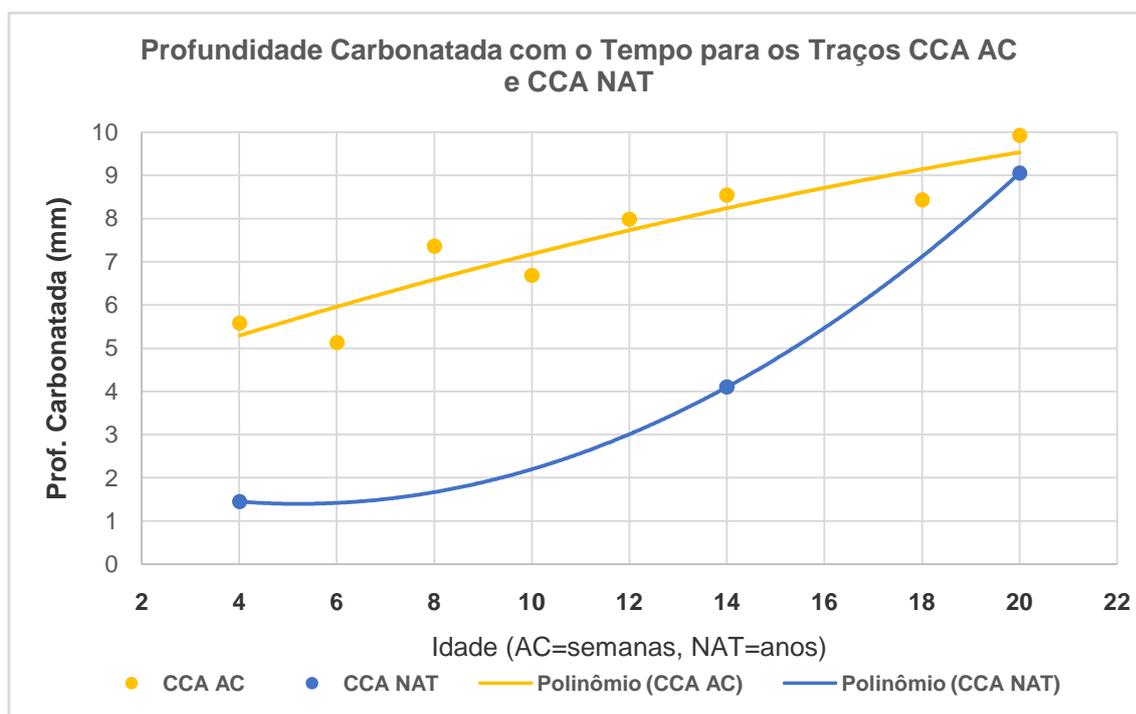
Fonte: Autor.

Figura 4.6.1.5 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para CV AC e NAT.



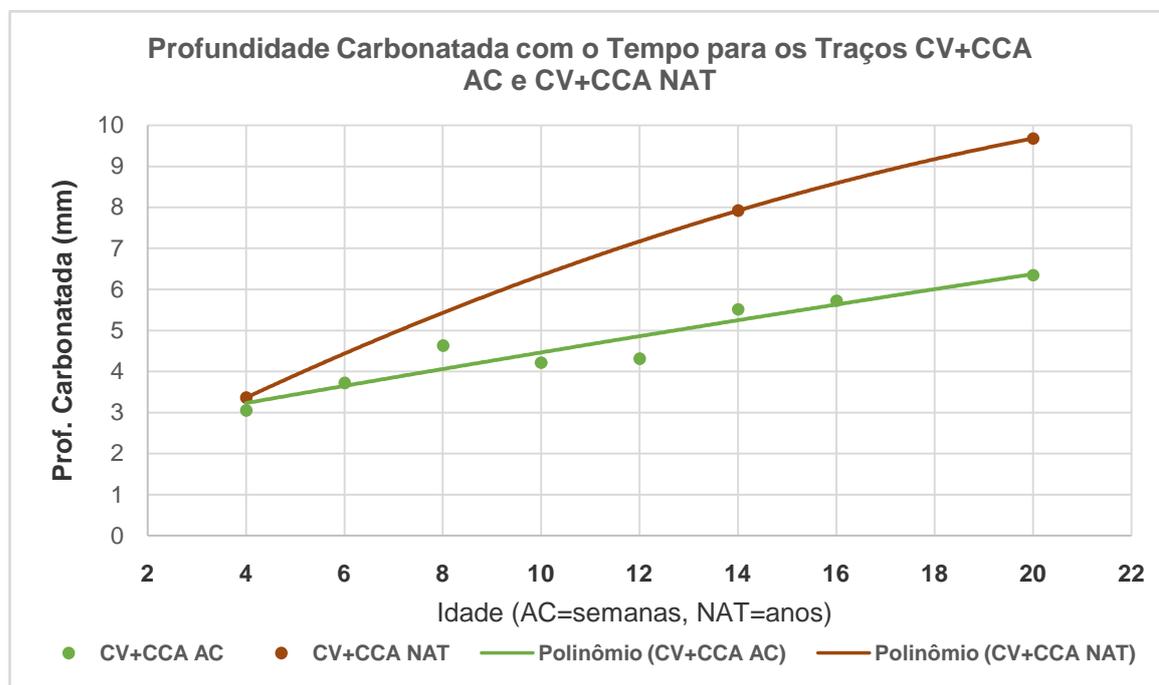
Fonte: Autor.

Figura 4.6.1.6 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para CCA AC e NAT.



Fonte: Autor.

Figura 4.6.1.7 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos referentes à profundidade carbonatada com o tempo para CV+CCA AC e NAT.



Fonte: Autor.

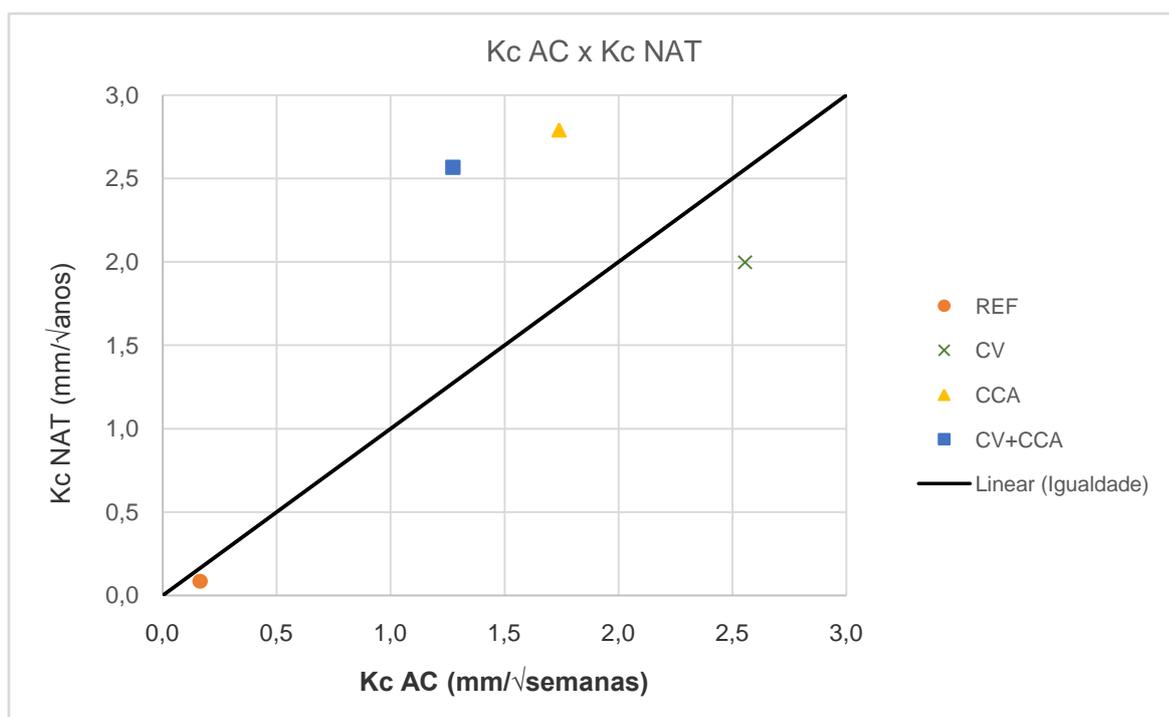
Observou-se que para os traços REF e CV os ensaios acelerados promoveram valores de  $K_c$  maiores do que NAT, da ordem de 1,9 vezes e 1,3 vezes, respectivamente. Por outro lado, os traços CCA e CV+CCA sob carbonatação natural apresentaram  $K_c$  1,6 e 2,0 vezes maiores, respectivamente, do que seus pares sob AC.

A Figura 4.6.1.8 apresenta a comparação dos coeficientes de carbonatação AC x NAT para todos os traços.

Para os traços REF, CV e CV+CCA observou-se uma relação direta entre o  $K_c$  e a profundidade carbonatada na comparação entre AC x NAT, ou seja, quanto maior o  $K_c$ , maior a profundidade carbonatada. No traço CCA, esta relação não foi observada: CCA AC apresentou, em 20 semanas de carbonatação, uma profundidade carbonatada maior do que CCA NAT aos 20 anos, porém, o  $K_c$  do traço AC, calculado pelo coeficiente da reta de ajuste (apresentado no item 4.2 deste capítulo), é menor do que o do traço CCA NAT. Para compreender este comportamento deve-se analisar o ajuste polinomial de segundo grau da *profundidade carbonatada x tempo*. Nos traços REF, CV e CV+CCA houve uma

correspondência nas tendências crescentes ou decrescentes das curvas de mesmo traço AC x NAT, ou seja, quando AC mostrou-se crescente, NAT também foi crescente (Figuras 4.6.1.4, 4.6.1.5 e 4.6.1.7). No entanto, no traço CCA, o concreto sob AC apresentou uma curvatura decrescente, enquanto a amostra sob NAT mostrou uma curva crescente (Figura 4.6.1.6). Ou seja, enquanto CCA AC apresentou um amortecimento do processo de carbonatação, CCA NAT mostrou uma aceleração do processo. Desta forma, CCA AC diminui o valor de seu  $K_c$  com o tempo, enquanto o valor do  $K_c$  de CCA NAT aumenta. Pode-se atribuir esta diferença de comportamento à maior concentração de  $\text{CO}_2$  na exposição do traço AC. Conforme já comentado, altas concentrações de dióxido de carbono podem acarretar na formação de uma cobertura de carbonatos sobre os cristais de CH, tornando sua reação com o  $\text{CO}_2$  mais difícil e retardando o processo. Devido à alta reatividade da CCA, o comportamento ascendente do  $K_c$  de CCA NAT é de fácil compreensão, visto que, ao longo do tempo, as reações pozolânicas continuam ocorrendo simultaneamente à carbonatação.

Figura 4.6.1.8 – Comparação entre os coeficientes de carbonatação dos traços AC e NAT.



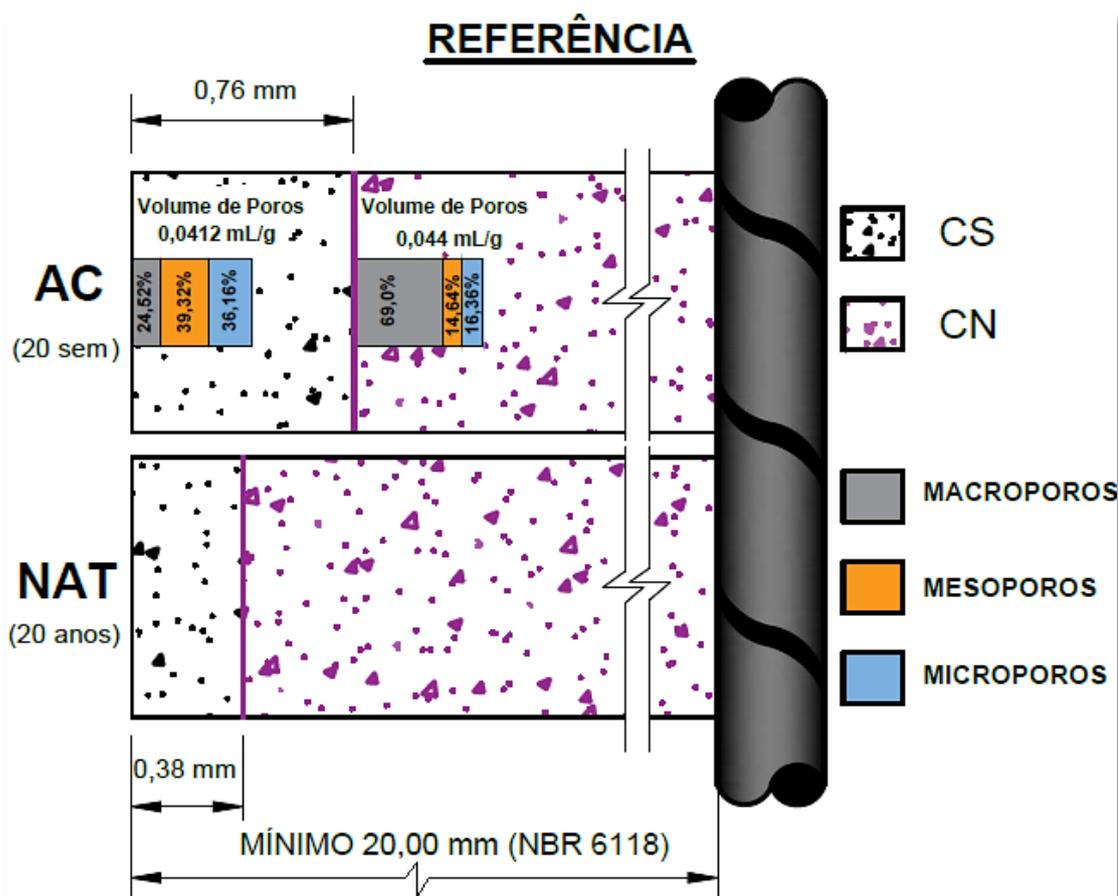
Fonte: Autor.

Na Figura 4.6.1.8, observa-se que os pontos referentes aos traços CCA e CV+CCA ficaram de um mesmo lado da reta de igualdade, o que permite supor que o efeito da CCA sobre o  $K_c$  se sobrepõe ao da CV sobre esta variável.

#### 4.6.2 Estrutura dos poros AC x NAT

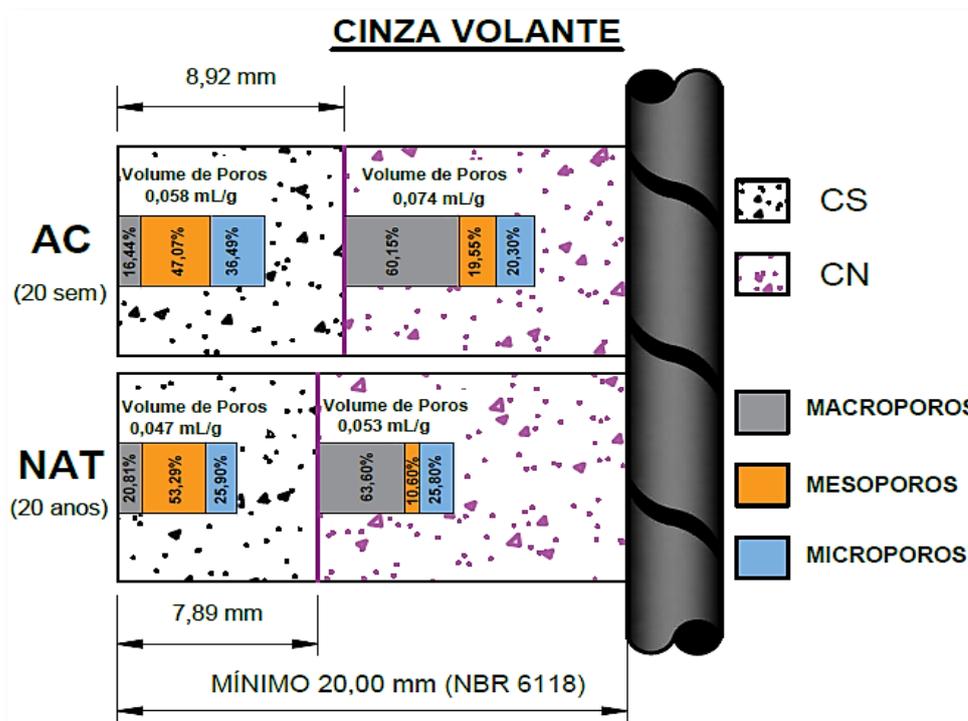
A Figura 4.6.2.1 apresenta de forma esquemática a profundidade carbonatada, o volume total de poros e a distribuição de diâmetros de poros para os traços estudados AC e NAT.

Figura 4.6.2.1 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços REF sob AC e NAT.



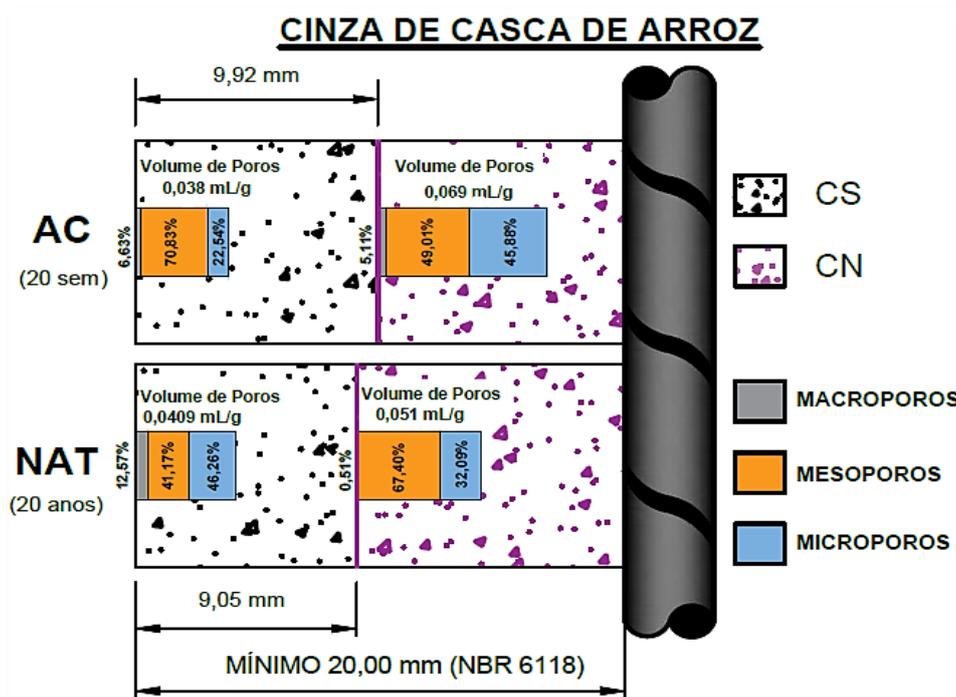
Fonte: Autor.

Figura 4.6.2.2 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços CV sob AC e NAT.



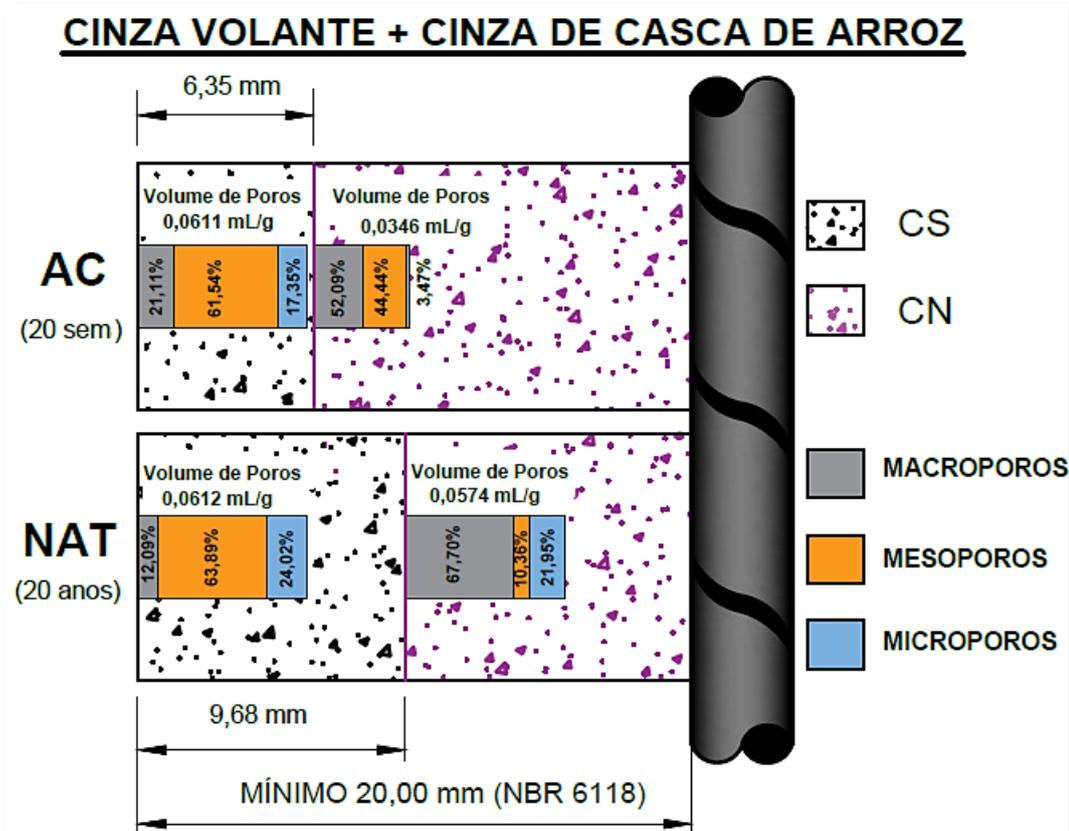
Fonte: Autor.

Figura 4.6.2.3 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços CCA sob AC e NAT.



Fonte: Autor.

Figura 4.6.2.4 – Profundidade carbonatada, volume total de poros e distribuição de poros para os traços CV+CCA sob AC e NAT.



Fonte: Autor.

Com relação à influência dos processos acelerado e natural na microestrutura do concreto, a análise dos dados de porosimetria demonstrou que a distribuição dos diâmetros dos poros foi similar entre CV AC e CV NAT, tanto na camada carbonatada quanto na camada não carbonatada. As diferenças observadas no teor total de poros de AC e NAT devem-se, principalmente, à diferença de idade entre os concretos. Desta forma, os dados de porosimetria levantados atestam comportamentos análogos frente à carbonatação tanto no processo acelerado quanto no natural para o traço binário com CV. Diferenças maiores foram notadas entre a distribuição dos diâmetros de poros entre traços binários com CCA AC e NAT, principalmente na CN. No entanto, a porosidade total de CS dos concretos sob as duas modalidades de carbonatação mostrou similaridades. Nos concretos com misturas ternárias, as CS de AC e NAT apresentaram valores semelhantes tanto para volume total de poros como para a distribuição do diâmetro de poros, embora os valores das respectivas CN tenham sido bem diferentes.

Com exceção do traço ternário, os demais traços NAT apresentaram menor volume total de poros nas duas camadas estudadas em relação à AC. Isto se deve, provavelmente, ao maior tempo de hidratação dos concretos moldados por Vagheti (1999). Em CV+CCA, é possível que a combinação das cinzas utilizadas na reconstituição do traço tenha proporcionado melhor empacotamento de partículas do que aquelas utilizadas por Vagheti (1999), resultando em um efeito físico sinérgico que gerou menor porosidade nos traços reconstituídos.

Supondo que o volume total de poros dos concretos antes da carbonatação era homogênea e igual à apresentada pela CN na idade de 20 semanas/anos, observou-se, entre os traços estudados, uma proporcionalidade direta entre o volume total de poros e a profundidade carbonatada dos concretos, ou seja, quanto maior for o volume total de poros do concreto, maior a profundidade carbonatada ao longo do tempo, tanto sob AC quanto NAT.

#### **4.6.3 Difração de Raios X e Termogravimetria AC x NAT**

Embora Van der Heede *et al.* (2019) afirmem que as condições dos ensaios acelerados possam alterar o processo químico de carbonatação bem como a natureza dos compostos por ela consumidos ou formados, os dados de DRX obtidos na presente pesquisa mostraram que, de forma geral, os concretos submetidos à AC e NAT apresentaram, tanto na CS quanto na CN, o mesmo número e os mesmos picos para carbonatos, portlandita e silicatos (Quadro 4.4.1 do item 4.4). Isto confirma a similaridade entre os concretos originais e reconstituídos, bem como a equivalência entre os processos AC e NAT no consumo e/ou geração de tais compostos. Note-se que nesta análise não se levou em consideração a intensidade dos picos, visto haver diferenças nos equipamentos utilizados para os ensaios de DRX por Vagheti (1999) e pelo Autor (2019). Os teores de carbonatos, silicatos e portlandita foram obtidos através do ensaio de termogravimetria. A diferença observada para com a afirmação de Van der Heede *et al.* (2019) talvez resida na concentração de CO<sub>2</sub> utilizada pelos autores citados, 10%, muito acima, portanto, daquela utilizada na presente pesquisa.

De acordo com os ensaios de TG, os traços CV AC e CV NAT apresentaram teores semelhantes de carbonatos, portlandita e água combinada em suas respectivas camadas carbonatadas. As camadas CN não sofrem carbonatação, mas

o volume dos compostos medidos nestas profundidades serve como referência para a compreensão dos valores obtidos na CS. Considerando os valores obtidos nos ensaios de DTG-TGA, os dois processos de carbonatação apresentaram boa similaridade para CV. Os traços binários com CCA, AC e NAT, também apresentaram teores semelhantes de carbonatos na CS e CH e água combinada em ambas as camadas, exceção feita às quantidades de carbonatos na CN. Os resultados de TG dos traços ternários não apresentaram boa correlação entre AC e NAT, da mesma forma que para estes traços houve significativa diferença de profundidade carbonatada em 20 semanas/anos.

#### 4.6.4 Resistência à Compressão x Carbonatação

O Quadro 4.6.4.1 apresenta os valores de resistência à compressão aos 28 dias, profundidade carbonatada em 20 semanas/anos e o Kc dos concretos estudados.

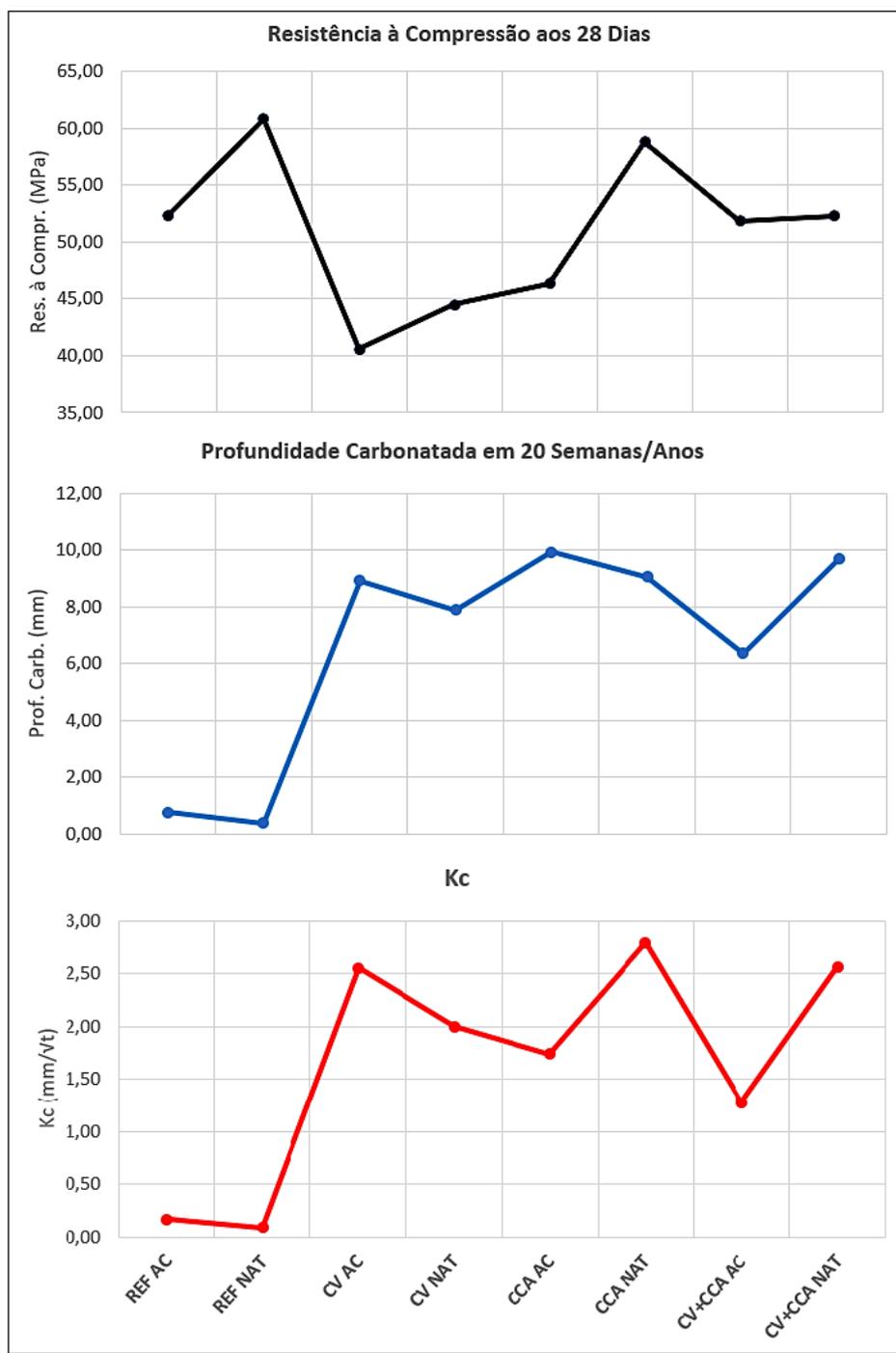
Quadro 4.6.4.1 – Resistência à compressão, profundidade carbonatada e coeficiente de carbonatação para todos os traços.

	<b>Resist. à Compr. aos 28 dias (MPa)</b>	<b>Profundidade Carbonatada (mm)</b>	<b>Kc (mm/<math>\sqrt{t}</math>)</b>
<b>REF AC</b>	52,35	0,76	0,1645
<b>CV AC</b>	40,57	8,92	2,5559
<b>CCA AC</b>	46,30	9,92	1,7397
<b>CV+CCA AC</b>	51,86	6,35	1,2743
<b>REF NAT</b>	60,80	0,38	0,0866
<b>CV NAT</b>	44,50	7,89	1,9995
<b>CCA NAT</b>	58,80	9,05	2,7917
<b>CV+CCA NAT</b>	52,30	9,68	2,5677

Fonte: Autor.

Na Figura 4.6.4.1 são apresentadas as resistências à compressão aos 28 dias *versus* a profundidade carbonatada e os coeficientes de carbonatação, respectivamente.

Figura 4.6.4.1 – Profundidade carbonatada, coeficiente de carbonatação e resistência à compressão aos 28 dias para todos os traços estudados.



Fonte: Autor.

Em todos os concretos estudados a resistência à compressão, considerada aqui sempre aos 28 dias, variou dentro de uma faixa que vai de 40 MPa a 61 MPa e o Kc máximo observado foi de 2,79 mm/√t. Conforme já comentado, segundo Sanjuán e Olmo (2001) e Torres *et al.* (2017), valores de Kc abaixo de 3,0 mm/√t

caracterizam concretos de boa qualidade no que diz respeito à carbonatação. Assim, considerando que a menor resistência à compressão observada, obtida no traço CV AC (40,57 MPa), resultou em um  $K_c$  de 2,56 mm/ $\sqrt{t}$  e o maior  $K_c$  foi de 2,79 mm/ $\sqrt{t}$  do traço CCA NAT, para uma resistência à compressão de 58,8 MPa, destaca-se que para os níveis de substituição do CP V por pozolanas aqui utilizados, com uma relação a/mc de 0,45, todos os traços apresentaram desempenho satisfatório frente à carbonatação nas duas modalidades de ensaio. Devido às diferentes reatividades e finura das duas pozolanas utilizadas, bem como às diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> e UR entre os processos AC e NAT, não foi observada uma relação diretamente ou inversamente proporcional entre resistência à compressão e  $K_c$  para todos os traços: para REF e traços binários com CV, o  $K_c$  diminuiu com o aumento da resistência, mas nos traços binário com CCA e ternário o aumento da resistência foi acompanhado por um aumento do  $K_c$  (Figura 4.6.4.1).

Nos traços REF e binários com CV e CCA observou-se uma proporcionalidade entre resistência à compressão e a profundidade carbonatada, qual seja, quanto maior a resistência à compressão, menor a profundidade carbonatada (Figura 4.6.4.1). Mostrou-se nestes casos que a maior compacidade do concreto, a qual se reflete na resistência à compressão, diminui a profundidade carbonatada. Visto que o processo de carbonatação depende da difusibilidade da pasta e que esta característica está diretamente ligada à compacidade do material, concretos com maior resistência à compressão estão menos sujeitos à penetração de CO<sub>2</sub>.

Os traços ternários AC e NAT apresentaram praticamente a mesma resistência à compressão aos 28 dias, no entanto, NAT mostrou uma profundidade carbonatada maior do que AC. A explicação para este fato pode estar na porosidade do material. Conforme já comentado no item 4.3 deste capítulo, CV+CCA AC apresentou menor volume total de poros e poros mais refinados em CN, embora nas CS ambos os concretos, AC e NAT, tenham mostrado volume de poros semelhantes. Assumindo-se que antes do início do processo de carbonatação a camada mais superficial dos concretos tivesse uma porosidade *semelhante* em volume e finura da superfície para interior do material, entende-se, então, que NAT tinha uma porosidade mais aberta do que AC e, portanto, carbonatou mais intensamente. Talvez resida aí a *não correspondência* das profundidades carbonatadas entre AC e NAT em CV+CCA, conforme apresentada no quadro 4.6.1.1. No entanto, note-se que mesmo com as diferenças significativas entre os volumes de poros dos traços ternários AC e NAT, a resistência à compressão de

ambos foi muito próxima. Aqui pode-se novamente invocar o efeito sinérgico entre CV e CCA: conforme já exposto, o menor volume de poros apresentado por AC pode ser devido à um melhor empacotamento das partículas das pozolanas do traço reconstituído. Desta forma, em CV+CCA AC haveria um bloqueio dos poros por partículas não reagidas de cinzas, ou seja, uma porosidade mais fechada devido ao efeito físico. Tal bloqueio de poros não se reflete com tanta intensidade na resistência à compressão, onde prevalece o efeito químico da hidratação do cimento e reações pozolânicas.

Após o processo de carbonatação, em ambas as modalidades de exposição, os volumes de poros semelhantes apresentadas pelas CS das misturas CV+CCA, principalmente em AC, podem ser resultantes de microfissuras causadas pela carbonatação do CSH, conforme relatado por Šavija e Luković (2016) e Wu e Ye (2017), entre outros. Além destas, pode-se considerar a formação de microfissuras devido à retração do concreto ao longo do tempo devido à perda de água da mistura.

#### **4.6.5 Fatores que influenciam na profundidade carbonatada e no coeficiente de carbonatação**

Tendo em vista que alguns dos parâmetros microestruturais e químicos estudados se resumiam a valores únicos, não foi realizada a análise ANOVA para relacionar cada uma destas características com a profundidade carbonatada e o coeficiente de carbonatação. Assim, para correlacionar estas variáveis, utilizou-se um procedimento mais simples que consiste na avaliação da correlação linear dos fatores estudados dois a dois.

Neste item, foram analisados os dados da CS, por ser esta a camada de concreto diretamente afetada pela carbonatação.

Com a finalidade de comparar o método de carbonatação acelerada com a carbonatação natural, submeteu-se os dados tabulares apresentados no Quadro 4.6.5.1, para profundidade carbonatada, e 4.6.5.2, para o coeficiente de carbonatação, ao teste de correlação linear de Pearson, onde o coeficiente de correlação pode variar de -1 a 1, sendo o valor positivo corresponde à uma relação diretamente proporcional e -1, à uma correlação inversamente proporcional. Quanto mais próximo da unidade em módulo for o coeficiente, mais forte é a correlação entre os dados, sendo que valores mais próximos a zero indicam fraca influência sobre o parâmetro estudado. Assim, dentre as variáveis *volume total de poros*, *diâmetro crítico*, *teor de portlandita*, *teor de carbonatos* e *resistência à compressão*,

verificou-se a importância relativa de cada uma destas características nos parâmetros *profundidade carbonatada* e *coeficiente de carbonatação* em cada modalidade de ensaio para cada camada estudada.

Quadro 4.6.5.1 – Dados para o cálculo da influência das variáveis da CS na profundidade carbonatada do concreto.

	Prof. Carb. 20 sem/anos (mm)	Diâmetro Crítico CS (nm)	Vol. Total Hg em CS (mL/g)	Teorde CH em CS (%)	Teor de Carbonatos em CS (%)	Resist. à Compr. 28d (MPa)
REF AC*	0,76	508,60*	0,0412*	3,062*	13,293*	52,35
CV AC	8,92	104,49	0,0581	0,000	21,832	40,57
CCA AC	9,92	49,02	0,0380	0,000	12,620	46,30
CV+CCA AC	6,35	69,30	0,0611	2,733	13,722	51,86
REF NAT*	0,38	*	*	*	*	60,80
CV NAT	7,89	85,10	0,0471	0,000	23,666	44,50
CCA NAT	9,05	164,24	0,0409	0,000	13,786	58,80
CV+CCA NAT	9,68	69,34	0,0612	0,000	15,938	50,60

\*Os traços REF não foram incluídos nas análises marcadas devido à inexistência de dados referentes à microestrutura de REF NAT.

Fonte: Autor.

Quadro 4.6.5.2 – Dados para o cálculo da influência das variáveis da CS no coeficiente de carbonatação do concreto.

	Kc (mm/√t)	Diâmetro Crítico CS (nm)	Vol. Total Hg em CS (mL/g)	Teorde CH em CS (%)	Teor de Carbonatos em CS (%)	Resist. à Compr. 28d (MPa)
REF AC*	0,1645	508,60*	0,0412*	3,062*	13,293*	52,35
CV AC	2,5559	104,49	0,0581	0,000	21,832	40,57
CCA AC	1,7397	49,02	0,0380	0,000	12,620	46,30
CV+CCA AC	1,2743	69,30	0,0611	2,733	13,722	51,86
REF NAT*	0,0866	*	*	*	*	60,80
CV NAT	1,9995	85,10	0,0471	0,000	23,666	44,50
CCA NAT	2,7917	164,24	0,0409	0,000	13,786	58,80
CV+CCA NAT	2,5677	69,34	0,0612	0,000	15,938	50,60

\*Os traços REF não foram incluídos nas análises marcadas devido à inexistência de dados referentes à microestrutura de REF NAT.

Fonte: Autor.

Salienta-se que, devido à inexistência de dados microestruturais do traço REF NAT, retirou-se dos cálculos ambas as misturas de referência, de modo que não houvessem distorções nos resultados de uma modalidade de carbonatação em relação à outra, tendo em vista que, principalmente a profundidade carbonatada dos traços REF era muito pequena em relação aos demais traços. Apenas a correlação existente entre a resistência à compressão aos 28 dias sobre a profundidade carbonatada e o coeficiente de carbonatação contou com estes dois traços.

Após o cálculo dos coeficientes de correlação de Pearson, obteve-se os resultados apresentados nos Quadros 4.6.5.3 e 4.6.5.4 para a profundidade carbonatada e para o coeficiente de carbonatação, respectivamente. A fim de fornecer uma comparação visual mais ágil, para avaliar o nível de influência de cada parâmetro na profundidade carbonatada e no coeficiente de carbonatação, adotou-se uma classificação qualitativa onde cada letra “X” colocada na linha do parâmetro estudado corresponde a um intervalo de 0,25 do coeficiente de Pearson, da seguinte forma: 0 - 0,25 = X; 0,25 – 0,50 = XX; 0,50 – 0,75 = XXX e 0,75 – 1,0 = XXXX.

Quadro 4.6.5.3 – Valores da correlação linear de Pearson para a profundidade carbonatada.

	Correlação Linear de PEARSON para profundidade Carbonatada em relação à CS		Nível de Correlação	
	Acelerada	Natural	AC	NAT
<b>Volume Totalde Poros</b>	0,79	0,54	XXXX	XXX
<b>Diâmetro Crítico CS</b>	0,12	0,01	X	X
<b>Teorde CH em CS</b>	0,96	*	XXXX	*
<b>Teorde Carbonatosem CS</b>	0,14	0,85	X	XXXX
<b>Resistênciaà Compressão</b>	0,73	0,54	XXX	XXX

\*Não foi possível calcular a correlação, pois o teor de CH nas CS dos traços NAT é igual à zero.

Fonte: Autor.

Quadro 4.6.5.4 – Valores da correlação linear de Pearson para o coeficiente de carbonatação.

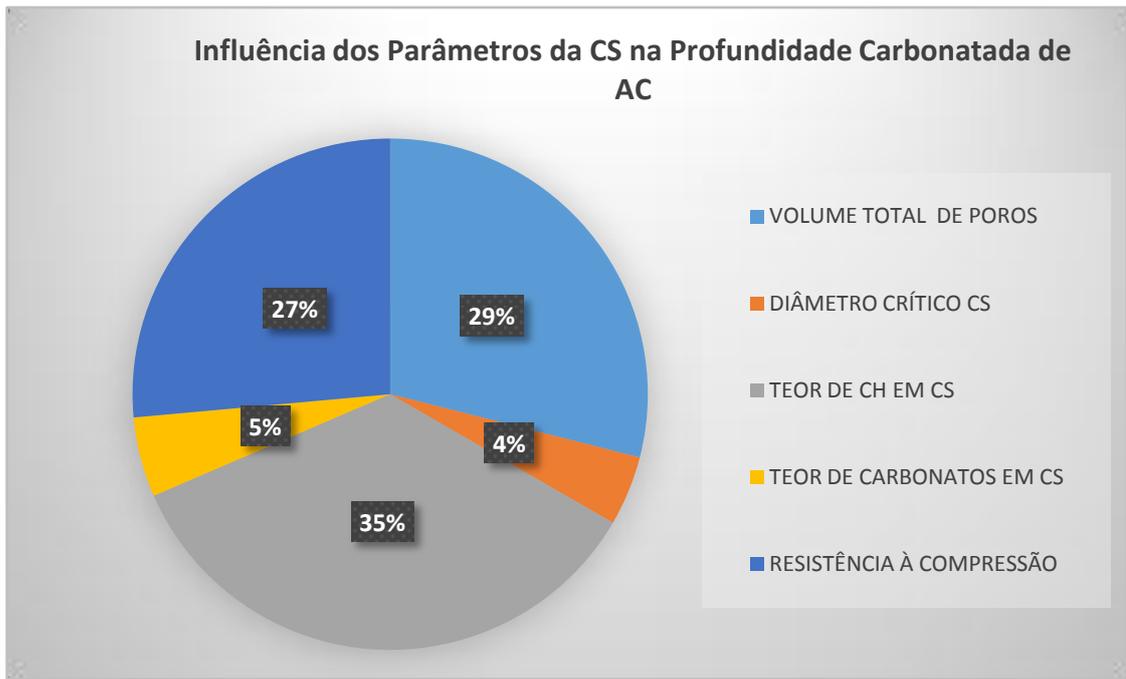
	Correlação Linear de PEARSON para o coeficiente de Carbonatação em relação à CS		Nível de Correlação	
	Acelerada	Natural	AC	NAT
<b>Volumetotalde Poros</b>	0,04	0,06	X	X
<b>Diâmetro Crítico CS</b>	0,74	0,60	XXX	XXX
<b>Teorde CH em CS</b>	0,78	*	XXXX	*
<b>Teorde Carbonatosem CS</b>	0,89	1,00	XXXX	XXXX
<b>Resistênciaà Compressão</b>	0,91	0,41	XXXX	XX

\*Não foi possível calcular a correlação, pois o teor de CH nas CS dos traços NAT é igual à zero.

Fonte: Autor.

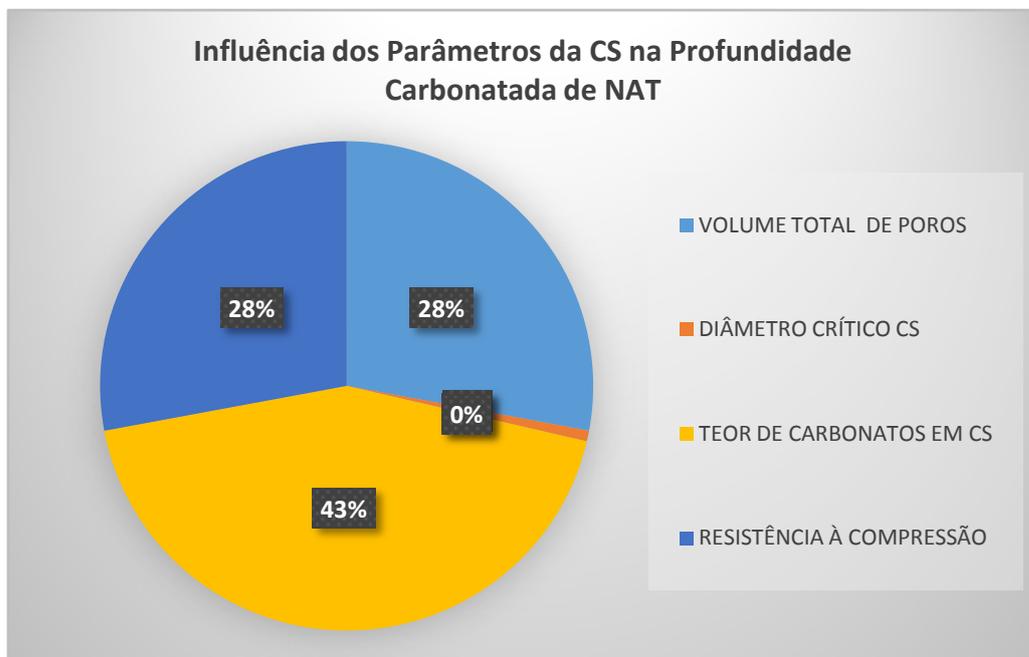
De posse destes dados, foi possível elaborar os gráficos das Figuras 4.6.5.1 a 4.6.5.4 que mostram a parcela de influência de cada variável na profundidade carbonatada e no coeficiente de carbonatação dos traços sob AC e NAT.

Figura 4.6.5.1 – Influência das características microestruturais e químicas da CS e resistência à compressão na profundidade carbonatada dos traços sob processo acelerado.



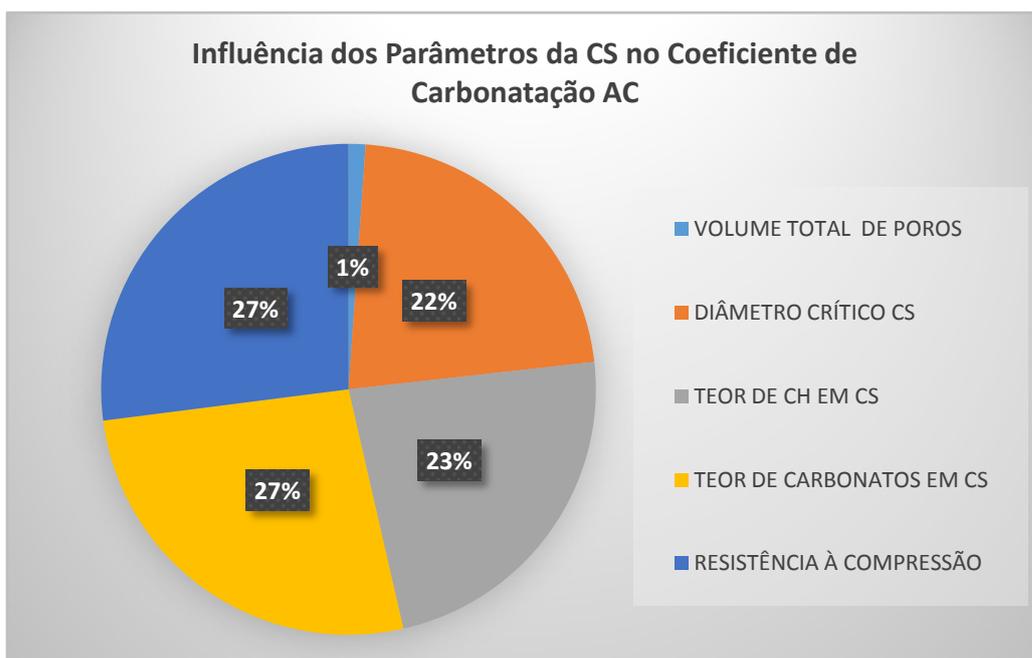
Fonte: Autor.

Figura 4.6.5.2 – Influência das características microestruturais e químicas da CS e resistência à compressão na profundidade carbonatada dos traços sob processo natural.



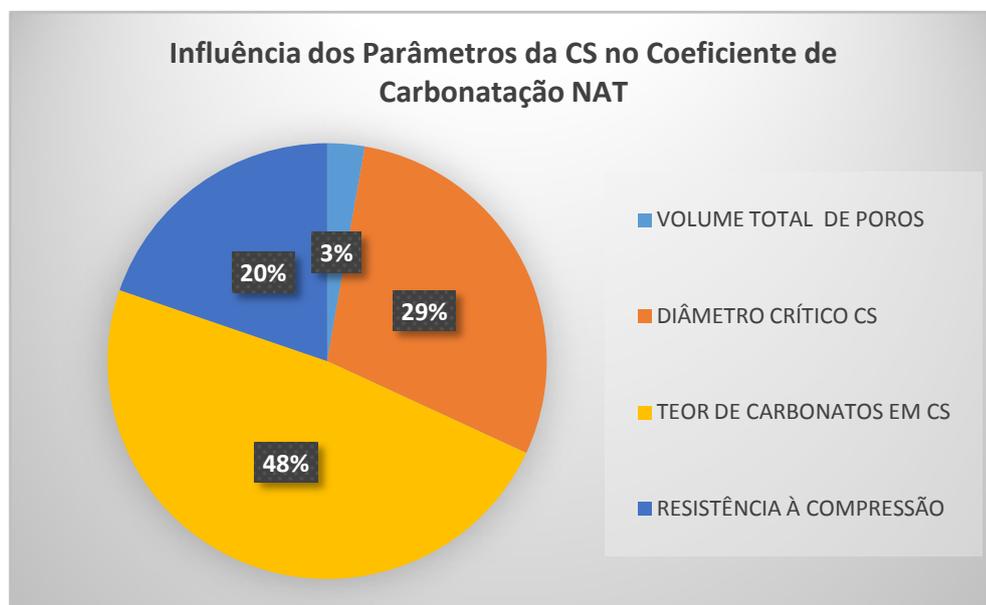
Fonte: Autor.

Figura 4.6.5.3 – Influência das características microestruturais e químicas da CS e resistência à compressão no coeficiente de carbonatação dos traços sob processo acelerado.



Fonte: Autor.

Figura 4.6.5.4 – Influência das características microestruturais e químicas da CS e resistência à compressão no coeficiente de carbonatação dos traços sob processo natural.



Fonte: Autor.

Observou-se que o  $\phi_c$  tem pouca influência sobre a profundidade carbonatada, tanto em AC quanto em NAT, no entanto, é um dos fatores que mais afetam o coeficiente de carbonatação nas duas modalidades de ensaio.

A resistência à compressão apresenta grande influência sobre a profundidade carbonatada nas duas modalidades de ensaio, fato já esperado e comentado, tendo em vista que a resistência está intimamente ligada à estrutura dos poros do concreto.

O volume total de poros mostrou-se um dos parâmetros mais importantes em relação à profundidade carbonatada para AC e para NAT, por estar correlacionada diretamente com a difusão de  $\text{CO}_2$  para o interior do concreto.

Os demais parâmetros considerados, teor de CH e de carbonatos, variam sua influência sobre a profundidade carbonatada, de acordo com a modalidade do processo de carbonatação.

Ao analisar as características que mais influenciam na profundidade carbonatada, deve-se considerar que as características microestruturais ( $\phi_c$  e teor de poros) e químicas (teores de CH e carbonatos) dos concretos estavam muito mais desenvolvidas e estabilizadas em NAT do que em AC, visto que os concretos de Vagheti (1999) carbonataram lentamente ao longo de vinte anos e os traços

reconstituídos contavam em torno de 90 dias de idade ao serem colocados na incubadora de CO<sub>2</sub>. Em AC, por ser um concreto ainda jovem, a microestrutura e suas características ainda estavam em processo de desenvolvimento e hidratação do cimento.

Assim, é natural que em análises que envolvam a microestrutura e a composição química dos concretos, observem-se diferenças consideráveis entre AC e NAT. No entanto, o volume total de poros e a resistência à compressão apresentaram influências semelhantes em AC e NAT nas duas camadas de estudo. Desta forma, pode-se afirmar que, com relação à profundidade carbonatada, a resistência à compressão e o volume total de poros são os parâmetros comuns que têm maior influência sobre o processo de carbonatação dos concretos estudados, atestando a similaridade entre os métodos AC e NAT.

Em comparação com os dados de profundidade carbonatada, chama a atenção na análise dos parâmetros que influenciam no coeficiente de carbonatação que o  $\phi_c$  tem, nas duas camadas e em ambos os processos, uma influência fundamental. O efeito da microestrutura do concreto sobre o coeficiente de carbonatação também foi destacado por Shah e Bishnoi (2018 [a]) ao relatarem mudanças no K<sub>c</sub> de acordo com variações em parâmetros de porosidade. A resistência à compressão, analogamente à profundidade carbonatada, também exerce grande influência no K<sub>c</sub>, bem como o teor de carbonatos.

Se sobre a profundidade carbonatada o parâmetro microestrutural que teve maior influência foi o volume total de poros, sobre o K<sub>c</sub> o diâmetro crítico mostrou maior protagonismo, juntamente com a resistência à compressão aos 28 dias, em consonância com afirmações de Ohga e Nagataki (1989), entre outros; e o teor de carbonatos, sendo que as características físicas de AC e NAT mostraram boa correlação entre si.

Ao analisar características físicas do material, é importante considerar a afirmação de Dinku e Reinhardt (1997), que destacam que concretos com valores similares de resistência à compressão não terão, necessariamente, o mesmo desempenho frente à carbonatação. Shah e Bishnoi (2018 [a]) corroboram esta opinião ao afirmarem que a resistência à carbonatação de um material é governada por outros fatores além da resistência à compressão. Concomitantemente deve-se analisar os teores de compostos alcalinos do material e sua microestrutura.

Sulapha *et al.* (2003) sugerem que a estrutura dos poros e o teor de portlandita na pasta hidratada de misturas com pozolanas são as características que regem a taxa de carbonatação do concreto. Na presente pesquisa dois diferentes parâmetros da porosidade foram analisados e constatou-se que o volume total de poros tem maior correlação com a profundidade final carbonatada e o diâmetro crítico influencia mais o coeficiente de carbonatação. Quanto ao teor de CH, observou-se que a portlandita de fato exerce grande influência na profundidade carbonatada dos concretos sob AC. Considerando o coeficiente de carbonatação, observou-se correlação considerável com o teor de CH na CS de AC.



## 5 PROPOSTA DE MÉTODO DE CÁLCULO DA PROFUNDIDADE CARBONATADA E DO COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO

As exigências de projeto no que diz respeito ao desempenho de uma estrutura de concreto armado levam à necessidade de previsão de certos parâmetros, como a profundidade de carbonatação. Tal previsão só pode ser realizada através de modelos matemáticos que, ajustados a determinadas situações de projeto ( $a/mc$ ,  $f_{ck}$ , adições, VUP, ...), forneçam dados confiáveis que possam ser utilizados na prática.

Há décadas pesquisadores se debruçam sobre dados de carbonatação do concreto a fim de obterem modelos matemáticos que mais se aproximem da realidade.

Os vários processos de modelagem existentes na literatura podem ser divididos nas seguintes categorias (EKOLU, 2018):

- Modelos empíricos, formulados com base em relações ou expressões derivados de medidas experimentais;
- Modelos estatísticos, obtidos através do tratamento de dados por regressões de múltiplas variáveis e ajustes por funções matemáticas básicas como funções lineares, exponenciais, logarítmicas, entre outras;
- Modelos numéricos computacionais com o uso de softwares para análises complexas que podem utilizar modelos híbridos que consideram as interações físico-químicas e processos de transporte que ocorrem no interior do material;
- Modelos que aplicam técnicas de simulação através de redes neurais que utilizam algoritmos com valores de entrada e saída cujo processamento é programado para gerar uma série de resultados em que valores são baseados em conhecimento prévio do fenômeno.

Para Coelho e Coelho (2004), uma modelagem pode resultar de dois tipos de abordagem de um fenômeno: análise físico-matemática, baseada em leis da física que caracterizam um sistema particular; e análise experimental, que se baseia nas medidas ou observações do sistema. No caso da carbonatação, como o sistema de poros não pode ser determinado com exatidão e visto que o fenômeno tende a ser estacionário com o tempo, torna-se muito complexa a utilização da análise físico-

matemática. Mais conveniente, então, é a análise experimental, tomando-se como ponto de partida medidas de profundidade carbonatada ao longo do tempo.

Em qualquer área da Engenharia, ao elaborar um modelo matemático para descrever o comportamento de um fenômeno, o pesquisador deve ter como objetivo a aplicação prática do modelo, e não só o desenvolvimento matemático teórico de uma fórmula. Bassanezi (2013) declara que um modelo complexo pode ser motivo de orgulho para um matemático, mas pode ser inadequado para quem vai aplicá-lo, cujas necessidades imediatas podem ser atendidas por um modelo parcial e simples. Para Silva *et al.* (2013), modelagens muito complexas acabam perdendo a capacidade de generalização da fórmula. Nas palavras de Neves *et al.* (2012), para encorajar a elaboração de projetos baseados no bom desempenho de uma estrutura, os métodos utilizados neste projeto precisam ser simples, com interface amigável e com a maior precisão possível, o que inclui modelos de previsão de carbonatação.

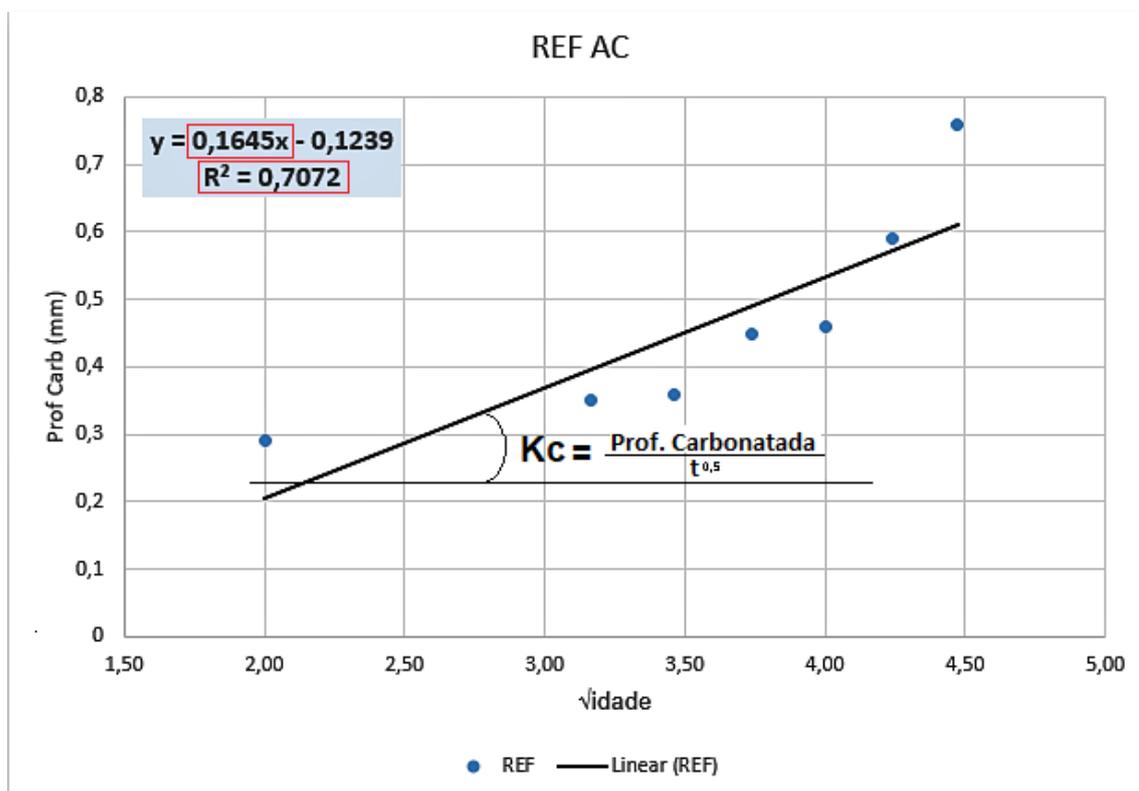
Com o objetivo de acompanhar o avanço de um fenômeno, não há a necessidade de se encontrar um modelo matemático exato, mas sim uma modelagem adequada para uma aplicação específica. Para isso, parte-se do princípio de que para a elaboração de modelos, fenômenos reais, geralmente, não necessitam obrigatoriamente de modelos complexos (COELHO e COELHO, 2004). A carbonatação do concreto depende de muitos fatores ambientais e de características físico/químicas do material, o que torna mais viável uma modelagem mais genérica do fenômeno.

Segundo Bassanezi (2013), supondo um fenômeno cujo crescimento é proporcional a um coeficiente de crescimento, em um modelo matemático determinístico deste fenômeno, o valor do coeficiente é uma taxa constante. No modelo clássico  $\sqrt{t}$  para a previsão da carbonatação, por exemplo, trabalha-se com um coeficiente de carbonatação constante (fixo). Dada a dificuldade em se mensurar a diminuição da porosidade do concreto ao longo do processo de carbonatação, por exemplo, e conseqüente inserção desta variável em um modelo matemático, observa-se que a maioria dos modelos são rígidos, ou seja, não acompanham a dinâmica do fenômeno com o passar do tempo. No entanto, a observação da carbonatação em longo prazo pressupõe um  $K_c$  variável (PHAM, 2014; TA *et al.*, 2016), de modo que se torna necessário um método dinâmico para a previsão da

profundidade carbonatada baseada em um coeficiente de carbonatação que aumenta ou diminui com o tempo.

No estudo da carbonatação do concreto a grande maioria dos modelos faz uso do coeficiente de carbonatação, cujo valor numérico é o coeficiente angular da reta de ajuste da dispersão dos pontos referentes à profundidade carbonatada *versus* a raiz quadrada do tempo de exposição (Figura 5.1). Cabe observar que não é possível determinar experimentalmente o conjunto de infinitos pontos que seriam necessários para representar graficamente a função que descreve o fenômeno estudado. A rigor, ao apresentar de forma tabular ou graficamente um fenômeno, determina-se apenas um conjunto discreto formado por um número finito de pontos (GUIMARÃES, 2001). Desta forma, neste trabalho, mesmo que a carbonatação natural forneça um número de leituras menor do que o processo acelerado, pode-se utilizar o mesmo tratamento de dados para ambas as situações, a fim de determinar o coeficiente de carbonatação dos concretos.

Figura 5.1 – Ajuste linear dos pontos de profundidade carbonatada *versus*  $\sqrt{t}$  do traço REF AC, onde o coeficiente angular da reta corresponde ao  $K_c$ .



Fonte: Autor.

Para o cálculo do coeficiente de carbonatação são utilizadas leituras de profundidade carbonatada, necessitando, portanto, de ensaios de campo ou laboratoriais. Desta forma, neste coeficiente estão implícitos vários parâmetros que regem a carbonatação do concreto:  $a/mc$ , porosidade da pasta, condições de exposição, microestrutura do material, resistência à compressão, teor de hidróxido de cálcio, influência de adições minerais, etc. (EKOLU, 2018; SHA e BISHNOI, 2018).

Tendo em vista que o cálculo do coeficiente de carbonatação, *visando sua utilização em qualquer modelo matemático do fenômeno*, é feito a partir do ajuste linear dos pontos de profundidade carbonatada, o coeficiente angular da reta representa um *valor médio* de  $K_c$  em relação às idades dos ensaios. No entanto, o cálculo de  $K_c$  baseado neste princípio se trata de uma simplificação (HUSSAIN *et al.*, 2017), visto que a carbonatação ao longo do tempo não se comporta, necessariamente, de forma linear e nem sempre a reta de ajuste fornecerá uma correlação  $R^2$  satisfatória com os pontos lidos.

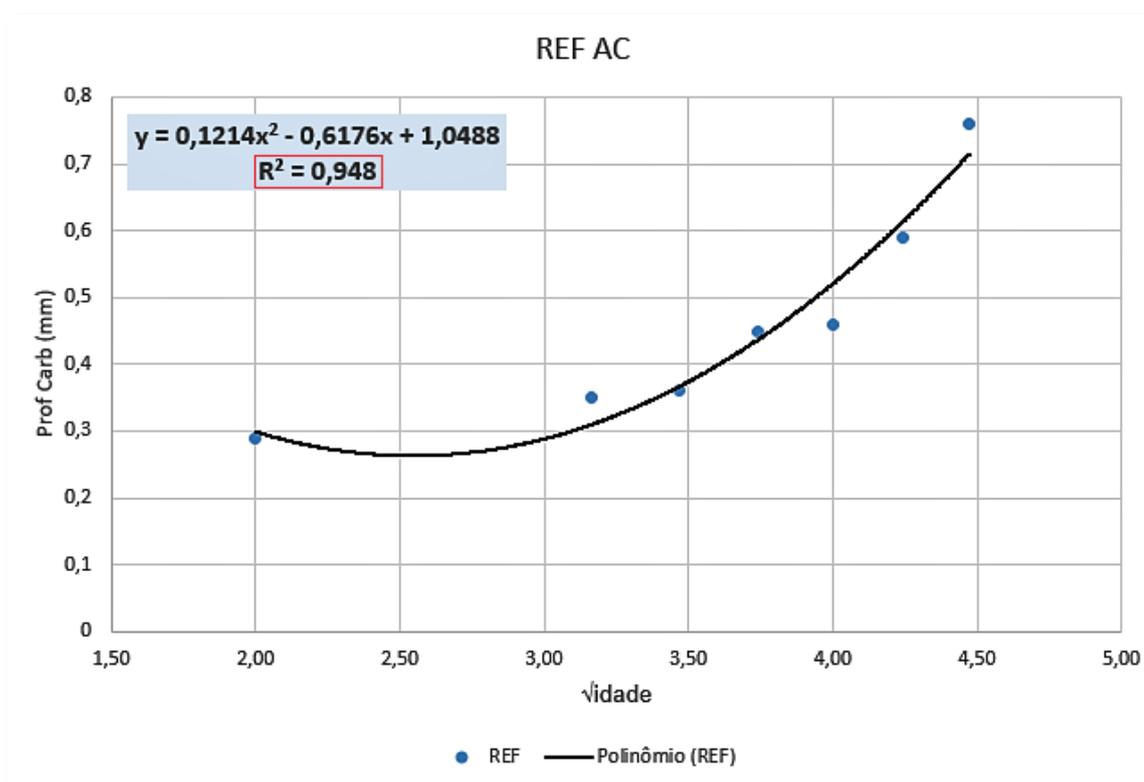
Considerando que o  $K_c$  representa a *aceleração* do processo de carbonatação, este parâmetro tende a modificar-se ao longo do processo, aumentando ou diminuindo de acordo com a intensidade do fenômeno. Partindo deste princípio, pode-se imaginar a linha que representa a profundidade carbonatada em relação ao tempo como uma curva e o  $K_c$  em um determinado momento é o coeficiente angular da reta tangente à curva neste ponto do tempo. Cabe salientar que, matematicamente, por qualquer um dos infinitos pontos desta curva pode-se fazer passar uma reta tangente, obtendo-se assim infinitos coeficientes angulares, ou seja, *infinitos coeficientes de carbonatação ao longo do tempo*. Dependendo da amplitude e da curvatura mais ou menos acentuada desta curva, nem sempre o coeficiente angular resultante do ajuste linear dos pontos é a melhor representação da aceleração do processo de carbonatação. Eventualmente a análise do traçado da linha que representa o processo de carbonatação indica que um estudo da *variação* do  $K_c$  ao longo do tempo se faz necessário.

Pode-se, por analogia, considerar a frente de carbonatação como uma partícula em movimento, acelerando ou desacelerando ao longo do tempo. Para Guimarães (2001), dados experimentais que descrevem o movimento de uma partícula em MRU acelerado não pode ser descrito adequadamente por uma reta. Neste caso, prossegue o autor, pode-se obter a posição da partícula (neste caso, a frente de carbonatação) em qualquer instante  $t$  através de um polinômio de segundo grau. Bassanezi (2013) complementa ao afirmar que é possível obter um modelo do espaço percorrido pela partícula em função do tempo gasto, de modo que se possa

obter a posição (profundidade carbonatada), a velocidade e a aceleração ( $K_c$ ) instantâneas da partícula em qualquer momento. Então, pode-se deduzir que se há aceleração ou desaceleração no sistema (neste caso, a variação do  $K_c$ ), o melhor ajuste será polinomial, ao invés de linear.

Sabe-se que, dado um conjunto de pontos, um ajuste polinomial de segundo grau ou maior, dependendo da dispersão, fornecerá um  $R^2$  mais próximo da unidade do que o ajuste linear, conforme pode-se observar comparando a Figura 5.1 com a Figura 5.2. Estas figuras mostram, respectivamente, um ajuste linear e um ajuste polinomial de segundo grau dos pontos referentes às profundidades carbonatadas do traço REF AC desta pesquisa com os  $R^2$  indicando o melhor ajuste.

Figura 5.2 – Ajuste polinomial da dispersão de pontos de profundidade carbonatada  $\times \sqrt{t}$  do traço REF AC.



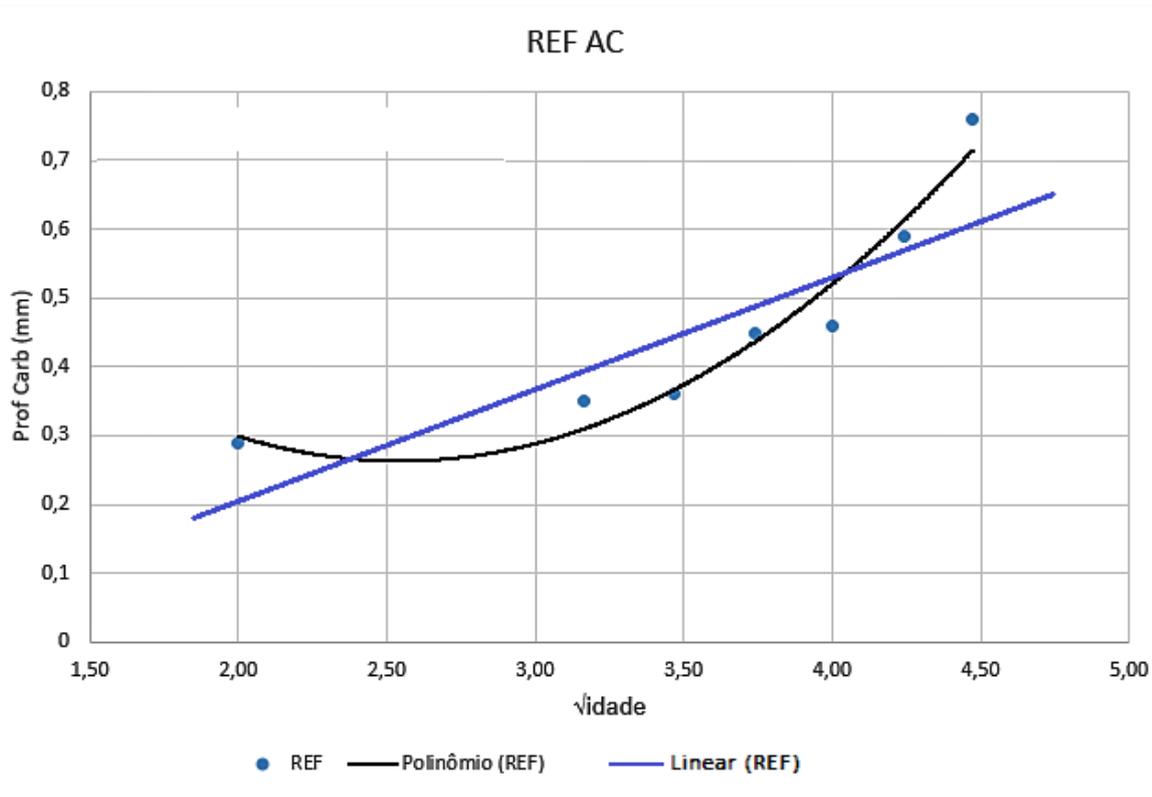
Fonte: Autor.

Guimarães (2001) explica que nem sempre a dependência funcional de uma variável (no presente caso, a profundidade carbonatada) em relação à outra (idade do concreto) é conhecida de antemão, de modo que é difícil determinar seu valor em um ponto de interesse. Quando isso ocorre, deve-se substituir a função  $y(x)$  verdadeira por uma função suave  $f(x)$  que possua um comportamento *semelhante*

ao da função verdadeira. Assim, pressupõe-se que o valor  $y(x)$  que se procura encontrar possa ser estimado, com razoável precisão, pelo valor de  $f(x)$  naquele ponto. A forma  $f(x)$  é obtida ajustando-se uma função que passe por um conjunto formado por um determinado número de pontos  $(x_n, y_n)$ , com a melhor correlação possível.

O ajuste polinomial de segundo grau da Figura 5.2 apresenta um  $R^2$  de 0,95, ou seja, uma correlação mais próxima dos pontos da dispersão do que aquela observada com o ajuste linear (Figura 5.3). Neste caso, o uso de um polinômio de segundo grau se justifica com a afirmação de Guimarães (2001) de que não faz sentido o ajuste de dados experimentais por polinômios de grau maior do que 4, visto que tais ajustes necessitariam de grande esforço para serem resolvidos e não gerariam precisão de resultados que justificassem seu uso. Assim, no caso deste estudo, um ajuste por equação de grau maior do que 2 não geraria um  $R^2$  muito maior do que aquele observado na Figura 5.2, nem precisão muito maior de resultados, além do que, dificultaria os cálculos necessários.

Figura 5.3 – Ajuste linear e ajuste polinomial de segundo grau dos pontos referentes à profundidade carbonatada.



Em um ajuste de pontos a curva teórica não precisa passar, necessariamente, sobre nenhum dos pontos experimentais (GUIMARÃES, 2001). Assim, não há uma função única que ajuste os pontos, cabendo ao pesquisador a escolha do tipo de função a ser utilizada. Este procedimento constitui, basicamente, em substituir o conjunto de pontos por uma equação, supondo que as aproximações feitas não gerem erros significativos na previsão de dados. Desta forma, pode-se estimar  $f(x)$  e também a derivada primeira desta função. Para a presente pesquisa, optou-se pelo ajuste polinomial de segundo grau por ser este um ajuste que fornece boa correlação e com uma equação simples e de fácil e rápida resolução.

Daí infere-se que a curva apresentada na Figura 5.2 representa o avanço da frente de carbonatação de modo mais próximo da realidade do que uma linha reta. Em uma planilha eletrônica como Excel, pode-se criar uma rotina para inserir o valor de  $\sqrt{t}$  no lugar da variável independente da equação polinomial de segundo grau da curva de ajuste e obter, assim, a profundidade carbonatada em qualquer idade do concreto.

No entanto, enquanto no ajuste linear o  $K_c$  é facilmente obtido, pois trata-se do valor que multiplica a variável independente na equação de primeiro grau (equação 4.2.1.1), ao utilizar-se uma função de segundo grau para o ajuste dos pontos (equação 4.2.1.2), o valor de  $K_c$  não é explícito na equação. Neste caso, o  $K_c$  corresponde à taxa de variação média da profundidade carbonatada ao longo da raiz do tempo ( $\Delta y/\Delta x$ ):

$$\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1}) \quad (5.1)$$

onde:

$y_i$  = profundidade carbonatada no instante  $x_i$  (mm);

$y_{i-1}$  = profundidade carbonatada no instante  $x_{i-1}$  (mm);

$x_i$  = instante  $i$  ( $\sqrt{t}$ );

$x_{i-1}$  = instante  $(i-1)$  ( $\sqrt{t}$ ).

Esta variação  $\Delta y/\Delta x$  é a derivada primeira da equação de ajuste polinomial de segundo grau dos pontos e corresponde ao coeficiente angular da reta tangente à curva de ajuste em um determinado ponto desta curva e pode ser escrita pela notação de Liebnitz (Bassanezi, 2013):

$$Y'(x_1) = \lim_{x \rightarrow x_1} \frac{\Delta Y}{\Delta x} = \left. \frac{dY}{dx} \right|_{x=x_1} \quad (5.2)$$

onde:

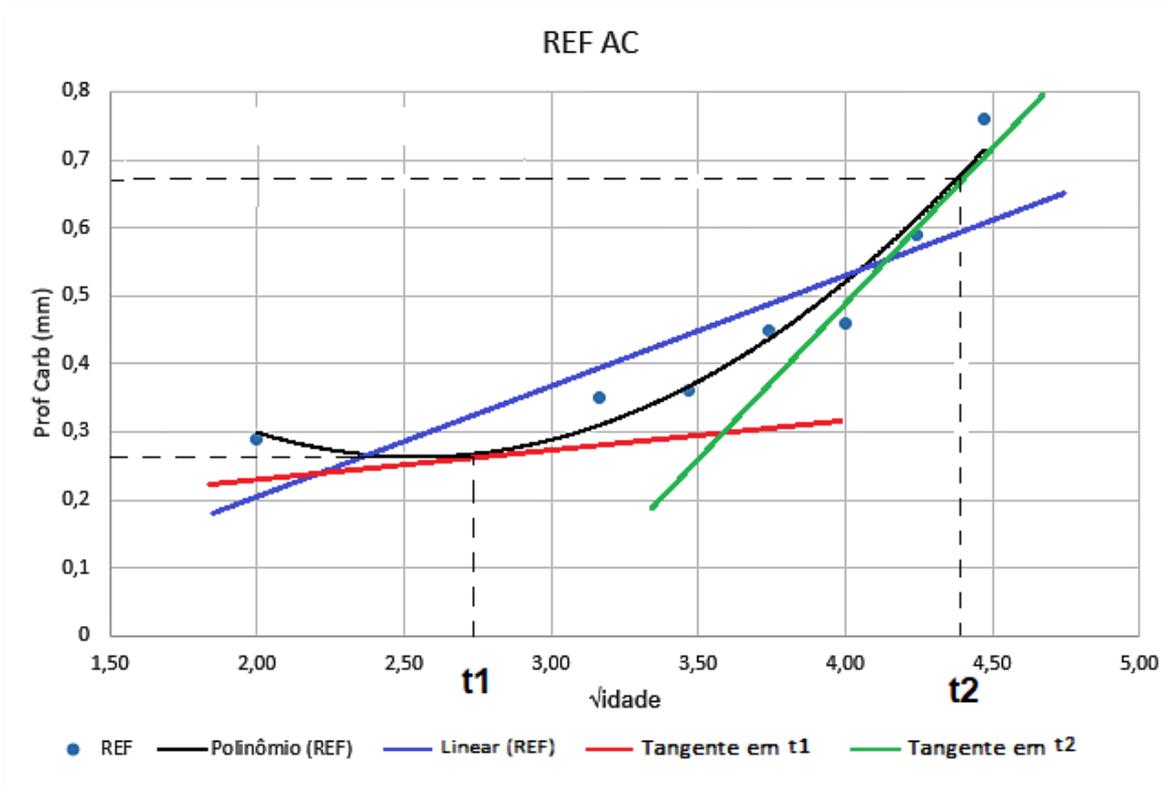
$Y'(x_1)$  = derivada de  $Y(x)$  no instante  $x_1$ ;

$x$  = tempo ( $\sqrt{t}$ );

$x_1$  = instante ao longo do tempo  $x$  ( $\sqrt{t}$ );

Durante a vida útil do concreto, o valor de  $K_c$  varia e, da mesma forma que se pode obter uma reta tangente à curva de ajuste em qualquer ponto do tempo, pode-se calcular o  $K_c$  do concreto em qualquer idade, conforme a Figura 5.4, na qual pode-se perceber graficamente que o coeficiente angular da tangente à curva em  $t_1$  é menor do que o coeficiente angular da tangente na idade  $t_2$ . Mesmo que, em média, o valor de todos os  $K_c$  do concreto ao longo do tempo se aproxime do valor obtido pelo ajuste linear dos pontos, dentro do período de vida útil do material, podem ocorrer variações na curva de ajuste que justifiquem um estudo mais detalhado destes coeficientes.

Figura 5.4 – Curva de ajuste polinomial de segundo grau, reta de ajuste linear e duas tangentes à curva em idades diferentes,  $t_1$  e  $t_2$ .



Conhecida a função  $y = f(x)$ , pode-se estimar o valor instantâneo da profundidade carbonatada ( $y$ ) como o limite das profundidades médias num instante qualquer ( $x$ ) (BASSANEZI, 2013).

Com o intuito de avaliar esta metodologia de cálculo do  $K_c$  do concreto, comparou-se este método com o método tradicional de cálculo do  $K_c$  pelo coeficiente angular da reta de ajuste de primeiro grau dos pontos da profundidade carbonatada dos concretos pesquisados. Foi elaborada uma planilha iterativa onde os valores de entrada correspondem ao período de tempo considerado, dividido em intervalos regulares (uma semana ou um ano, por exemplo) para cada qual é calculada a profundidade carbonatada e o  $K_c$  em função da raiz quadrada do tempo. Para fins de comparação, os valores de  $K_c$  obtidos foram inseridos na fórmula da  $\sqrt{t}$  para a obtenção da profundidade carbonatada em 20 semanas/anos. Esta fórmula foi escolhida por ser a mais amplamente usada para previsão da profundidade carbonatada, apesar de suas limitações (SILVA *et al.*, 2013). Além de comparar as profundidades previstas pela fórmula da  $\sqrt{t}$  com os valores lidos, avaliou-se também a profundidade carbonatada nas mesmas idades previstas pela equação de segundo grau de ajuste dos pontos e obtida do fim da planilha, na idade de 20 semanas/anos.

O Quadro 5.1 apresenta como exemplo a planilha iterativa de cálculo elaborada a partir do ajuste polinomial de segundo grau do traço REF AC, com a profundidade carbonatada prevista pela equação de ajuste na célula em destaque da última linha. As planilhas para os demais traços são apresentadas no *Apêndice B* deste trabalho.

No Quadro 5.1 observa-se que até a idade de seis semanas o coeficiente de carbonatação é negativo e a profundidade carbonatada diminui, o que, na prática é impossível. Isso ocorre porque a curva de ajuste tem um trecho decrescente até esta idade, quando inverte esta tendência e torna-se crescente. Embora este trecho do ajuste teórico não tenha correspondência na realidade, isto não invalida o cálculo final em 20 semanas. Nesta tabela, o coeficiente de carbonatação pode ser obtido para qualquer idade, mas o valor do coeficiente que será utilizado na equação  $\sqrt{t}$  corresponde ao valor da *mediana* de todos os valores lidos na coluna  $\Delta y/\Delta x$ . Considerando que a média de um conjunto de valores pode sofrer a influência de valores muito altos ou muito baixos, bem como de valores negativos, optou-se por utilizar no método proposto a mediana dos valores de  $\Delta y/\Delta x$  obtidos da planilha como coeficiente de carbonatação, de modo que o  $K_c$  represente um valor típico

daquele conjunto de dados. Assim, garante-se que a grandeza  $K_c$  não seja distorcida por eventuais valores espúrios presentes na coluna  $\Delta y/\Delta x$ .

Quadro 5.1 – Processo iterativo para o cálculo da profundidade carbonatada e do coeficiente de carbonatação a partir do ajuste polinomial de segundo grau para REF AC.

t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada y (mm)	Coefficiente de Carbonatação $\Delta y/\Delta x$ (mm/ $\sqrt{t}$ )
		y = 0,1214x <sup>2</sup> -0,6176x+1,0488	$\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1})$
0	0,00	1,05	0
1	1,00	0,55	-0,4962
2	1,41	0,42	-0,3245
3	1,73	0,34	-0,2356
4	2,00	0,30	-0,1645
5	2,24	0,27	-0,1033
6	2,45	0,26	-0,0488
7	2,65	0,26	0,0010
8	2,83	0,27	0,0470
9	3,00	0,29	0,0900
10	3,16	0,31	0,1305
11	3,32	0,34	0,1689
12	3,46	0,37	0,2056
13	3,61	0,40	0,2407
14	3,74	0,44	0,2744
15	3,87	0,48	0,3068
16	4,00	0,52	0,3382
17	4,12	0,57	0,3685
18	4,24	0,61	0,3980
19	4,36	0,66	0,4266
20	4,47	<b>0,71</b>	0,4545

Fonte: Autor.

Coelho e Coelho (2004) afirmam que a validade de uma modelagem não pode ser verificada a partir dos dados utilizados em sua elaboração, mas sim comparada a outro conjunto de dados de leituras experimentais. Destacam ainda que o objetivo da identificação ou descrição de sistemas é permitir a modelagem de um fenômeno dinâmico, baseando-se em medidas coletadas pelo ajuste de

parâmetros até que os valores de saída do sistema coincidam da melhor forma possível com os valores medidos nos experimentos.

O método aqui proposto não é um *modelo matemático*, mas uma rotina de cálculo baseada no comportamento dos concretos estudados frente à carbonatação e que pode ser generalizada para qualquer conjunto de dados sobre o tema. Bassanezi (2013) afirma que uma única equação diferencial pode servir de modelo para situações diversas, porém análogas em termos evolutivos. Tendo em vista que as curvas que procuram descrever de forma geral o comportamento dos dados desta pesquisa são um *ajuste*, ou seja, não passam necessariamente sobre os pontos lidos, caso em que se classificariam como uma *interpolação*, julgou-se viável a verificação da validade deste método através da comparação com os dados de profundidade carbonatada coletados nos ensaios acelerado e natural. Desta forma, os dados aqui estudados e usados no ajuste polinomial serão também utilizados para fins de comparação da rotina proposta com o método tradicional.

Quadro 5.2 – Comparação dos resultados de coeficiente de carbonatação e profundidade carbonatada de REF AC.

	Método de Cálculo do $K_c$	$K_c$ (mm/ $\sqrt{t}$ )	$K_c \cdot \sqrt{t}$ para 20 semanas (mm)	Profundidade prevista na planilha para 20 semanas (mm)	Profundidade lida em 20 semanas (mm)
REF AC	Mediana $\Delta y/\Delta x$	0,1305	0,58	0,71	0,76
	Coeficiente da Reta	0,1645	0,73		

Fonte: Autor.

O Quadro 5.2 permite observar que, para REF AC, o  $K_c$  calculado pela metodologia aqui proposta é menor do que aquele obtido do coeficiente da reta, o que resulta em um valor menor para a profundidade carbonatada obtida da fórmula  $\sqrt{t}$ . Para este traço, o valor obtido a partir do  $K_c$  da mediana de  $\Delta y/\Delta x$  ficou mais distante do valor lido em 20 semanas de carbonatação acelerada do que aquele apresentado a partir do coeficiente da reta. O valor da profundidade carbonatada em 20 semanas obtido da planilha de ajuste polinomial aproxima-se mais do valor lido, porém ainda apresenta diferença maior do que a profundidade prevista pelo  $K_c$  do coeficiente da reta.

A mesma comparação apresentada anteriormente foi realizada para os demais traços deste estudo e os resultados estão resumidos no Quadro 5.3 para as idades de 20 semanas/anos.

Quadro 5.3 – Comparação dos resultados de coeficiente de carbonatação e profundidade carbonatada para todos os traços do estudo para 20 semanas/anos.

	Traço	Método	Kc (mm/ $\sqrt{t}$ )	Kc* $\sqrt{t}$ (mm)	Prof. obtidada Planilha (mm)	Prof. lida 20 sem/anos (mm)	Diferença Kc* $\sqrt{t}$ x lida (%)	Diferença planilha x lida (%)	
ACELERADA	REF	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 semanas	0,13	0,58	0,71	0,76	-23,21	-5,95	
		Coef. da Reta 20 semanas	0,16	0,74			-3,20		
	CV	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 semanas	2,54	11,37	9,25	8,92	27,46	3,75	
		Coef. da Reta 20 semanas	2,56	11,43			28,14		
	CCA	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 semanas	1,71	7,66	9,56	9,92	-22,82	-3,59	
		Coef. da Reta 20 semanas	1,74	7,78			-21,57		
	CV+CCA	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 semanas	1,24	5,53	6,35	6,35	-12,85	0,05	
		Coef. da Reta 20 semanas	1,27	5,70			-10,25		
	NATURAL	REF	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 anos	0,08	0,35	0,38	0,38	-8,73	-0,37
			Coef. da Reta 20 anos	0,09	0,39			1,92	
CV		Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 anos	1,72	7,71	7,03	7,89	-2,29	-10,90	
		Coef. da Reta 20 anos	2,00	8,94			13,33		
CCA		Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 anos	2,42	10,80	9,05	9,05	19,37	0,00	
		Coef. da Reta 20 anos	2,79	12,48			37,95		
CV+CCA		Mediana $\Delta y/\Delta x$ 20 anos	2,56	11,43	9,68	9,68	18,07	0,00	
		Coef. da Reta 20 anos	2,57	11,48			18,63		

Fonte: Autor.

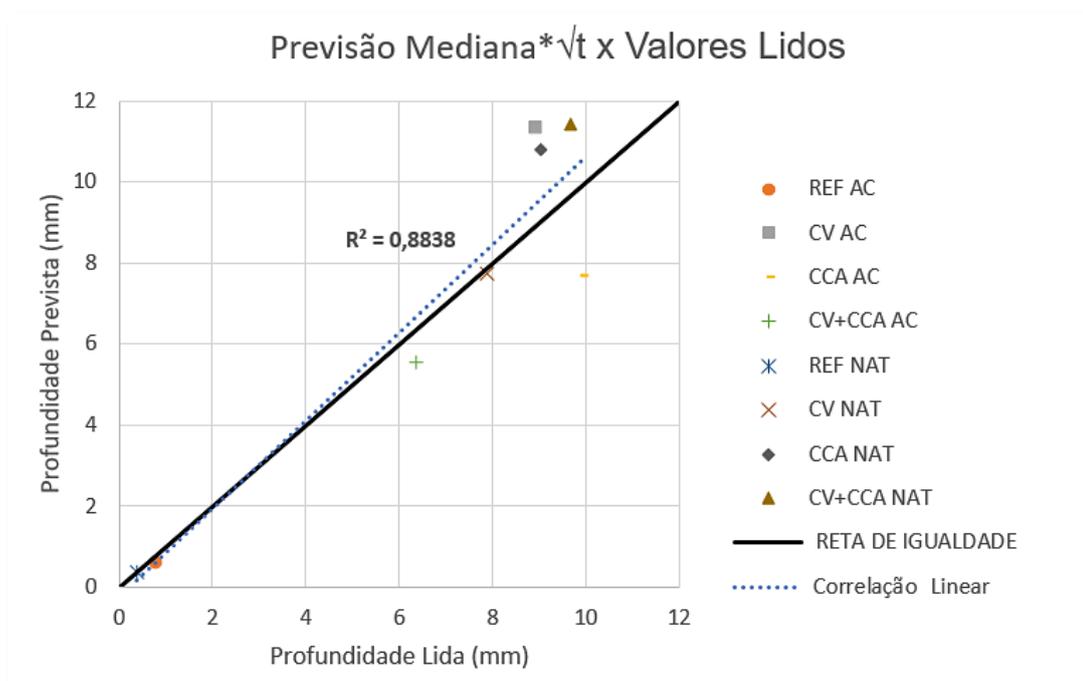
A análise dos dados apresentados no Quadro 5.3 permite perceber que, comparando os valores de profundidade carbonatada obtidos pela fórmula  $\sqrt{t}$  com os Kc calculados pela mediana da derivada e pelo coeficiente da reta com a profundidade lida em 20 semanas/anos, ambos os métodos de cálculo apresentaram valores com diferenças semelhantes em relação às profundidades lidas nos ensaios para quatro traços (CV AC, CCA AC, CV+CCA AC e CV+CCA NAT). Nos outros quatro traços, os valores obtidos com os dois métodos de cálculo mostraram diferenças bastante distintas em relação ao valor lido: para CV NAT e CCA NAT, o método de obtenção do Kc pela mediana da derivada mostrou diferenças menores em relação às profundidades lidas, e para REF AC e REF NAT, o Kc calculado a

partir do coeficiente da reta demonstrou maior proximidade com os valores lidos nos experimentos. Desta forma, pode-se concluir que a metodologia aqui proposta para a obtenção do  $K_c$  a fim de aplicar este coeficiente em um modelo que descreva a carbonatação para a previsão da profundidade carbonatada nas misturas estudadas é tão eficiente quanto o método tradicional de cálculo do  $K_c$  pelo coeficiente angular da reta de ajuste linear, com ressalvas aos traços sem adições pozolânicas.

Com relação à profundidade carbonatada final obtida da rotina iterativa da planilha, das oito misturas estudadas, apenas em duas, REF AC e CV NAT, os valores obtidos a partir do método aqui proposto (*profundidade obtida da planilha*) diferiram em mais de 5% dos valores lidos nos ensaios AC e NAT em 20 semanas/anos. Cabe salientar que os valores obtidos através da planilha do ajuste polinomial se tratam de um *refinamento* do cálculo da profundidade carbonatada pela fórmula  $\sqrt{t}$ , ou seja, partem de dados lidos para a obtenção da equação de segundo grau que poderá ser usada para a aquisição dos valores de profundidade carbonatada na extrapolação da idade do concreto.

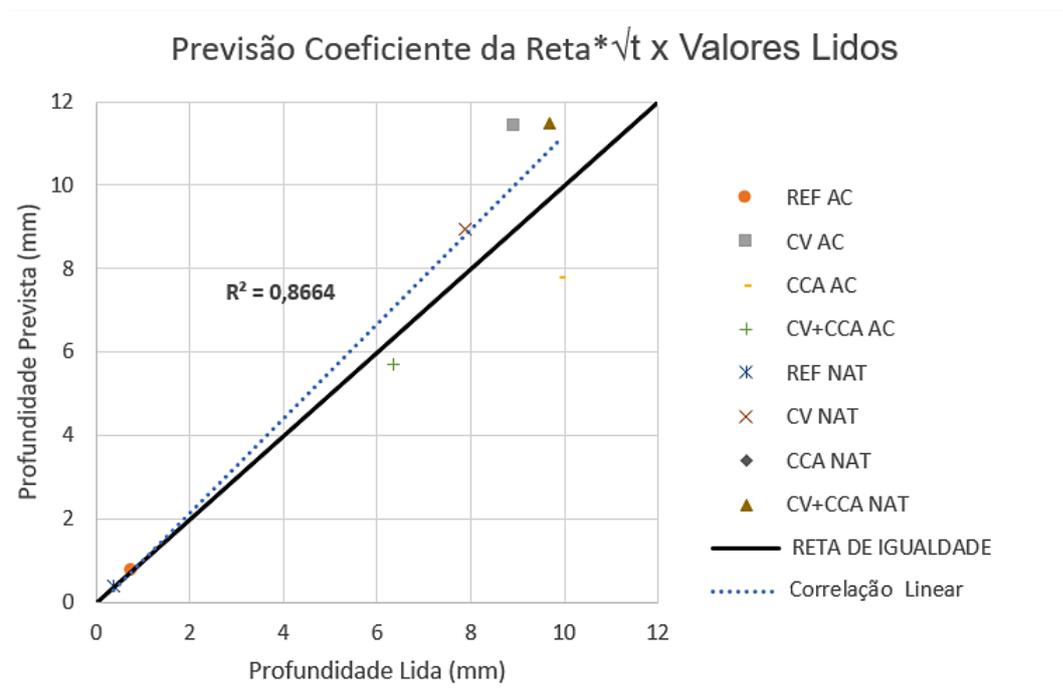
As Figuras 5.5 a 5.7 apresentam gráficos com a comparação das profundidades carbonatadas previstas pelos três métodos aqui discutidos com os valores lidos nos ensaios em 20 semanas/anos.

Figura 5.5 – Comparação das profundidades previstas com  $K_c$  obtido da mediana com os valores lidos nos ensaios.



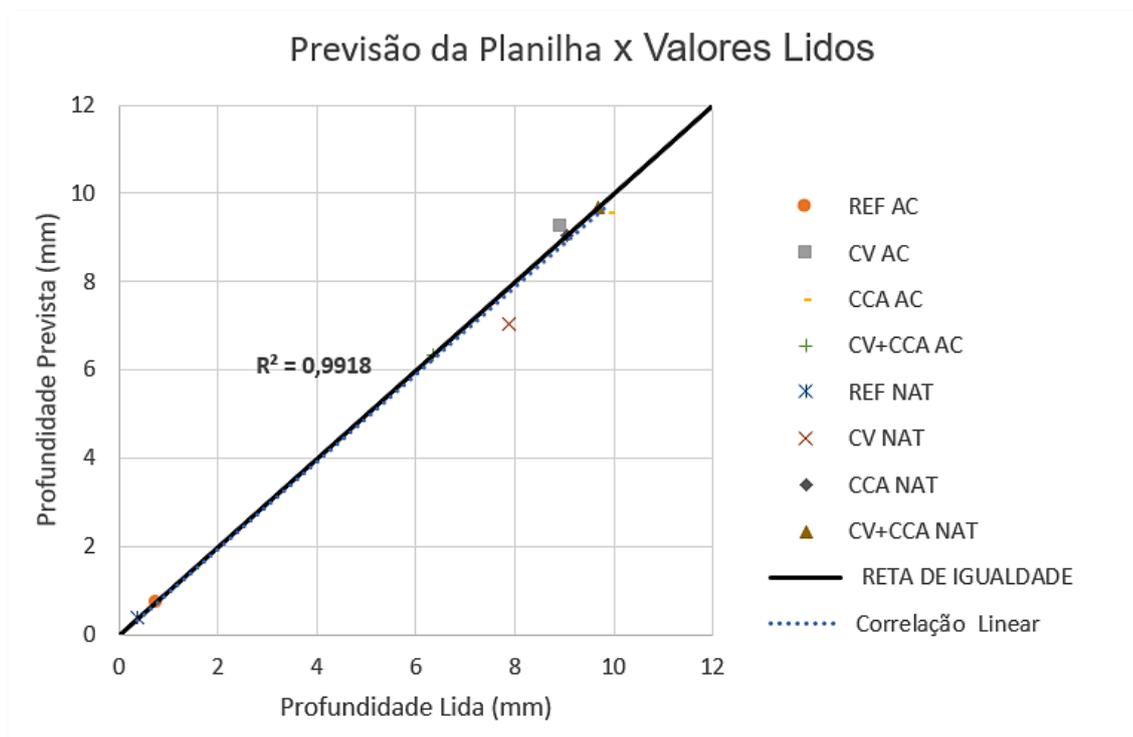
Fonte: Autor.

Figura 5.6 – Comparação das profundidades previstas com Kc obtido do coeficiente da reta com os valores lidos nos ensaios.



Fonte: Autor.

Figura 5.7 – Comparação das profundidades previstas na planilha de cálculo com os valores lidos nos ensaios.



Fonte: Autor.

A observação das Figuras 5.5 a 5.7 permite dizer que, dos três métodos de previsão apresentados e comparados com as profundidades lidas nos ensaios, os resultados finais de profundidade carbonatada obtidos diretamente da planilha de cálculo são os que mais se aproximam dos dados experimentais, tanto para AC quanto para NAT, seguido dos resultados obtidos da fórmula da  $\sqrt{t}$  com o  $K_c$  da mediana de  $\Delta y/\Delta x$  e, por fim, aqueles valores resultantes do uso do  $K_c$  do coeficiente da reta. No entanto, para todos os casos, deve-se considerar que, dado o grande período de exposição dos concretos ao  $\text{CO}_2$ , principalmente em NAT, os valores previstos diferem, no pior dos casos, menos de 3,5 mm dos valores obtidos em ensaio, um valor absoluto muito pequeno. Assim, pode-se afirmar que todos os métodos de previsão são viáveis para, a partir de dados iniciais, obter a predição de profundidades carbonatadas para um período de vinte anos, a fim de incluir este dado em projetos baseados no desempenho das estruturas.

No método proposto neste trabalho, pode-se obter da planilha a profundidade carbonatada e o coeficiente de carbonatação em qualquer idade do concreto, bem como fazer extrapolações que levam em consideração a variação do  $K_c$  ao longo do tempo. No entanto, duas limitações apresentam-se: a existência, eventualmente, de trechos com carbonatação decrescente e  $K_c$  negativo, devido a um segmento de um ramo da parábola de ajuste ser descendente; e o fato de que, até a idade de ensaio, alguns concretos apresentarem taxa de carbonatação crescente com o tempo, em desacordo, portanto, com a desaceleração esperada do processo em longo prazo, o que pode influenciar as extrapolações para idades mais avançadas. Feitas estas ressalvas, depois de montada a planilha, é fácil a obtenção de profundidade carbonatada e  $K_c$  para qualquer idade do concreto.

A fim de testar a metodologia aqui descrita em uma extrapolação, simulou-se uma planilha com os dados dos concretos estudados prevendo uma idade de 40 semanas/anos, o dobro, portanto, dos períodos de carbonatação AC e NAT estudados neste trabalho. Os resultados estão resumidos no Quadro 5.4, juntamente com a previsão para o mesmo período com o  $K_c$  calculado a partir do coeficiente angular da reta de ajuste, para fins de comparação.

Quadro 5.4 – Previsão da profundidade carbonatada em 40 anos para os concretos estudados.

Previsão de profundidade carbonatada em 40 semanas/anos						
	Traço	método	kc (mm/ $\sqrt{t}$ )	kc* $\sqrt{t}$ (mm)	Prof. obtida da planilha (mm)	
ACELERADA	REF	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 sem.	0,45	2,87	2,00	
		Coef. da Reta 40 sem.	0,16	1,04		
	CV	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 sem.	1,54	9,75	10,86	
		Coef. da Reta 40 sem.	2,56	16,16		
	CCA	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 sem.	1,91	12,10	13,38	
		Coef. da Reta 40 sem.	1,74	11,00		
	CV+CCA	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 sem.	1,58	9,99	9,75	
		Coef. da Reta 40 sem.	1,27	8,06		
	NATURAL	REF	Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 anos	0,21	1,31	0,94
			Coef. da Reta 40 anos	0,09	0,55	
CV		Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 anos	1,67	10,55	10,05	
		Coef. da Reta 40 anos	2,00	12,65		
CCA		Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 anos	8,09	51,15	31,77	
		Coef. da Reta 40 anos	2,79	17,66		
CV+CCA		Mediana $\Delta y/\Delta x$ 40 anos	2,34	14,79	13,74	
		Coef. da Reta 40 anos	2,57	16,24		

Fonte: Autor.

Tendo em vista que o método aqui proposto conta com a variação do Kc ao longo do tempo, tanto os valores previstos pela equação  $\sqrt{t}$  com estes coeficientes, quanto os valores retirados da planilha para 40 anos, mostram-se ora menores, ora maiores do que aqueles previstos pelo Kc calculado pelo coeficiente da reta na fórmula  $\sqrt{t}$ .

Ao considerar-se a menor espessura de cobrimento para estruturas de concreto armado prevista pela NBR 6118:2014, ou seja, 20,0 mm, os resultados apresentados no Quadro 5.4 mostram que, pelo método de cálculo proposto neste trabalho, o único traço de concreto que teria toda a espessura de cobrimento carbonatada ao fim de um período de 40 anos seria CCA NAT. De fato, para este traço aos 40 anos o coeficiente de carbonatação obtido através da mediana de  $\Delta y/\Delta x$  foi de 8,09 mm/ $\sqrt{t}$ , ou seja, acima de 6,0 mm/ $\sqrt{t}$ , valor citado por Silva *et al.* (2013) como limite para um concreto ser considerado de *média qualidade*. Ao

considerar-se o método tradicional de cálculo, nenhum dos traços estudados, independente da modalidade de carbonatação, atingiria 20,0 mm de carbonatação.

Considerando-se a espessura de cobrimento citada, os resultados teóricos aqui obtidos pela extrapolação dos dados lidos nos ensaios permitem atestar a viabilidade da utilização de CV e CCA em misturas binárias e ternárias de concreto, com teores de até 25% em substituição ao cimento, frente à carbonatação em um período de até 40 anos.



## 6 CONCLUSÕES

Esta tese teve como objetivo principal a comparação de concretos com adição de 25% de pozolanas em substituição ao cimento submetidos à carbonatação acelerada com traços similares sob carbonatação natural em ambiente interno em longo prazo. Para viabilizar esta comparação, foram estudados aspectos físicos e químicos em escala macro e microestrutural de modo a poder caracterizar os concretos e estudar as mudanças que ocorreram no material ao longo de ambos os processos de carbonatação. Ao final, os dados coletados foram utilizados em uma proposta de cálculo para a previsão da carbonatação em concretos.

As principais conclusões obtidas na pesquisa estão descritas a seguir.

### 6.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os traços reconstituídos apresentaram, aos 91 dias, resistências menores do que seus pares originais, com valores que ficaram de 5% até 19% abaixo dos concretos moldados em 1997. Isto se deve às características físico-químicas dos constituintes, ligeiramente diferentes entre si, principalmente do CP V. Os traços ternários foram os que apresentaram as menores diferenças em relação aos traços originais, apresentando resistências 1,2% e 5,3% abaixo daquelas registradas por Vagheti (1999) aos 7 e 91 dias, respectivamente, e 2,5% maiores do que os concretos moldados em 1997 aos 28 dias. Isto pode estar relacionado a um melhor empacotamento de partículas, promovido pela mistura de CV e CCA, resultando em um efeito físico que garante maior compacidade ao concreto, beneficiando a resistência à compressão. De fato, o menor volume de intrusão de Hg dos concretos estudados foi obtido da CN de CV+CCA dentre os traços AC.

### 6.2 CARBONATAÇÃO

Traços com pozolanas apresentaram profundidades carbonatadas muito maiores do que os seus respectivos traços de referência: em média os traços com pozolanas sob AC tiveram profundidades carbonatadas 11 vezes maiores do que REF AC e os traços binários e ternário submetido ao processo natural apresentaram profundidades 23 vezes acima da leitura de REF NAT.

Todos os traços obtiveram, em 20 semanas/anos, coeficientes de carbonatação menores do que  $3,0 \text{ mm}/\sqrt{t}$ , o que os classifica como concretos de boa qualidade.

Dentre os concretos submetidos à carbonatação acelerada, todos os traços com pozolanas apresentaram tendência de estabilização do processo de carbonatação, o que foi verificado pela propensão decrescente da curva polinomial de ajuste dos pontos referentes às profundidades carbonatadas *versus* idade. O traço REF AC foi o único que apresentou uma curva com tendência crescente de carbonatação. Isto se deve ao fato de que este traço contém maior teor de CH disponível para a carbonatação, mesmo na sua CS, entretanto em processo mais lento, pois a carbonatação só avança após o consumo total da portlandita da camada, o que explica as menores profundidades carbonatadas de REF AC e NAT em comparação com os traços binários e ternários.

Ao fim do processo de carbonatação acelerado, a mistura que apresentou a maior profundidade carbonatada foi o traço binário com CCA, com 9,9 mm. O traço binário com CV teve 8,9 mm de carbonatação, um milímetro a menos do que CCA AC. Isto se explica pela maior reatividade da CCA em relação à CV, consumindo mais CH da pasta e acelerando o processo de carbonatação.

Dentre os traços com pozolanas, CV+CCA foi a mistura que apresentou a menor profundidade carbonatada em 20 semanas: 6,3 mm, ou seja, pouco mais de 8 vezes maior do que a carbonatação de REF AC. Tal fato pode ser explicado tanto pelo efeito do empacotamento de partículas que colmata os poros (efeito físico), dificultando a passagem do dióxido de carbono, quanto pelo efeito sinérgico da combinação das pozolanas, que torna mais complexas as reações químicas do material, principalmente em idades mais jovens.

Nos concretos sob carbonatação natural o traço ternário apresentou a maior profundidade carbonatada aos 20 anos, com 9,7 mm, 25 vezes maior do que seu respectivo traço de referência. No entanto, tanto para CV+CCA NAT quanto para CV NAT, o processo de carbonatação mostrou tendência decrescente ao longo do período na análise das curvas de ajuste polinomiais dos dados de profundidade carbonatada *versus* idade. Ao contrário, o traço binário com CCA mostrou uma curva com tendência fortemente crescente, apresentando o maior  $K_c$  ao fim do período de carbonatação,  $2,8 \text{ mm}/\sqrt{t}$ , o que sugere que em um prazo de mais um ano de carbonatação natural, calculado pelo método proposto no capítulo 5 deste trabalho,

este concreto apresentaria a maior profundidade carbonatada dentre os traços moldados por Vagheti (1999), chegando a 10 mm. Mais uma vez a maior reatividade da CCA em relação à CV mostra seu efeito, seja pela composição química, seja pela maior finura de suas partículas. Neste caso, pelo longo período de tempo decorrido desde a moldagem do concreto, o efeito sinérgico do traço CV+CCA NAT provavelmente já não se mostra tão intenso, o que torna seu comportamento inverso ao que foi observado em CV+CCA AC.

Para REF NAT, embora com profundidade carbonatada menor do que seu par AC, a carbonatação também mostra tendência crescente, confirmando que, embora possuam uma microestrutura mais densa, o maior teor de CH na pasta promove uma carbonatação crescente com o tempo, porém muito mais lenta do que nos traços com pozolanas.

Com exceção do traço CV+CCA, os traços sob AC apresentaram ao fim do processo profundidades carbonatadas maiores do que NAT, embora estatisticamente coerentes na comparação AC x NAT. Isto se deve ao fato de que os concretos sob carbonatação acelerada estavam em umacâmara climatizada com volume de CO<sub>2</sub> dez vezes maior do que NAT e em condições de umidade ótima e constante, o que favoreceu o processo em relação à NAT.

Na comparação das profundidades carbonatadas AC x NAT em 20 semanas/anos, a análise ANOVA mostrou que os valores obtidos para as misturas REF, e binárias CV e CCA não guardam entre si diferenças significativas, ou seja, o processo acelerado com 3% de concentração de CO<sub>2</sub> e UR de 70±2% forneceu dados em que uma semana sob incubação equivale à umano de exposição natural em ambiente interno. Para o traço ternário esta relação não se verificou, devido, provavelmente, ao efeito sinérgico entre as pozolanas que se mostra mais intenso em concretos jovens e a um possível melhor empacotamento de partículas em CV+CCA AC do que em seu par sob NAT.

O traço CCA AC mostrou profundidade carbonatada 13 vezes maior do que REF AC e um milímetro a mais do que o binário com CV sob carbonatação acelerada e CCA NAT foi o traço com o maior Kc dentre as misturas submetidas ao processo natural. Devido principalmente à finura da CCA em relação ao CP V e à CV, os traços com esta pozolana, independente do processo AC ou NAT, desenvolvem uma rede de poros dentro de uma faixa de diâmetros que promove a capilaridade da pasta, favorecendo a difusão de dióxido de carbono, o que, aliado ao

consumo de CH proporcionado pelas reações pozolânicas resulta em profundidades carbonatadas e valores de  $K_c$  maiores.

Ao comparar os  $K_c$  de AC x NAT, observou-se que nos traços com CCA os coeficientes obtidos dos concretos sob NAT são maiores. Isto se deve ao fato de que CV+CCA NAT apresentou na CN um teor de macroporos 15% maior do que CV+CCA AC CN e CCA NAT CN demonstrou teor de mesoporos 18% maior do que seu par sob AC, ou seja, os concretos originais contavam com uma porosidade mais aberta na CN, proporcionando maior facilidade de difusão do  $CO_2$  no concreto ainda não carbonatado.

Embora seja um consenso entre os pesquisadores que a carbonatação tenha um comportamento geral assintótico, diminuindo de intensidade com o tempo, três misturas aqui estudadas, a saber, REF AC, REF NAT e CCA NAT, não demonstraram tendência de amortecimento do processo dentro do período estudado. No entanto, embora os traços NAT estivessem sob estudo há vinte anos, isso não significa que em um período de tempo ainda maior estes traços não viessem a apresentar uma tendência de inversão da curva da profundidade carbonatada, diminuindo a intensidade do processo. Apenas não houve tempo suficiente para que isto ocorresse.

A comparação entre os dados de carbonatação AC x NAT para os traços REF e binários na relação  $a/mc$  de 0,45 demonstrou, em suma, que os métodos apresentaram profundidades carbonatadas similares: a profundidade carbonatada de REF AC mostrou-se duas vezes maior do que REF NAT, mas com valores absolutos muito pequenos (diferença de menos de 0,4 mm); CV AC apresentou profundidade carbonatada apenas 1,13 vezes maior do que seu par NAT; e CCA AC teve uma carbonatação somente 1,10 vez maior do que CCA NAT. Além disso, os concretos sob os dois processos de carbonatação apresentaram formação de compostos com fases e teores semelhantes e modificações da porosidade frente ao fenômeno similares.

### 6.3 POROSIDADE

Embora os volumes de poros dos traços AC tenham se mostrado maiores do que NAT na comparação das respectivas camadas, com exceção de CV+CCA, o comportamento nas duas modalidades de ensaio foi semelhante, ou seja, para REF

e traços binários, a CS apresentou menor volume de poros em relação à CN. Estes dados confirmam que a carbonatação diminui a porosidade total da pasta, promovendo uma redistribuição das faixas de diâmetros dos poros devido à colmatação dos espaços pela formação de carbonatos, fato confirmado pelos ensaios de termogravimetria das duas camadas estudadas. O menor volume total de poros apresentado pelos traços NAT em relação à AC explica-se pela diferença de idade dos concretos, visto que os traços moldados por Vagheti (1999) contavam com 20 anos a mais do que aqueles reconstituídos, ou seja, um período muito maior de hidratação do cimento e desenvolvimento e estabilização da microestrutura.

O maior volume de poros na CS do que na CN observado nos traços ternários, 77% maior em AC e 7% maior em NAT, pode ser devido ao efeito sinérgico de diluição de partículas finas, bem como decorrente da carbonatação do C-S-H, o que gera microfissuras na pasta de CS com formação de sílica gel nesta camada devido ao baixo teor de CH das misturas.

De um modo geral, a carbonatação proporcionou uma redistribuição das faixas de diâmetro dos poros, causando na CS um aumento no teor de micro e/ou mesoporos em detrimento dos macroporos, o que pode explicar a diminuição do volume total de poros na CS da maioria dos concretos estudados.

Observou-se que a carbonatação causou uma redução no diâmetro crítico dos poros das misturas com pozolanas. O maior diâmetro crítico da CS em relação à CN verificado no traço REF AC deve-se, provavelmente, ao tamanho da amostra submetida ao ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, que, por questões técnicas, era muito maior do que a espessura carbonatada deste concreto.

#### 6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A carbonatação dos concretos estudados proporcionou a formação de cinco tipos de carbonatos: calcita, vaterita, aragonita, dolomita e magnesita. Em traços com pozolanas, a maior quantidade de picos de vaterita e aragonita, derivadas principalmente da carbonatação dos silicatos, deve-se, provavelmente, à maior quantidade de fases secundárias de silicatos nestas misturas, decorrentes das reações pozolânicas. Confirmou-se então que em concretos com pozolanas há a formação de fases mais diversificadas de carbonatos do que em traços sem adições.

Tanto as fases de compostos encontrados na CS e CN quanto a quantidade de picos foram similares nos concretos AC e NAT, o que confirma a semelhança entre os concretos de Vagheti (1999) e os traços reconstituídos, bem como a correspondência na formação de carbonatos frente à carbonatação sob processo acelerado e natural.

## 6.5 TERMOGRAVIMETRIA

Em todos os traços estudados a CS apresentou menor teor de CH e maior teor de carbonatos do que a CN, visto que a portlandita é consumida no processo de carbonatação que gera fases de carbonatos na pasta.

Com exceção do traço CV+CCA AC, todos as demais misturas com pozolanas tiveram sua reserva de CH totalmente consumida na CS. Na CS de REF o teor remanescente de CH deve-se à maior quantidade deste composto nesta mistura, visto que não ocorre a reação pozolânica neste concreto e há 25% mais CP para formar CH na hidratação da pasta.

Verificou-se que os traços binários com CV foram os que apresentaram maior consumo de CH e conseqüente maior formação de carbonatos durante o processo de carbonatação. Isto se deve ao maior volume de poros e da porosidade mais aberta (maior teor de macroporos) dos concretos com esta pozolana em relação à CCA, por exemplo.

A grande variação nos teores dos compostos estudados na comparação entre os traços ternários AC e NAT deve-se à inconstância dos efeitos sinérgicos entre as pozolanas utilizadas em curto e longo prazo (efeito químico) nos concretos, bem como à diferenças que provavelmente existam no empacotamento das partículas combinadas de CV e CCA (efeito físico).

A variação nos teores de água combinada entre as duas camadas estudadas dos concretos com adições não demonstrou um padrão que possa ser atribuído à influência da carbonatação. Tendo em vista que o teor de água combinada reflete a quantidade de fases hidratadas de silicatos e aluminatos, principalmente, a variação na quantidade de água quimicamente ligada em traços com CV e CCA está relacionada com a capacidade da pozolana de produzir fases secundárias de C-S-H e C-A-S-H. A maior ou menor capacidade da pozolana de reagir na pasta depende, por sua vez, da disponibilidade de CH da mistura e, portanto, do grau de hidratação e quantidade do cimento.

Como no traço sem adições, a quantidade de água combinada depende exclusivamente do grau de hidratação do cimento, o maior teor de água combinada em CN de REF AC em relação à CS pode estar relacionado à decomposição de fases de silicatos pela carbonatação.

## 6.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO X CARBONATAÇÃO

Nos traços REF e binários, verificou-se que, quanto maior a resistência à compressão aos 28 dias, menor a profundidade carbonatada. Esta relação se deve à maior compacidade dos concretos com maior resistência à compressão, o que inibe a carbonatação pela diminuição da difusão de gases para o interior do concreto.

## 6.7 FATORES QUE INFLUENCIAM A PROFUNDIDADE CARBONATADA E O COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO

Para a determinação das características do concreto que mais afetam a carbonatação, os dados microestruturais e químicos coletados nos ensaios e os resultados de resistência à compressão foram submetidos à análise de correlação de Pearson.

Tanto em AC quanto em NAT, os fatores físicos que mais influenciaram na profundidade de carbonatação do concreto foram os parâmetros *volume total de poros* e *resistência à compressão aos 28 dias*. Dentre os parâmetros químicos, o *teor de portlandita* foi o que apresentou maior influência na profundidade carbonatada de AC e o *teor de carbonatos* em NAT. Destaca-se que, no que se refere à profundidade carbonatada, o *diâmetro crítico* dos poros não apresenta influência significativa em nenhuma das modalidades de carbonatação. No entanto, sobre o coeficiente de carbonatação, tanto em AC quanto em NAT, o *diâmetro crítico* apresentou efeito determinante, ao lado da *resistência à compressão aos 28 dias* e do *teor de carbonatos*. Nos traços sob carbonatação acelerada, também o *teor de portlandita* mostrou grande influência sobre o Kc.

## 6.8 MÉTODO DE CÁLCULO DE PREVISÃO DA CARBONATAÇÃO

Com a utilização dos dados de carbonatação acelerada e natural obtidos nesta pesquisa, foi elaborada uma proposta de método de cálculo para a previsão

da profundidade carbonatada e do coeficiente de carbonatação dos concretos analisados. Por este método, é possível, a partir de um conjunto de leituras experimentais, determinar diretamente a profundidade carbonatada em qualquer idade ou obter o valor do coeficiente de carbonatação do concreto para o uso em modelos matemáticos de previsão da carbonatação.

O método aqui proposto forneceu resultados coerentes com as leituras de carbonatação acelerada e natural, bem como mostrou-se tão preciso quanto o tradicional método de obtenção do coeficiente de carbonatação pelo coeficiente angular da reta de ajuste da dispersão dos pontos e o resultado de previsão de profundidade carbonatada pela conhecida fórmula da  $\sqrt{t}$ .

A fim de se comparar os métodos de cálculo, simulou-se a profundidade carbonatada dos concretos estudados ao fim de um período de 40 anos. Os resultados mostraram que apenas em um dos traços estudados, CCA NAT, poderá ocorrer uma carbonatação que supere a espessura mínima do cobrimento do concreto de 20,0 mm prevista pela NBR 6118:2014. Os coeficientes de carbonatação calculados atestam que os concretos estudados podem ser classificados como de boa qualidade, exceção feita ao traço CCA NAT, que teria a classificação de média qualidade.

Tais resultados atestam a viabilidade de utilização de concretos em traços binários e ternários com adições de até 25% de CV ou CCA em substituição ao cimento para um fator  $a/mc$  de 0,45 sem que a durabilidade da estrutura frente à carbonatação seja muito prejudicada.

## 6.9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar e aprofundar os estudos sobre concretos com pozolanas submetidos à carbonatação natural e acelerada, sugere-se alguns temas a serem pesquisados:

- Aprofundar estudos sobre o efeito sinérgico em traços ternários;
- Estudo da carbonatação de concretos em prazo de mais de 20 anos e comparação com concretos similares sob carbonatação acelerada;
- Estudo da carbonatação em longo prazo de concretos sob carbonatação natural com outras relações  $a/mc$  e comparação com concretos similares submetidos à carbonatação acelerada;

- Estudo da carbonatação em longo prazo e acelerada de concretos com adição de materiais inertes como o filler calcário;
- Submeter concretos carbonatados a ensaios de nanoestrutura, como Ressonância Nuclear Magnética do  $^{29}\text{Si}$ , para obtenção de mais dados sobre o grau de polimerização dos silicatos e dos compostos formados com mais precisão.



## REFERÊNCIAS

ADDIS, B. **Edificação: 3000 Anos de Projeto, Engenharia e Construção**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

AGOPYAN, V., JOHN, V. M. **O desafio da sustentabilidade na Construção Civil**. (Série Sustentabilidade, 5). São Paulo: Blucher, 2011.

AITCIN, P. C. **The art and science of high performance concrete. Proceedings of Mario Collepardi Symposium on Advances in Concrete Science and Technology, Rome 8 October 1997**. Disponível em: <<http://www.encosrl.it/enco%20sr%20ENG/servizi/pubblicazioni/simosio.html>> Acesso em: 10 abr. 2016.

AITCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. São Paulo: Pini. 2000.

ALDERETE, N.; VILLAGRÁN, Y.; MIGNON, A.; SNOECK, D.; DE BELIE, N. Pore structure description of mortars containing ground granulated blast-furnace slag by Mercury intrusion porosimetry and dynamic vapour sorption. **Construction and Building Materials**, n. 145, 2017.p. 157-165.

ALMEIDA, I. Carbonatação de concretos de alta resistência com aditivos químicos e minerais. In: Reunião do IBRACON, 33., 1991, Santos/SP. **Anais...** São Paulo: IBC, 2v., v1.1991. p. 127-139.

ALONSO, C.; ANDRADE, C. Corrosión de las armaduras de acero debida a la carbonatación acelerada de soluciones que simulan la composición de la fase acuosa del hormigón. **Materiales de Construcción**, v. 37, n. 206, 1987.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 365: service-life prediction - state-of-the-art report**. Detroit, 2000. 44p.

ANDERSEN, M. M., BJÖRN, A. S., PALMBERG, C. **Green Nanotechnology in Nordic Construction: Eco-innovation Strategies and Dynamics in Nordic Window Value Chains**. Nordic Innovation Centre, 2014. Disponível em:<[http://nordicinnovation.org/Global/\\_Publications/Reports/2010/Green%20Nanotechnology%20in%20Nordic%20Construction.pdf](http://nordicinnovation.org/Global/_Publications/Reports/2010/Green%20Nanotechnology%20in%20Nordic%20Construction.pdf)>. Acesso em: 31 mai. 2016.

ANDRADE, C. **Manual para diagnostico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: PINI, 1992.104 p.

ANGULO, S. C. **Caracterização de agregados de resíduos de construção e demolição reciclados e a influência de suas características no comportamento de concreto**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

ARANDIGOYEN, M.; BICER-SIMSIR, B.; ALVAREZ, J. I.; LANGE, D. A. Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. **Applied Surface Science**, n. 252, 2006. p. 7562-7571.

ASHANI, H. R.; PARIKH, S. P.; MARKNA, J. H. Role of nanotechnology in concrete a cement based material: a critical review on mechanical properties and environmental impact. **International Journal of Nanoscience and Nanoengineering**, v. 2, n. 5, 2015. p. 32-35.

ASHRAF, W.; OLEK, J.; ATAKAN, V. A Comparative study of the reactivity of calcium silicates during hydration and carbonation reactions. In: INTERNATIONAL CONGRESSO N THE CHEMISTRY OF CEMENT, 14., 2015, Beijing, China. **Proceedings...** Beijing, 13-16 de outubro, 2015.

ASHRAF, W. Carbonation of cement-based materials: challenges and opportunities. **Construction and Buildings Materials**, n. 120, 2016. p. 558-570.

ASHRAF, W.; OLEK, J.; ATAKAN, V. Carbonation kinetics, CO<sub>2</sub> sequestration capacity, and microstructure of hydraulic and non-hydraulic cementitious binders. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES, 4., 2016, Las Vegas. **Proceedings...** Las Vegas, 7-11 de agosto, 2016.

ASHRAF, W.; OLEK, J. Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, n. 23, 2018. p. 61-74.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 52**: Agregados – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 67**: Concreto–Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR 5736**: Cimento Portland – Ensaio de Pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 2016.

\_\_\_\_\_. **NBR 5738**: Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 5739: Concreto** – Ensaio de compressão de corpos cilíndricos – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland. Rio de Janeiro, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto – Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215:** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 7809:** Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro– Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

\_\_\_\_\_. **NBR 16697:** Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ATIŞ, C. D. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. **Construction and Building Materials** n°17, 2003. p. 147-152.

AUTODESK. **Software para estudantes e professores.** 2014. Disponível em:<<http://www.autodesk.com.br>> Acesso em: 12 dez. 2017.

BAHADOR, S.; JONG, H. C. **Effect of preconditioning of concrete under accelerated test.** CONFERENCE ON OUR WORLD IN CONCRETE e STRUCTURES, 31., Singapore, 16-17 august, 2006. Disponível em:<<http://cipremier.com/100031015>>. Acesso em: 15 mai. 2016.

BALAPOUR, M.; JOSHAGHANI, A.; ALTHOEY, F. Nano-SiO<sub>2</sub> contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: a review. **Construction and Building Materials**, n. 181, 2018. p. 27-41.

BAO, H.; YU, M.; YE, J.; XU, L.; CHI, Y. Experimental and numerical investigation on the irregularity of carbonation depth of concrete under supercritical condition. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE STRUCTURES, 60., Leeds, 2018. **Proceedings...** Leeds, 2018.

BAROGHEL-BOUNY, V.; LARRARD, F. In place durability assessment for the next millennium-long term study. In: V.M. Malhotra (Ed.), INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE, 5., Barcelona, 2000. **Proceedings...** Barcelona: CANMET/ACI, 2 v., v. 2. 2000.

BAROGHEL-BOUNY, V; CUSSIGH, F.; ROUGEAU, P. L'approche performantielle de la durabilité des bétons. In: OLLIVIER, J., P.; VICHOT, A. (Eds.) **La durabilité dès bétons.** Paris: Presses Ponts et Chaussées, 2008, p. 281-302.

BASHEER, P. A. M., LONG, A. E., MONTGOMERY, F. R. An interaction model for causes of deterioration and permeability of concrete. In: P. K. Mehta (ed.). Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium – CONCRETE TECHNOLOGY: PAST, PRESENT, FUTURE. BERKELEY, 1994, Detroit. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, (SP-144). p. 383-397.

BASHEER, P. A. M.; RUSSEL, D. P.; RANKIN, G. I. B. Design of concrete to resist carbonation. **Durability of Buildings Materials and Components**, n. 8, 1999. p. 423-435.

BASHEER, P. A. M.; NOLAN, É. Near-surface moisture gradients and in situ permeation tests. **Construction and Building Materials**, n. 15, 2001. p. 105-114.

BASSANEZI, R. C. **Ensino-Aprendizagem com Modelagem Matemática**. São Paulo: Contexto, 2013.

BENÍTEZ, P.; RODRIGUES, F.; TALUKDAR, S.; GAVILÁN, S.; VARUM, H.; SPACONE, E. Analysis of correlation between real degradation data and a carbonation model for concrete structures. **Cement and Concrete Composites**, n. 95, 2019. p. 247-259.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; WALKLEY, B.; SAN NICOLAS, R.; GEHMAN, J.; BRICE, D. G.; KILCULLEN, A. R.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, n. 53, 2013. p. 127-144.

BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; REDAELLI, E.; POLDER, R. **Corrosion of Steel in Concrete – Prevention, Diagnosis, Repair**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, Alemanha, 2013. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=AEA3755FCFE004C906BFFD29B1381799>>. Acesso em: 03 ago. 2018.

BERTOS, M. F.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, B 112, 2004. p. 193-205.

BHATTY, I. J. Hidration versus strength in a Portland cement developed from domestic mineral wastes – a comparative study. **Termochimica Acta**, n. 106, 1986. p. 93-103.

BHATTY, I. J. A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems. **Termochimica Acta**, n. 189, 1991. p. 313-350.

BIRCHALL, J. D. Cement in the context of new materials for an energy-expensive future. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990), v.310(1511), 1983. p.31-42.

BLANCO, M. T.; PUERTAS, F.; VÁZQUEZ, T. Técnicas y métodos adecuados para la identificación del cemento aluminoso y de cemento de base Portland en hormigones. **Materiales de Construcción**, v. 42, n. 228, 1992.

BOUGARA, A.; LYNDALE, C.; MILESTONE, N. B. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. **Cement e Concrete Composites**, v. 32, 2010. p. 319-324.

BOUKHATEM, B.; REBOUH, R.; ZIDOL, A.; CHEKIREL, M.; TAGNIT-HAMOU, A. An inteligente hybrid system for predicting the tortuosity of the pore system of fly ash concrete. **Construction and Building Materials**, n. 205, 2019. p. 274-284.

BOUZOUBAË, N.; BILODEAU, A.; TAMTSIA, B.; FOO, S. Carbonation of fly ash concrete: laboratory and field data. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 37, n. 12, 2010. p. 1535-1549.

BROOMFIELD, J. **Corrosion of steel in concrete. Understanding, investigation and repair**. London: E e F N Spon, 2nd edition, UK, 1997, p. 18. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=585FC67A7E22A398B63D640911365829>>. Acesso em: 03 ago. 2018.

BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 5. ed. São Paulo: Saraiva, 2006.

CADORE, W., W.; ISAIA, G., C.; GASTALDINI, A., L., G.; THURN, R. Efeitos da escória granulada e da cal hidratada na carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 47., Recife, 2005. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2005, CD-ROM.

CAO, H. T.; BUCEA, L.; WORTLEY, B.; SIRIVIVATNANON. Corrosion behaviors of steel embeded in fly ash blended cements. In: MALHOTRA, V. M. (ed.). DURABILITY OF CONCRETE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE. Nice, França, 1994. **Anais...** Nice: ACI, 1994. p. 215-221.

CASCUDO, O. Inspeção e diagnóstico de estrutura de concreto com problemas de corrosão de armaduras. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v. 2, 2005. p. 1071-1108.

CASTELLOTE, M; ANDRADE, C.; TURRILLAS, X.; CAMPO, J.; CUELLO, G. J. Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction. **Cement and Concrete Research**, n. 38, 2008. p. 1365-1373.

CASTELLOTE, M.; FERNANDEZ, L.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations. **Materials and Structures**, RILEM, v. 42. n. 4, 2009. p. 525-525.

CASTRO, A. **Influência das adições minerais na durabilidade do concreto sujeito a carbonatação**, 2003, 215 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2003.

CHANG, C.; CHEN, J. The experimental investigation of concrete carbonation depth. **Cement e Concrete Research**, v. 36, 2006. p. 1760-1767.

CHAUSSADENT, T.; BAROGHEL-BOUNY, V.; HORNAIN, H.; RAFAÏ, N.; AMMOUCHE, A. Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process. In: V. M. Malhotra (Ed.), INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE, 5., Barcelona, 2000. **Proceedings...** Barcelona: CANMET/ACI, 2 v., v. 2, 2000.

CHEN, M.; WANG, N.; YU, J.; YAMAGUCHI, A. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials. **Journal of the European Ceramic Society**. n. 27, 2007. p. 1953-1959.

CHEN, J. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Decalcification shrinkage of cement paste. **Cement and Concrete Research**, 36, 2006. p. 801-809.

CHEN, X.; WU, S. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. **Construction and Building Materials**, n. 38, 2013. p. 804-812.

CHEN, C.-T.; HO, C.-W. Influence of cyclic humidity on carbonation of concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 12, 2013. p. 1929-1935.

CHI, J. M., HUANG, R., YANG, C. C. Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method. **Journal of Marine Science and Technology**, v. 10, n. 1, 2002. p.14-20.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; ANDRADE, C.; CHINCHÓN, S. Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein. **Cement and Concrete Research**, 82, 2016. p. 87-91.

CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk and fly as mortar. **Construction and Building Materials**, n. 22, 2008. p. 1601-1606.

CHOI, J.; LEE, Y.; KIM, Y. Y.; LEE, B. Y. Image processing technique to detect carbonation regions of concrete sprayed with a phenolphthalein solution. **Construction and Building Materials**, n. 154, 2017. p. 451-461.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. A.; JOHN, V. M. Cal na construção civil. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v. 2, 2005.

CLAISSE, P. **Capturing carbon with concrete**. Carbon Capture Journal, n. 34, 2013. p. 10-11.

COELHO, A. A. R.; COELHO, L. S. **Identificação de Sistemas Dinâmicos Lineares**. Florianópolis: UFSC, 2015.

CÓIAS, V. **Inspeções e ensaios na reabilitação de edifícios**. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2006.

COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. **New Approach to Durability Design**. Lausanne: CEB, 1997 (Bulletin 238).

COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. **Durable concrete structures CEB design guide**. Lausanne: CEB, 1989 (Bulletin 182).

CORDEIRO, L. N.; MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C. Análise do potencial pozzolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de refinamento de Rietveld. **Revista Matéria**, v. 19, n. 02, 2014. p. 150-158.

CUI, H.; TANG, W.; LIU, W.; DONG, Z.; XING, F. Experimental study on effects of CO<sub>2</sub> concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. **Construction and Buildings Materials**, n. 93, 2015. p. 522-527.

CUI, D.; BANTHIA, N.; WANG, Q.; SUN, W. Investigation on porosity of partly carbonated paste specimens blended with fly ash through dual CT scans. **Construction and Building Materials**, n. 196, 2019. p. 692-702.

CUNHA, A. C. Q., HELENE, P. R. L. **Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação**. São Paulo: EPUSP, 2001.

CULTRONE, G.; SEBASTIÁN, E; ORTEGA HUERTAS, M. Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes. **Cement e Concrete Research**, v. 35, 2005. p. 2278-2289.

CZARNECKI, L.; WOYCIECHOWSKI, P. Concrete carbonation as a limited process and its relevance to concrete cover thickness. **ACI Materials Journal**, v. 109, n. 3, 2012. p. 275-282.

CZARNECKI, L.; WOYCIECHOWSKI, P. Modelling of concrete carbonation; is it a process unlimited in time and restricted in space? **Bulletin of the Polish Academy of Sciences**, v. 63, n. 1, 2015. p. 43-54.

CZARNECKI, L.; WOYCIECHOWSKI, P.; ADAMCZEWSKI, G. Risk of concrete carbonation with mineral industrial by-products. **KSCE Journal of Civil Engineering**, n. 22, 2018. p. 755-764.

DA RÓS, A. L; LEITE, F. L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N. **Técnicas de Nanocaracterização**. São Paulo: Elsevier Editora Ltda. 1. ed., 2015.

DALLA LANA, E. F. **Carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal**. 2005, 119 p. (Mestrado em Engenharia Civil)– Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DAVIDOVITS, J. **High-Alkali cements for 21<sup>st</sup> century concretes**. In: Mehta, P. K. (ed.) Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium – CONCRETE TECHNOLOGY: PAST, PRESENT AND FUTURE, Berkeley, 1994. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1994, (SP-144). p. 383-397.

DE SCHEPPER, M.; SNELLINGS, R.; DE BUYSSER, K.; VAN DRIESSCHE, I.; DE BELIE, N. The hydration of cement regenerated from completely recyclable concrete. **Construction and Building Materials**, v. 60, 2014. p. 33(9).

DE SCHUTTER, G. The quest for absolute concrete durability performance criteria. **Key Engineering Materials**, v. 711, 2016. p. 599-606.

DEBOUCHA, W.; LEKLOU, N.; KHELIDJ, A.; OUDJIT, M. N. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. **Construction and Building Materials**, n. 146, 2017. p. 687-701.

DESCHNER, F.; WINNEFELD, F.; LOTHEMBACH, B.; SEUFERT, S.; SCHWESIG, P.; DITTRICH, S.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, n. 42, 2012. p. 1389-1400.

DIAMOND, S. On the glass present in low-calcium flyashes. **Cement and Concrete Research**, v. 13, 1983. p. 459-464.

DIAS, W. P. S. Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. **Cement and Concrete Research**, n. 30, 2000. p. 1255-1261.

DILONARDO, I.; VARHEN, C. G.; LEE, C.; FIGUEIREDO, A. D. Avaliação metodológica da medida de carbonatação de microconcretos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57., Bonito/MS. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2015.

DINKU, A.; REINHARDT, H. W. Gas permeability coefficient of cover concrete as a performance control. **Materials and Structures**, v. 30, 1997. p. 387-393.

DUPRAT, F.; VU, N. T.; SELIER, A. Accelerated carbonation tests for the probabilistic prediction of the durability of concrete structures. **Construction and Buildings Materials**, n. 66, 2014. p. 597-605.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; VIANA, M. M.; CARTLEDGE, F. K.; BÜCHLER, P. M. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 3, 2013. p. 1481-1490.

EDWARDS, C. L.; ALEMANY, L. B.; BARRON, A. R. Solid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR analysis of cements: comparing different methods of relaxation analysis for determining spin-lattice relaxation times to enable determination of the  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  ratio. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.46(15), 2007. p.5122-5130.

EKOLU, O. S. Towards practical carbonation prediction and modelling for service life design of reinforced concrete structures. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE MATERIALS, STRUCTURES AND TECHNOLOGIES, 2., 2015, Riga, Letônia. **Proceedings...** Riga: IOP Publishing, 2015.

EKOLU, O. S. Model for practical prediction of natural carbonation on reinforced concrete: part 1- formulation. **Cement and Concrete Composites**, n. 86, 2018. p. 40-56.

ERIKSSON, O. **Combination of tools: LCC e LCA**. Syke LCA-waste Workshop, 2004. Disponível em: <<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=26584&lan=EN>>. Acesso em 26 mai. 2016.

ESTEVES, L. P. On the hydration of water-entrained cement-silica systems: combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. **Termochimica Acta**, n. 518, 2011. p. 27-35.

FAUSTINO, P.; GONÇALVES, F.; BRÁS, A.; NUNES, A. Lifetime prediction of reinforced concrete structures in carbonation environments carbonation modelling v sair permeability modelling. **Journal of Civil Engineering and Management**, v. 23, n. 2, 2017. p. 283-291.

FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON. **FIB Bulletin 34. Model Code for Service Life Design**, February 2006.

FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON. **FIB Bulletin 53. Model Code for Structural Concrete Textbook on behaviour, design and performance**, 2. ed., v. 3: Design of durable concrete structures, 2010.

FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON. **Integrated life-cycle assessment of concrete structures. State-of-the-art report**. Lausanne: International Federation for Structural Concrete, 2013. 59p.

FÉLIX, E. F.; POSSAN, E. Balance emissions and CO<sub>2</sub> uptake in concrete structures: simulation based on the cement content and type. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 7, fevereiro de 2018. p. 135-162.

FERNÁNDEZ BERTOS, M.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, B. 112, 2004. p. 193-205.

FERREIRA, M. B. **Estudo da Carbonatação natural de Concretos com diferentes adições minerais após 10 anos de exposição**. 2013. 197 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

FIGUEIREDO, C. R., NEPOMUCENO, A. A. Influência da absorção na carbonatação de estruturas de concreto in loco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 46., 2004, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004, CD-ROM.

FIGUEIREDO, E. P. **Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto**. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v. 2, 2005. p. 793-827.

FRÍAS, M; GOÑI, S. Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cement. **Composites: Part B**, n. 48, 2013. p. 122-128.

FUNDACIÓN FÒRUM AMBIENTAL. **Guía para la ecoeficiencia**. Disponível em <<http://www.forumambiental.org/pdf/guiacast.pdf>>. Acesso: em 31 mai. 2016.

FURQUIM, P. R. V. **Estudo estatístico de produção de concretos com adições minerais**, 2006. 200 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

GALAN, I.; ANDRADE, C.; MORA, P.; SANJUÁN, M. A. Sequestration of CO<sub>2</sub> by concrete carbonation. **Environmental Science e Technology**, n. 44, 2010 .p. 3181-3186.

GALAN, I.; GLASSER, F. P.; BAZA, D.; ANDRADE, C. Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. **Cement and Concrete Research**, n. 74, 2015. p. 68-77.

GARTNER, E.; MARUYAMA, I.; CHEN, J. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, n. 97, 2017. p. 95-106.

GASTALDINI, A. L. G. Influência da finura da escória na carbonatação de concretos com adições minerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5., 1999. **Anais...**, São Paulo: ABCP, 1999.

GASTALDINI, A. L. G., ISAIA, G. C., GOMES, N. S., SPERB, J. E. K. Chloride penetration and carbonation in concrete with rice husk ash and chemical activators. **Cement e Concrete Composites**, v. 29, 2007. p. 176-180.

GJØRV, O. E. **Projeto da durabilidade de estruturas de concreto em ambientes de severa agressividade**. São Paulo: Oficina de Textos, 2015.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios x e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 144 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GONEN, T.; YAZICIOGLU, S. The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 21, 2007. p. 1040- 1045.

GONZÁLEZ, J. A.; FELÍ, S.; RODRÍGUEZ, P.; RAMIREZ, E.; ALONSO, C.; ANDRADE, C. Some questions on the corrosion of steel in concrete – part I: when, how and how much steel corrodes. **Materials and Structures**, v. 29, 1996. p. 40-46.

GREENHOUSE GAS PROTOCOL. **Cement e Iron and steel**. Disponível em:<<http://www.ghgprotocol.org/>>. Acesso em: 25 mai. 2016.

GRUYAERT, E.; VAN DEN HEEDE, P.; DE BELIE, N. Carbonation of slag concrete: effect of the cement level and curing on the carbonation coeficiente – effect of carbonation on the pore structure. **Cement e Concrete Composites**, 35, 2013. p. 39-48.

GUIMARÃES, P. S. **Ajuste de Curvas Experimentais**. 1. ed., Santa Maria: Ed. UFSM, 2001.

HAN, J.; LIANG, Y.; SUN, W.; LIU, W.; WANG, S. Microstructure modification of carbonate cement paste with six kinds of modern microscopic instruments. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 10, 2015.

HAQUE, M. N.; AL-KHAIAT, H. Carbonation of concrete structures in hot dry coastal regions. **Cement and Concrete Composites**, n. 19, 1997. p. 123-129.

HELENE, P., R., L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**, 1993. 231p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HELENE, P. R. L.; VIEIRA, J.O.; ANDRADE, T.; DELGADO, C.; JUST, A. **Influência da relação água / cimento e abatimento na carbonatação do concreto**. Publicação IBRACON, 1999.

HELENE, P. R. L.; CASTRO-BORGES, P. A novel method to predict concrete carbonation. **Concreto y Cemento, Investigación y Desarrollo**, v. 1, n. 1, 2009. p. 25-35.

HENTGES, T.; KULAKOWSKI, M.; KAZMIERCZAK, C.; SARTORI, B. Carbonatação acelerada e natural em amostras de concreto com agregado reciclado de concreto e cinza de casca de arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES – CBPAT, 2016, Belém/PA. **Anais...** Porto Alegre/RS: ALCONPAT BRASIL, 2016.

HERRERA, R.; KINRADE, S. D.; CATALAN, L. J. J. A comparison of methods for determining carbonation depth in fly ash-blended cement mortars. **ACI Materials Journal**, v. 112, n. 2, março/abril 2015.

HIDALGO, A.; DOMINGO, C.; GARCIA, C.; PETIT, S.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Microstructural changes induced in portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation. **J Materials Science** (2008) 43:3101-3111. DOI 10.1007/s10853-008-2521-5.

HIGHWAY RESEARCH BOARD. Guide to compounds of interest in cement and concrete research. **Special Report**, 127, Washington, 1972.

HILLS, T. P.; GORDON, F.; FLORIN, N. H.; FENNELL, P. S. Statistical analysis of the carbonation rate of concrete. **Cement and Concrete Research**, n. 72, 2015. p. 98-107.

HO, D. W. S.; LEWIS, R. K. Carbonation of concrete and its prediction. **Cement and Concrete Research**, v. 17, 1987. p. 489-504.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto**, 2008, 245 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HORIGUCHI, K.; CHOSOKABE, T.; IKABATA, T.; SUZUKI, Y. The rate of carbonation in concrete made with blended cement. In: MALHOTRA, V. M. (ed.). DURABILITY OF CONCRETE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE, 1994, Nice, França. **Anais...** Nice: ACI, 1994. p. 917-929.

HOSSAIN, M. M.; KARIM, M. R.; HASAN, M.; HOSSAIN, M. K.; ZAIN, M. F. M. Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: a review. **Construction and Building Materials**, n. 116, 2016. p. 128-140.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, 1994. p. 1165-1176.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. **Cement and Concrete Research**, n. 32, 2002. p. 1923-1930.

HUI-SHENG, S.; BI-WAN, X.; XIAO-CHEN, Z. Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete. **Construction and Building Materials**, n. 23, 2009. p. 1980-1985.

HUSSAIN, S.; BHUNIA, D.; SINGH, S. B. Effect of accelerated carbonation on concrete made with fly ash and blast furnace slag. In: ASCE CIVIL ENGINEERING CONFERENCE IN THE ASIA REGION, 7., Oahu, 2015. **Proceedings...** Oahu, Hawaii/USA, 2015.

HUSSAIN, S.; BHUNIA, D.; SINGH, S. B. Assessment of carbonation depth under natural and accelerated carbonation conditions. **The Indian Concrete Journal**, novembro 2016. p. 57-64.

HUSSAIN, S.; BHUNIA, D.; SINGH, S. B. Comparative study of accelerated carbonation of plain cement and fly-ash concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 10, 2017. p. 26-31.

HYVERT, N.; SELLIER, A.; DUPRAT, F.; ROUGEAU, P.; FRANCISCO, P. Dependency of C-S-H carbonation rate on CO<sub>2</sub> pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. **Cement and Concrete Research**, n. 40, 2010. p. 1582-1589.

ISAIA, G., C. Despassivação por carbonatação. In: SEMINÁRIO INSPEÇÃO, AVALIAÇÃO E DIAGNÓSTICO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO COM PROBLEMAS DE CORROSÃO DE ARMADURA – Colloquia 99, 1999, São Paulo. **Anais...** CD-ROM. São Paulo, 1999.

ISAIA, G., C. **Pesquisa sobre o cobrimento da armadura das estruturas de concreto: revisão sobre estrutura dos poros e mecanismos de transporte.** Polígrafo Didático. Santa Maria, 2001 [a].

ISAIA, G., C.; VAGHETTI, M., A., O.; GASTALDINI, A., L., G. Carbonatação acelerada e natural de concreto com alto teor de pozzolanas: um estudo preliminar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43., 2001, Foz do Iguaçu/PR. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2001 [b], CD-ROM.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, n. 25, 2003. p. 69-76.

ISAIA, G., C.; GASTALDINI, A., L., G. Perspectivas Ambientais e Econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso. **Ambiente Construído**. Porto Alegre: ANTAC, v. 4, n. 2, abril/junho 2004. p. 19-30.

ISAIA, G., C. (Ed.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2 v., 2005.

ISAIA, G. C.; FURQUIM, P.; GASTALDINI, A. L. G. A statistical approach of binary and ternary concrete mixtures with mineral additions. **Construction and Building Materials**, v. 36, 2012. p. 597-603.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K.; SOLTANI, M. Theoretically identified strong coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 2, n. 2, 2004. p. 213-222.

JANG, J. G.; KIM, G. M.; LEE, H. Q. Review on recent advances in CO<sub>2</sub> utilization and sequestration technologies in cement-based materials. **Construction and Buildings Materials**, n. 127, 2016. p. 762-773.

JIA, Y.; ARUHAN, B.; YAN, P. Natural and Accelerated Carbonation of Concrete Containing Fly Ash and GGBS After Different Initial Curing Period. **Magazine of Concrete Research, Institution of Civil Engineers Publishing**, n. 64, 2012. p. 143-150.

JOHANNESSON, B.; UTGENANNT, P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, n. 31, 2001. p. 925-931.

JUENGER, M. G. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, n. 78, 2015. p. 71-80.

KARI, O. P.; PUTTONEN, J.; SKANTZ, E. Reactive Transport Modelling of Long-Term Carbonation. **Cement e Concrete Composites**, 52, 2014. p. 42-53.

KASHEF-HAGHIGHI, S.; GHOSHAL, S. Physico-chemical process limiting CO<sub>2</sub> uptake in concrete during accelerated carbonation curing. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 52, 2013. p. 5529-5537.

KAYALI, O.; AHMED, M. S. Assessment of high volume replacement fly ash concrete – concept of performance index. **Construction and Building Materials**, v. 39, 2013. p. 71-76.

KASHEF-HAGHIGHI, S.; SHAO, Y.; GHOSHAL, S. Mathematical modeling of CO<sub>2</sub> uptake by concrete during accelerated carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, n. 67, 2015. p. 1-10.

KASZYN'SKA, M. Early age properties of high-strength/high-performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, n. 24, 2002. p. 253-261.

KAZMIERCZAK, C., S. **Contribuição para a análise e eficiência de películas aplicadas sobre superfícies de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação.** 1995. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S. Model for simulating Carbonation of fly ash concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, n. 17, 2005. p. 570-578.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.; LEELAWAT, T. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. **Construction and Building Materials** 20, 2006. p. 744-753.

KOKUBU, M.; NAGATAKI, S. Carbonation of concrete with fly ash and corrosion of reinforcements in 20-years tests. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE, 1989, Trondheim, Noruega. **Proceedings...** Trondheim, Noruega: V. M. Malhotra, 1989.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adições de sílica ativa.** 2002. 180 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2002.

KULAKOWSKI, M. P., PEREIRA, F. M., DAL MOLIN, D. C. C. Carbonation-induced reinforcement corrosion in sílica fume concrete. **Construction and Building Materials**, n. 23, 2009. p. 1189-1195.

LAMBERTI, L. A. **Análise do ciclo de vida e de custo de pilar com diferentes traços de concreto frente à carbonatação: do berço ao túmulo,** 2015. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

LEE, H. J.; KIM, D. G.; LEE, J. H.; CHO, M. S. A study for carbonation degree on concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, 62, 2012.

LEEMANN, A.; NYGAARD, P.; KAUFMANN, J.; LOSER, R. Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete. **Cement and Concrete Composites**, n. 62, 2015. p. 33-43.

LEEMANN, A.; MORO, F. Carbonation of concrete – the role of CO<sub>2</sub> concentration, relative humidity and CO<sub>2</sub> buffer capacity. **Materials and Structures**, v. 50, n. 1, 2017. p. 1-14.

LI, S. Microstructure and composition characterisation of three 20-year-old GGBS-OPC blended pastes. **Construction and Building Materials**, n. 123, 2016. p. 226-234.

LILKOV, V.; PETROV, O.; TZVETANOVA, Y.; SAVOV, P. Mössbauer, DTA and DRX study of Portland cement blended with fly ash and silica fume. **Construction and Building Materials**, n. 29, 2012. p. 33-41.

LILKOV, V.; ROSTOVSKY, I.; PETROV, O.; TZVETANOVA, Y.; SAVOV, P. Long term study of hardened cement pastes containing silica fume and fly ash. **Construction and Building Materials**, n. 60, 2014. p. 48-56.

LIU, E.; GHANDEHARI, M.; BRÜCKNER, C.; KHALIL, G.; WORLINSKY, J.; JIN, W.; SIDELEV, A.; HYLAND, M. A. Mapping high pH levels in hydrated calcium silicates. **Cement and Concrete Research**, n. 95, 2017. p. 232-239.

LIU, X.; NIU, D.; LI, X.; LV, Y.; FU, Q. Pore solution pH for the corrosion initiation of rebars embedded in concrete under a long-term natural carbonation reaction. **Applied Sciences**, n. 8, v. 128, 2018.

LIU, Z.; WINSLOW, D. Sub-distributions of pore size: a new approach to correlate pore structure with permeability. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 4, 1995. p. 769-778.

LOTTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. **Influence of limestone on the hydration of Portland cement**. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 6., 2008. p. 848-860.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, n. 42, 2011. p. 1244-1256.

LOTTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI, P. Thermogravimetric analysis. In: Scrivener, K; Snellings, R.; Lothembach, B. (Eds.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, 2016.

LU, C.; WANG, W.; LI, Q.; HAO, M.; XU, Y. Effects of micro-environmental climate on the carbonation depth and the pH value in fly ash concrete. **Journal of Cleaner Production**, n. 181, 2018. p. 309-317.

MALA, K.; MULLICK, A. K.; JAIN, K. K.; SINGH, P. K. Effect of relative levels of mineral admixtures on strength of concrete with ternary cement blend. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 7, n. 3, 2013. p. 239-249.

MARANGU, J. M.; THIONG'O, J. K.; WACHIRA, J. M. Review of carbonation resistance in hydrated cement based materials. **Hindawi Journal of Chemistry**, v. 2019, 2019. 6 p.

MARQUES, P. F.; COSTA, A. Service life of RC structures: carbonation induced corrosion. Perspective vs performance-based methodologies. **Construction and Buildings Materials**, n. 24, 2011. p. 258-265.

MARQUES, P. F.; CHASTRE, C.; NUNES, A. Carbonation service life modelling of RC structures for concrete with Portland and blended cements. **Cement e Concrete Composites**, n. 37, 2013. p. 171-184.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. In: HEWLETT, P. C. (ed). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. London: Arnold, 1998.

MAX, R.; MEIRA, G.; PADILHA, M. Carbonatação de concretos em atmosfera urbana na região de João Pessoa. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA - CONNEPI, 2., 2007, João Pessoa/PB, 2007.

MEDEIROS, M. H. F.; RAISDORFER, J. W.; HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS-JÚNIOR, R. A. Partial replacement and addition of fly ash in Portland cement: influences on carbonation and alkaline reserve. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, 2:4, 2017.

MEDEIROS-JÚNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; YAZIGI, R.; MEDEIROS, H. F. Carbonation depth in 57 years old concrete structures. **Steel and Composite Structures**, v. 19, n. 4, 2015. p. 953-966.

MEHTA, P., K.; MONTEIRO, P., J., M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2008.

MEIER, S. A.; PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; BÖHM, M. Dynamics of the internal reaction layer arising during carbonation of concrete. **Chemical Engineering Science**, n. 62, 2007. p. 1125-1137.

MENDES, A.; GATES, W. P.; SANJAYAN, J.G.; COLLINS, F. NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates. **Materials and Structures**, 44, 2010. p. 1773-1791.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F. **Concrete**. New Jersey: Prentice Hall, 1981.

MO, L.; PANESAR, D. K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. **Cement and Concrete Research**, n. 42, 2012. p. 769-777.

MOBIN RAJ, T.; MUTHUPRIYA, P. Determination of concrete carbonation depth by experimental investigation. **International Journal of Engineering Science Invention Research e Development**, v. 2, n. 8, 2016.

MOFFATT, E. G.; THOMAS, M. D. A. Effect of carbonation on the durability and mechanical performance of ettringite-based binders. **ACI Materials Journal**, v. 116, n. 1, 2019. p. 95-102.

MONTEAGUDO, S. M.; MORAGUES, A.; GÁLVEZ, J. C.; CASATI, M. J.; REYES, E. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Termochimica Acta**, n. 592, 2014. p. 37-51.

MONTEIRO, I.; BRANCO, F. A.; DE BRITO, J.; NEVES, R. Statistical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures. **Construction and Building Materials**, v. 29, 2012. p. 263.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, n. 56, Elsevier, 2014. p. 153-170.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. **Cement and Concrete Research**, n. 67, 2015. p. 226-236.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009. 324 p.

MOURA, L. F.; ROQUE, B. F. S. **Excel – Cálculos para Engenharia**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2013.

MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; PETER, M. A.; BÖHM, M.; KROPP, J. A note on limitations of the use of accelerated concrete-carbonation tests for service-life predictions. **Zentrum für Technomathematik**, Report 05-04, abril 2005, Universidade de Bremen, Alemanha, 2005.

NASCIMENTO, C. **Ressonância Magnética Nuclear**. São Paulo: Edgar Blucher, 1. ed., 2016.

NEPOMUCENO, A. A.; PESSOA, P. O. A. Influência da reserva alcalina na corrosão de armaduras em peças de argamassas com diferentes relações água/cimento sujeitas à carbonatação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 46., 2004, Florianópolis/SC. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004, CD-ROM.

NEPOMUCENO, A. A. Mecanismo de transporte de fluidos no concreto. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v. 2, 2005. p. 793-827.

NEVES, R.; BRANCO, F. A.; BRITO, J. A method for the use of accelerated carbonation tests in durability design. **Construction and Building Materials**, 36., 2012. p. 585-591.

NEVES, R.; BRANCO, F.; DE BRITO, J. Field Assessment of the Relationship Between Natural and Accelerated Concrete Carbonation Resistance. **Cement e Concrete Composites**, 41., 2013. p. 9-15.

NEVES, R.; SENA DA FONSECA, B.; DE BRITO, J.; CASTELA, A.; MONTEMOR, M. F. Assessing concrete carbonation resistance through air permeability. **Construction and Building Materials**, 82, 2015. p. 304-309.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. Porto Alegre: Bookman, 2.ed., 2013.

NGALA, V. T.; PAGE, C. L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 7, 1997. p. 995-1007.

NGUYEN, T. T. H., BARY, B.; LARRARD, T. Coupled carbonation-rust formation-damage modeling and simulation of steel corrosion in 3D mesoscale reinforced concrete. **Cement and Concrete Research**, 74, 2015. p. 95-107.

NILSSON, L. O. Interaction between microclimate and concrete – a prerequisite for deterioration. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 5, 1996. p. 301-308.

NILSSON, L. O.; TANG, L. Transport mechanism in porous materials. **The modeling of microstructure and its potencial for studying transport properties and durability**. In: THE MODELING OF MICROSTRUCTURE AND ITS POTENCIAL FOR STUDYING TRANSPORT PROPERTIES AND DURABILITY, 1996, Netherlands: H. Jennings et al. (Eds.) Kluwer Academic Publishers, 1996. p. 289-311.

NORDIC INNOVATION. Environmentally Sustainable Construction Products and Materials – Assessment of release. **Nordic Innovation Report** 2014:03, março de 2014. Disponível em: <[http://nordicinnovation.org/Global/\\_Publications/Reports/2014/Environmentally%20Sustainable%20Construction%20Products%20and%20Materials\\_Final\\_report.pdf](http://nordicinnovation.org/Global/_Publications/Reports/2014/Environmentally%20Sustainable%20Construction%20Products%20and%20Materials_Final_report.pdf)>. Acesso em: 31 mai. 2016.

NYKIEL, T. P.; LIMA, M. G. Avaliação da influência de parâmetros ambientais na corrosão das armaduras – dados do IETCC. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA – XIV ENCITA, 14., 2008, São José dos Campos/SP. **Anais...São José dos Campos**, 2008.

OHGA, H., NAGATAKI, S. Prediction of carbonation depth of concrete with fly ash. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. **THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE**, 1989, Trondheim, Noruega. **Proceedings...** Trondheim, Noruega: Ed. V. M. Malhotra, 1989.

ONU. **Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future**. Disponível em: <<http://www.un-documents.net/our-common-future.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

OUR WORLD IN DATA. **Environment**. Oxford, 2017. Disponível em: <<https://ourworldindata.org>>. Acesso em: 02 mai. 2017.

PADE, C.; GUIMARAES, M. The CO<sub>2</sub> uptake of concrete in a 100years perspective. **Cement and Concrete Research**, v. 37, 2007. p. 1348–1356.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. **AIChE Journal**, 35:1639, 1989.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n° 5-6, 1991 [a]. p. 1333-1338.

PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. **ACI Materials Journal**, v. 88, n. 4, July-August 1991 [b].

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. **ACI Materials Journal**, v. 88, n. 2, 1991 [c].

PAPADAKIS, V. G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**, v. 30, 2000 [a]. p. 291-299.

PAPADAKIS, V. G. Efficiency factors (k-values) for supplementary cementing materials regarding carbonation and chloride penetration. In: V.M. Malhotra (Ed.), INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE, 5., Barcelona, 2000. **Proceedings...** Barcelona: CANMET/ACI, 2000 [b], 2 v., v. 1.

PARK, D. C. Carbonation of concrete in relation to CO<sub>2</sub> permeability and degradation of coatings. **Constr Build Mater** 2008;22(11):2260-8.

PARK, J-H.; HASEGAWA, T.; SENBU, O.; PARK, D-C. Study on neutralization progress model of concrete with coating finishing materials in outdoor exposure conditions based on the diffusion of calcium hydroxide. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 6, n. 3, setembro de 2012. p. 155-163.

PARK, S. M.; SEU, J. H.; LEE, H. K. Thermal evolution of hydrates in carbonation cured Portland cement. **Materials and Structures**, v. 51, n. 7, 2018.

PARROT, L. J. A review of carbonation in reinforced concrete. **Cement and Concrete Association**, Report C/1-0987, julho, 1987.

PARROT, L. J. Design for avoiding damage due to carbonation-induced corrosion. In: MALHOTRA, V. M. (ed.). In: DURABILITY OF CONCRETE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE, 1994, Nice, França. **Anais...** Nice: ACI, 1994. p. 283-297.

PATIL, S. G.; BHATTACHARJEE, B. Size and volume relationship of pore for construction materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 20, n. 6. p. 410-418.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação**, 2004, 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004 [a].

PAULETTI, C.; DAL MOLIN, D. C. C.; KAZMIERCZAK, C. Influência da idade de cura na profundidade de carbonatação de cimentos com e sem adição de cinza volante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 46., 2004, Florianópolis/SC. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004 [b], CD-ROM.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. **Ambiente Construído**, v. 7, n. 4, Porto Alegre, 2007. p. 7-20.

PAULETTI, C.; OLLIVIER, J. P.; VERDIER, J.; DAL MOLIN, D. C. C.; KAZMIERCZAK, C. S. Utilização de modelo de carbonatação para simulação do fenômeno em condições aceleradas e comparação com dados de ensaios experimentais. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO – ENTAC 2008, 12., Fortaleza/CE. **Anais...** Fortaleza/CE, 2008.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C.; KAZMIERCZAK, C. S. Degradação do concreto por carbonatação: execução do ensaio. **Revista Concreto e Construções**, IBRACON, n. 53, 2009.

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A; BÖHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study. **Cement and Concrete Research**, n. 38, 2008. p. 1385-1393.

PETRY, S. B. **Estudo da percolação de água na camada de cobrimento de concretos com altos teores de cinza volante**, 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

PHAM, S.T. Experimental investigation and modelling of carbonation process in cement materials. **Open Civil Engineering Journal**, n. 7, 2013. p. 116-125.

PHAM, S. T. Effects of Carbonation on the microporosity and macro properties of Portland cement mortar CEM I. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, n. 2, 2014 [a].p. 40-52.

PHAM, S. T.; PRINCE, W. Effects of carbonation on the microstructure of cement materials: influence of measuring methods and types of cement. **International Journal of Concrete Structures and Materials**. v. 8, n. 4, dezembro 2014 [b]. p. 327-333.

PHUNG, Q. T.; MAES, N.; JACQUES, D.; BRUNEEL, E.; VAN DRIESSCHE, I.; YE, G.; DE SCHUTTER, G. Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO<sub>2</sub> pressure conditions. **Construction and Building Materials**, n. 82, 2015. p. 376-390.

PIQUERAS, M. A.; COMPANY, R.; JÓDAR, L. Computing positive stable numerical solutions of moving boundary problems for concrete carbonation. **Journal of Computational and Applied Mathematics**. n. 330, 2018. p. 794-805.

PIRES, P. F. **Estudo da carbonatação avançada em concretos contendo adições minerais**. 2016. 144 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016 [a].

PIRES, P. F.; CARASEK, H.; CASCUDO, O.; CASTRO, A. Influência da idade de avaliação da frente de carbonatação do concreto na determinação do coeficiente de

carbonatação. In: ENCONTRO LUSO-BRASILEIRO DE DEGRADAÇÃO DE ESTRUTURAS DE BETÃO, 2., Lisboa, Portugal, 2016[b].

POMMERSHEIM, J.; CLIFTON, J. Prediction of concrete service-life. **Materials and Structures**, v. 18(1), 1985. p.21-30.

PORTELA, E. L.; BITTENCOURT, T. N.; BECK, A. T. Application of a full probabilistic model for predicting the advance of carbonation front in concrete structures. In: IBERO-LATIN AMERICAN CONGRESS ON COMPUTATIONAL METHODS IN ENGINEERING, 36., Rio de Janeiro/RJ. **Anais...** Rio de Janeiro/RJ, 2015.

POSSAN, E. **Contribuição ao estudo da carbonatação do concreto com adição de sílica ativa em ambiente natural e acelerado**, 2004. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C.; ANDRADE, J. J.; KULAKOWSKI, M. P. Carbonatação em ambiente urbano: correlação entre ensaios acelerados e não acelerados. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE PATOLOGIA DE LA CONSTRUCCIÓN, 8., CONGRESSO DE CONTROL DE CALIDAD EM LA CONSTRUCCIÓN- CONPAT, 10., 2005, Asunción. v. I: Control de Calidad. **Anales...** Asunción, Paraguay:Ed. CONPAT, 2005.

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano**, 2010. 265 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

POURSAEE, A. **Corrosion Of Steel in Concrete Structures**. Cambridge: Elsevier Ltd., EUA, 2016. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=1BA51ED6F372640BA387AAA91B81EE77>>. Acesso em: 03 ago. 2018.

PRABAKAR, J.; HEMALATHA, T.; JONES, M. R. Durability characteristics of cement containing high volume supplementary cementitious materials. **The Indian Concrete Journal**, v. 90, n. 11, 2016. p. 28-38.

QIANG, W.; PEIYU, Y.; JIANWEI, Y.; BO, Z. Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete. **Construction and Building Materials**, 47, 2013. p. 1414-1420.

RABEHI, M.; MEZGHICHE, B.; GUETTALA, S. Correlation between initial absorption of the cover concrete, the compressive strength and carbonation depth. **Construction and Building Materials**, n. 45. p. 123-129.

REZAGHOLILLOU, A.; PAPADAKIS, V. G.; NIKRAZ, H. Rate of carbonation in cement modified base course material. **Construction and Building Materials**, n. 150, 2017. p. 646-652.

RIBEIRO JR., J. I. **Análises Estatísticas no Excel – Guia Prático**. Viçosa: UFV, 2013.

RIBEIRO, A. B.; SANTOS, T.; GONÇALVES, A. Performance of concrete exposed to natural carbonation: use of the k-value concept. **Construction and Building Materials**, 175, 2018. p. 360-370.

RICHARDSON, I. G.; BROUGH, A. R.; GROVES, G. W.; DOBSON, C. M. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. **Cement and Concrete Research**, n. 5, 1994. p. 813-829.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, n. 38, 2008. p. 137-158.

RIGO, E.; OLIVEIRA, C. E.; POSSAN, E. Aplicação de modelagem matemática para fins de previsão de vida útil de estruturas de concreto sujeitas à ação de CO<sub>2</sub>. In: SIMPÓSIO PARANAENSE DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, 3., 2018. Curitiba/PR. **Anais...** Curitiba: UFPR, 2018.

RILEM. Recommendations of CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth. **Materials and Structures**, v. 21 (6), 1988. p. 453-455.

RILEM. Recommendations of TC 116-PCD. Tests for gas permeability of concrete. **Materials and Structures**, v. 32, 1999.

ROY, S. K.; POH, K. B. Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering. Construction studies. **Building and Environment**, v. 34 (5), 1999. p. 597-606.

RRUFF PROJECT. **American Mineralogist Crystal Structure Database**, 2018. Disponível em: <<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acesso em: jul. 2018.

RUAN, X.; PAN, Z. Mesoscopic simulation method of concrete carbonation process. **Structure and Infrastructure Engineering: Maintenance, Management, Life-Cycle Design and Performance**, v. 8, n. 2, 2012.

RUKZON, S.; CHIMDAPRASIRT, P. Strength and carbonation model of rice husk ash cement mortar with different fineness. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. 3, 2010. p. 253-259

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement e Concrete Composites**, v. 23, 2001. p. 441-454.

SAETTA, A. V.; SCHREFLER, B. A.; VITALIANI, R. V. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 23, 1993. p. 761-772.

SALVOLDI, B. G.; BEUSHAUSEN, M. G. Oxygen permeability of concrete and its relation to carbonation. **Construction and Building Materials**, 85, 2015. p. 30-37.

SANJUÁN, M. A., MUÑOZ-MARTIALAY, R. Influence of the age on air permeability of concrete. **Journal of Materials Science**, n. 30, 1995. p. 5657-5662.

SANJUÁN, M. A.; OLMO, C. Carbonation resistance of one industrial mortar use as a concrete coating. **Building and Environment**, v. 36, 2001. p. 949-953.

SANJUÁN, M. A.; ANDRADE, C.; CHEYREZY, M. Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. **Advances in Cement Research**, v. 15, 2003. p. 171-180.

ŠAUMAN, Z. Carbonization of porous concrete and its main binding components. **Cement and Concrete Research**, v. 1, 1971. p. 645-662.

ŠAVIJA, B.; LUKOVIĆ, M. Carbonation of cement paste: understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Buildings Materials**, n. 117, 2016. p. 285-301.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, n. 78, 2015. p. 38-56.,

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, 2016.

SEIDLER, N., DAL MOLIN, D. C. Influência das adições minerais e da resistência à compressão na carbonatação dos concretos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 48., 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2006.

SHAH, V.; BISHNOI, S. Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete. **Construction and Building Materials**, n. 178, 2018 [a]. p. 219-232.

SHAH, V.; BISHNOI, S. Analysis of pore structure characteristics of carbonated low-clinker cements. **Transport in Porous Media**, v. 124, n. 3, 2018 [b]. p. 861-881.

SHARP, J. H. Surely we know all about cement – don't we? **Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics**, v.105(4), 2006. p.162-174.

SHU, Z.; WANG, W.; CHENG, C.; TANG, X. Predicting Method for time-dependent concrete carbonation depth (I): traditional model and its error distribution. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, v. 18, 2013. p. 2297-2307.

SHUBERT, P. Fly Ash in Concrete – Properties and Performance. Ed: K. Weshe, E e FN Spon, **RILEM Report**, Report of Technical Committee 67-FAB Use of Fly Ash in Building, 1991.

SILVA, C. A. R.; REIS, R. J.; LAMEIRAS, F. R.; VASCONCELOS, W. L. Carbonation-related microstructural changes in long-term durability concrete. **Materials Research**, v. 5, n. 3, 2002. p. 287-293.

SILVA, F. G.; HELENE, P.; CASTRO-BORGES, P.; LIBORIO, J. B. L. Sources of variations when comparing concrete carbonation results. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 7, 2009. p. 333-342.

SILVA, A.; NEVES, R.; DE BRITO, J. Statistical modelling of carbonation in reinforced concrete. **Cement e Concrete Composites**, v. 50, 2014. p. 73–81.

SILVA, A. O. **Estudo comparativo do ciclo de vida e de custo de pilar com diferentes traços de concreto**. 2014. 188 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SILVA, A. R. C.; FAJARDO, G.; MENDOZA-RANGEL, J. M. Estudio del comportamiento del avance de la carbonatación del concreto reforzado em ambiente natural y acelerado. **Concreto y Cemento, Investigación y Desarrollo**, v. 8, n. 1, 2016. p. 14-34.

SILVA, M., G. Cimentos portland com adições minerais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v. 1, 2007. p. 761-793.

SILVA, V. M.; LIBORIO, J. B. L. Ajuste do modelo teórico e experimental para o processo de carbonatação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 45., 2003, Vitória/ ES. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2003.

SILVA, V. M; **Ação da carbonatação em vigas de concreto armado em serviço, construídas em escala natural e reduzida**. 2007. 306 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2007.

SILVEIRA, R. G.; ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; PETRY, S. B. Estudo da durabilidade da camada de cobrimento de protótipos de concreto estrutural com altos teores de cinza volante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 45., 2003, Vitória/ES. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2003.

SILVEIRA, R. G. **Estudo da microestrutura da camada de cobrimento de concreto com altos teores de cinza volante**. 2004. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. **Cement and Concrete Research**, n. 37, 2007. p. 1647-1653.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. In: Scrivener, K; Snellings, R.; Lothembach, b. (Eds.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, 2016.

SONG, H.-W.; KWON, S.-J.; BYUN, K.-J.; PARK, C.-K. Predicting carbonation in early-aged cracked concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 36, 2006. p. 979-989.

SONG, H.-W.; KWON, S.-J. Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. **Cement and Concrete Research**, v. 37,2007. p.909-915.

SONG, H.; JEONG, Y.; BAE, S.; JUN, Y.; YOON, S.; OH, J. E. A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. **Construction and Buildings Materials**, n. 169, 2018. p. 648-661.

STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – a critical review. **Cement and Concrete Research**, n. 103, 2018. p. 35-48.

STEFFENS, A., DINKLER, D., AHRENS, H. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. **Cement and Concrete Research**, n. 32, 2002. p. 935-941.

STEINER, S.; LOTHENBACH, B.; BORGSCHULTE, A.; PROSKE, T.; WINNEFELD, F. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandita, calcium silicate hydrates and ettringite. In:INTERNATIONALE BLAUSTOFFTAGUNG (ibautil), 20., 2018, Weimar. **Proceedings...**Weimar: FA Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität, 12-14 setembro de 2018. p. 963-968.

STRUCTURAL CODES OF PRACTICE 114: **The structural use of reinforced concrete in buildings**, 1948. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DPrrAwAAQBAJ&pg=PA29&lpg=PA29&dq=CP114+1948&source=bleots=wVJQDGiLY8&sig=zCaBktq6tSj47ErEuNj3MPEHikoehl=pt-Resa=Xeved=0ahUKEwju9b361YTMAhUGdT4KHVCBBvQQ6AEIOTAE#v=onepage&q=CP114%201948ef>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

SULAPHA, P.; WONG, S. F.; WEE, T. H.; SWADDIWUDHIPONG, S. Carbonation of concrete containing mineral admixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 15 (2), março/abril de 2003. p. 134-143.

SURYAVANCHI, A. K., SWAMY, R. N. An evaluation of controlled permeability formwork for long-term durability of structural concrete elements. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 7, USA, 1997. p. 1047-1060.

SWAMY, R. N. e DARWISH, A. A.Effectiveness of mineral admixtures and curing regimes on air permeability of concrete.In: MALHOTRA, V. M. (ed). INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE, 4., 1997, Sydney. **Proceedings....** Sydney: American Concrete Institute, 2 v., v.1, 1997 (SP-170).

TA, V.L.; BONNET, S.; KIESSE, T. S.; VENTURA, A. A new meta-model to calculate carbonation front depth within concrete structures. **Construction and Building Materials**, n. 129, 2016. p. 172-181.

TALUKDAR, S.; BANTHIA, N.; GRACE, J. R. Carbonation in concrete infrastructure in the contextof global climate change – Part 1: Experimental results and model development. **Cement Concrete Composites**, 34, 2012. p. 924 - 930.

TASCA, M.; ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; VAGHETTI, M. O.; JÚNIOR, P.; TEIXEIRA, D. Análise da carbonatação natural em concretos, com quatorze anos de idade, com diferentes teores de adições de cinza de casca de arroz, cinza volante e sílica ativa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 53., Florianópolis/SC. **Anais...** Florianópolis/SC, 2011.

TASCA, M. **Estudo da carbonatação natural de concretos com pozolanas: monitoramento em longo prazo e análise da microestrutura.** 2012. 177 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

TAVARES, M. I. B. Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de nanocompósitos poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11. **Anais....** Campos do Jordão, SP, 2011. p. 4726-4730.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Academic Press, 1997.

TAYLOR, R.; RICHARDSON, I. G.; BRYDSON, R. M. D. Nature of C–S–H in 20 years old neat ordinary Portland Cement and 10% Portland Cement–90% ground granulated blast furnace slag pastes. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 6, 2007.

TAYLOR, R.; RICHARDSON, I. G.; BRYDSON, R. M. D. Composition and microstructure of 20-years-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. **Cement and Concrete Research**, n. 40, 2010. p. 971-983.

THIERY, M.; VILLAIN, G.; DANGLA, P.; PLATRET, G. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 106, n. 37, 2007. p. 1047-1058.

THIÉRY, M.; FAURE, P.; MORANDEAU, A.; PLATRET, G.; BOUTELOUP, J.-F.; DANGLA, P.; BAROGHEL-BOUNY, V. Effect of Carbonation on the microstructure and moisture properties of cement-based materials. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, 12., Porto, 2011. **Proceedings...**, Porto, 2011.

THØGERSEN, J.; NIELSEN, K. S. A better carbon footprint label. **Journal of Cleaner Production**, v.125, 2016. p. 86-94.

TORRES, H.; CORREA, E.; CASTAÑO, J. G.; ECHEVERRIA, F. Simplified mathematical model for concrete carbonation. **Journal of Materials Civil Engineering**, 29 (10), 2017.

TRANSPORTATION RESEARCH CIRCULAR E-C170. Nanotechnology in concrete materials – a synopsis. **Transportation Research Board**, Washington, 2012.

TURCRY, P.; OKSRI-NELFIA, L.; YOUNSI, A.; AÏT-MOKHTAR, A. Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning. **Cement and Concrete Research**, n. 57, 2014. p. 70-78.

TUUTI, K. Corrosion of steel in concrete. **Swedish Cement and Concrete**, Estocolmo: Research Institute, 1982.

TUUTI, K. Effect of cement and different additions in service life. In: DHIR, R. K., JONES, M. R. (eds). **CONFERENCE CONCRETE 2000**, Economic and durable construction through excellence, Dundee, 1993. **Proceedings...** Londres: EeFN SPON, 2v, v.2, 1993. p. 1285-1295.

UEKI, H.; GOTO, T.; MURAKAMI, M.; MASHIKO, N. Modeling of carbonation reaction in concrete based on pore structure and chemical equilibrium. **Concrete Research and Technology**, v. 13, n. 3, 2002. p. 137-150.

WADA, I.; KAWANO, T.; KAWAKAMI, M.; MAEDA, N. **Effect of highly reactive rice husk ash on durability of concrete and mortar**. In: V.M. Malhotra (Ed.), **INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE**, 5. 2000. Barcelona. **Proceedings...** Barcelona: CANMET/ACI, 2000 [b], 2 v., v. 1.

WAN, K.; XU, Q.; WANG, Y.; PAN, G. 3D spatial distribution of the calcium carbonate caused by carbonation of cement paste. **Cement e Concrete Composites**, n. 45, 2014. p. 255-263.

WANG, Q.; FENG, J.; YAN, P. The microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste. **Construction and Building Materials**, n. 29, 2012. p. 114-119.

WESCHE, K. **Fly ash in concrete: properties and performance**. TC 67 - FAB RILEM, 1991.

WU, B.; YE, G. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT**, 14., 2015, Beijing, China, 2015. **Proceedings...** Beijing, 2015.

WU, B.; YE, G. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. **Construction and Buildings Materials**, n. 145, 2017. p. 52-61.

VAGHETTI, M., A., O. **Efeitos da cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto com cimento portland**. 1999. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999.

VAGHETTI, M., ISAIA, G., GASTALDINI, A. Influência da pré-cura ao ar dos concretos com pozolanas na carbonatação acelerada. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO**, 43., 2001, Foz de Iguaçu. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2001 (CD-ROM).

VAGHETTI, M., A., O. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais**. 2005. 264 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

VAN DEN HEEDE, P.; DE SCHEPPER, M.; DE BELIE, N. Accelerated and natural carbonation of concrete with high volumes of fly ash: chemical, mineralogical and microstructural effects. **Royal Society Open Science**, v. 6, n. 1, 2019.

VAZQUEZ, F. T. Identificación de los compuestos anhidros e hidratados del cemento. **Materiales de Construcción**, v. 21, n. 142, 1971.

VENQUIARUTO, S.; D.; ISAIA, G., C.; GASTALDINI, A., L., G. A influência do teor e da quantidade de adições minerais na carbonatação do concreto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43., 2001, Foz do Iguaçu/PR. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2001, CD-ROM.

VILLAIN, G.; THIERY, M. Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. In: DBMC INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, 10. 2005, Lyon. **Proceedings...** Lyon, 2005.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**, n. 37, 2007. p. 1182-1192.

VISSER, J. H. M. Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 67, 2014. p. 8-13.

YOON, I. -S.; ÇOPUROĞLU, O.; PARK, K.B. Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete. **Atmospheric Environment**, v. 41, 2007. p. 7274-7285.

YOUNSI, A.; TURCRY, P.; ROZIÈRE, E.; AÏT-MOKHTAR, A.; LOUKILI, A. Performance-based design and carbonation of concrete with high fly as content. **Cement e Concrete Composites**, 33, 2011. p. 993-1000.

YU, Z.; YE, G. The pore structure of cement paste blended with fly ash. **Construction and Building Materials**, n. 45, 2013. p. 30-35.

YUASA, N., KASAI, Y., MATSUI, I. Inhomogeneous distribution of moisture content and porosity in concrete. In: Dhir, R., McCarthy, M. (eds.) Concrete durability and repair technology. INTERNATIONAL CONGRESS CREATING WITH CONCRETE, 1999, Dundee. **Proceedings...** London: Thomas Telford, 1999. p. 93-101.

YUASA, N.; KASAI, Y.; MATSUI, I. Inhomogeneous distribution of compressive strength from surface layer to interior of concrete structures. In: V. M. Malhotra (Ed.) INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE, 5., 2000, Barcelona. **Proceedings...** Barcelona: CANMET/ACI, 2000, 2v, v. 2. (SP 192). p. 269-281.

ZAVRŠNIK, L.; ŠUPUT, J. S.; KRAMAR, S. Long term durability properties of pozzolanic cement mortars. **Materials and Technology**, n. 48, 2014. p. 509-513.

ZHANG, M.; MALHOTRA, V. M. High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. **ACI Materials Journal**, v. 93, n°6, 1996. p. 629-639.

ZHANG, Y. M.; SUN, W.; YAN, H. D. Hydration of high-volume fly ash cement pastes. **Cement e Concrete Composites**, n. 23, 2000. p. 445-452.

ZHANG, X.; ZHOU, X.; ZHOU, H.; GAO, K.; WANG, Z. Studies on forecasting of carbonation depth of slag high performance concrete considering gas permeability. **Applied Clay Science**, v. 79, 2013. p. 36-40.

ZHAO, H.; SUN, W.; WU, X.; GAO, B. The effect of the material factors on the concrete resistance against carbonation. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22 (4), 2018. p. 1265-1274.



## APÊNDICE A – GRÁFICOS DE TERMOGRAVIMETRIA E PLANILHAS DE CÁLCULO DE PROFUNDIDADE CARBONATADA

Figura A1 – Gráficos de DTG-TGA para REF AC CS.

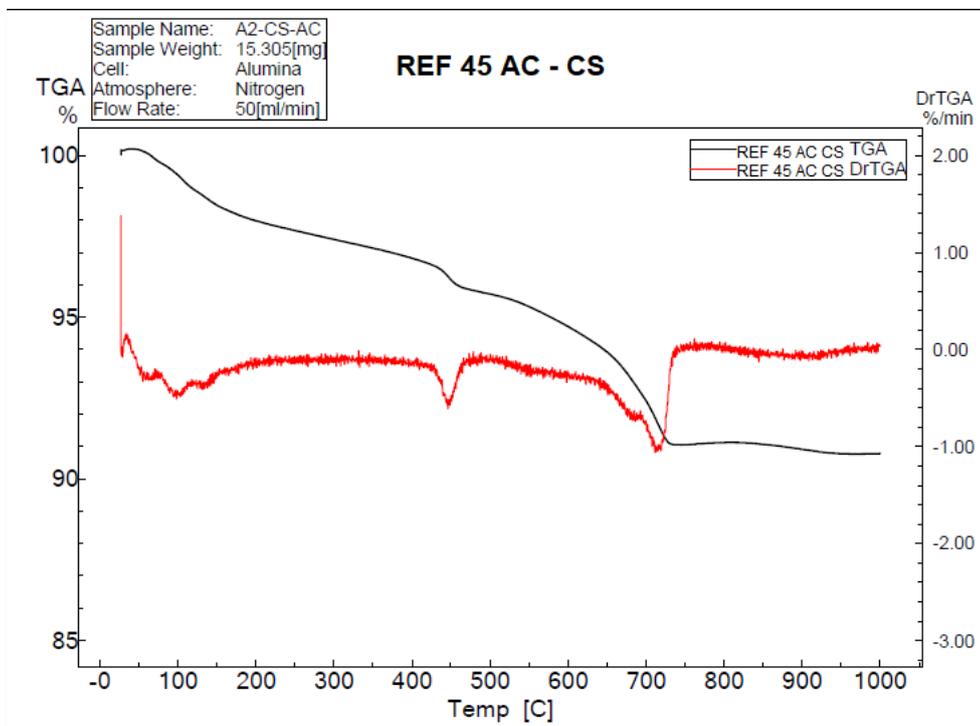


Figura A2 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para REF AC CS.

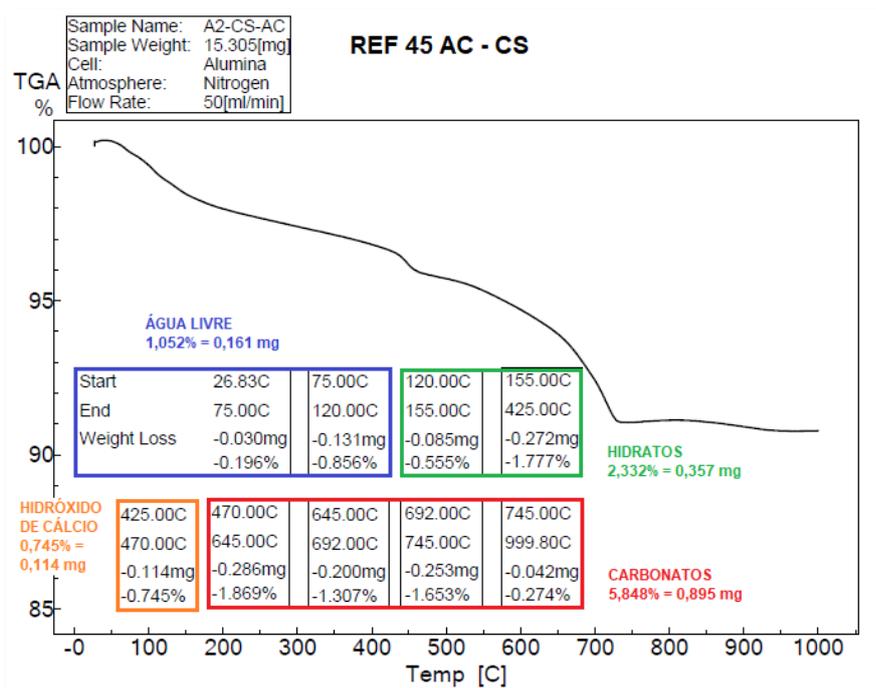


Figura A3 – Gráficos de DTG-TGA para REF AC CN.

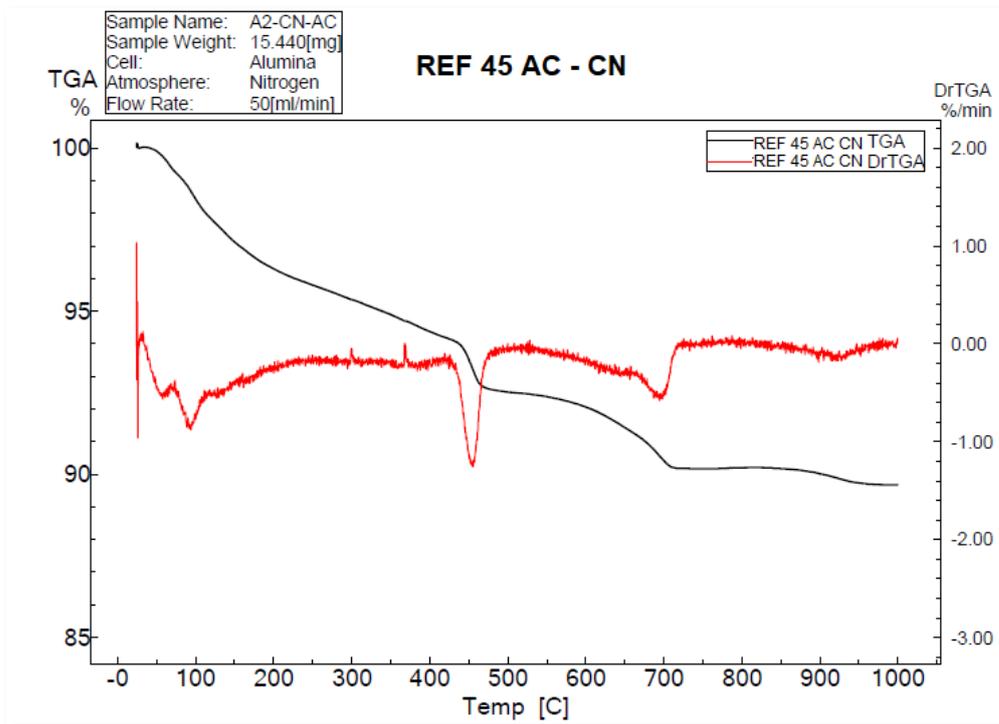


Figura A4 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para REF AC CN.

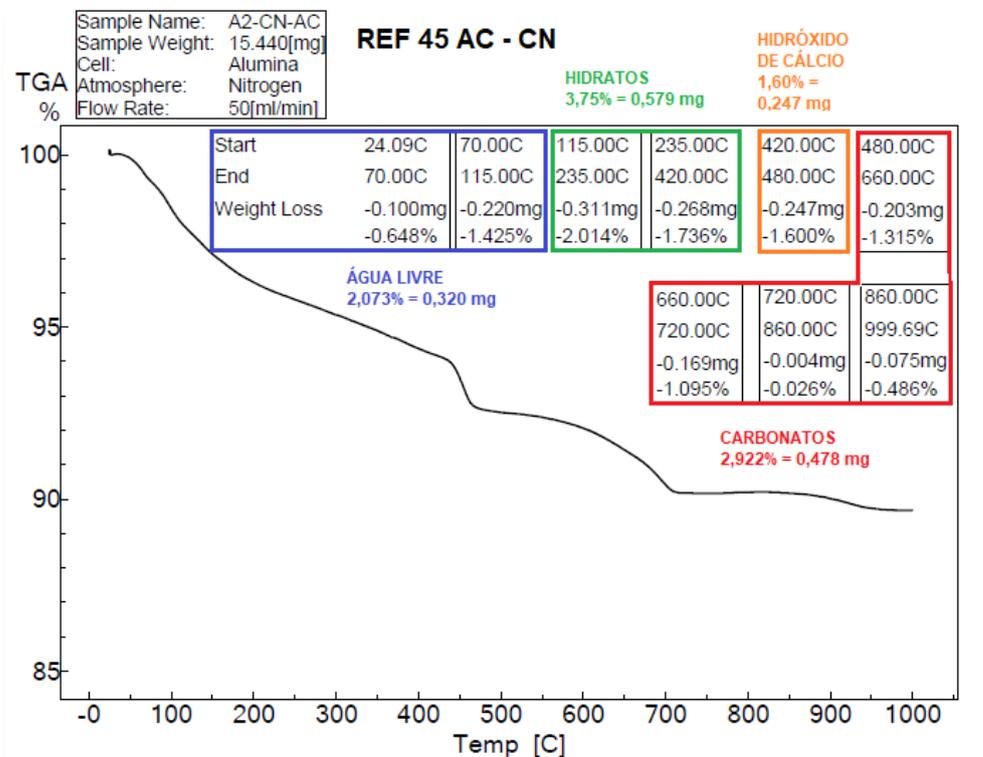


Figura A5 – Gráficos de DTG-TGA para CV AC CS.

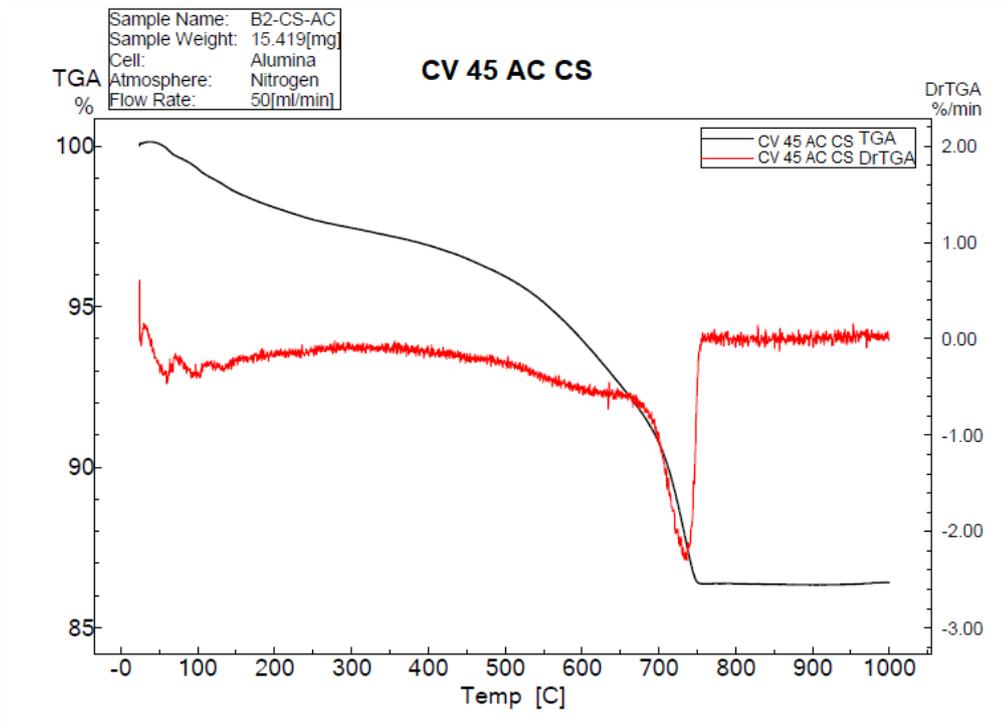


Figura A6 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV AC CS.

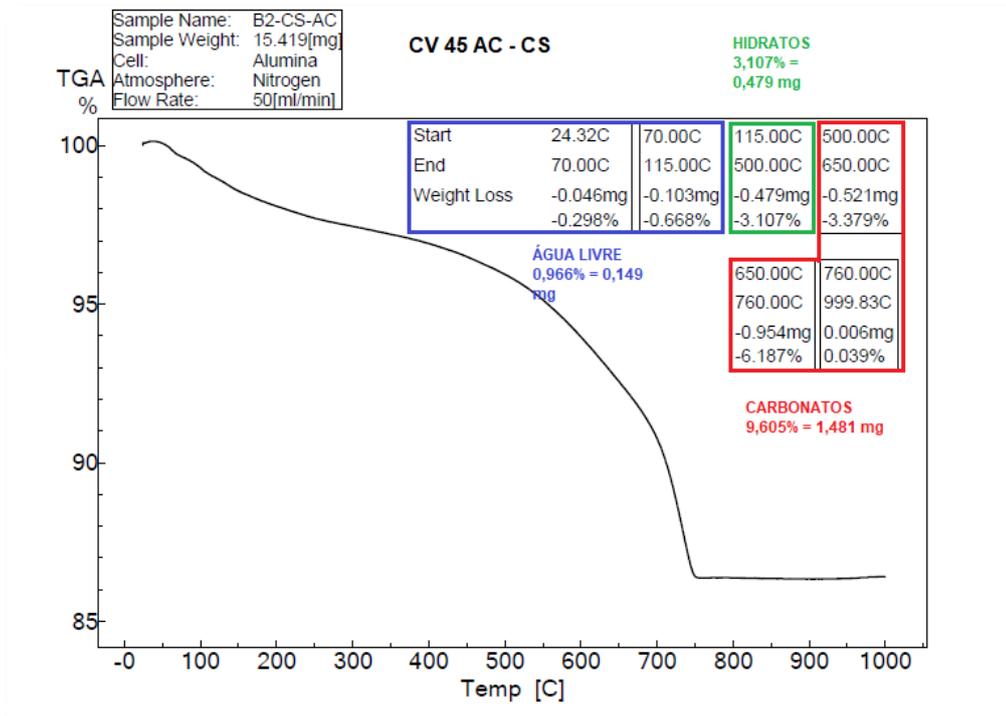


Figura A7 – Gráficos de DTG-TGA para CV AC CN.

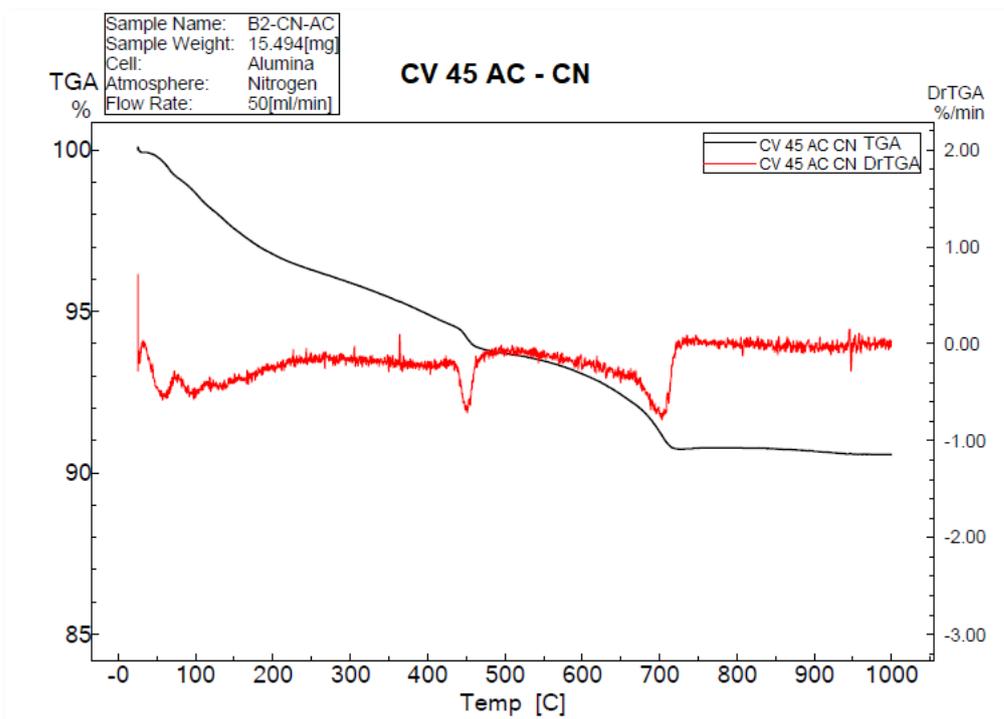


Figura A8 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV AC CN.

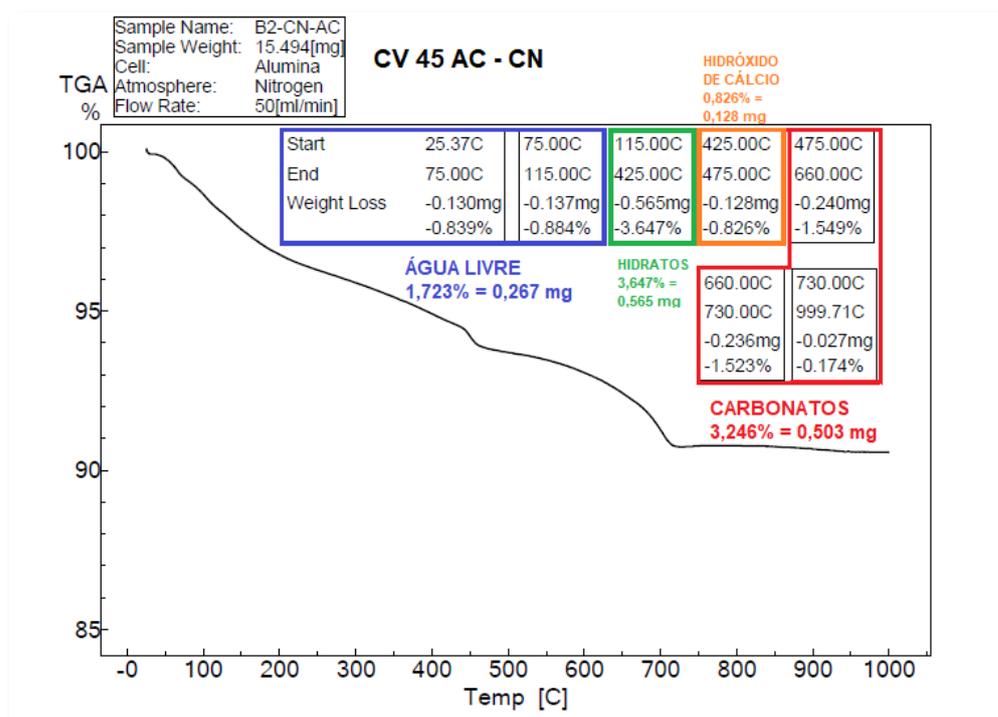


Figura A9 – Gráficos de DTG-TGA para CV NAT CS.

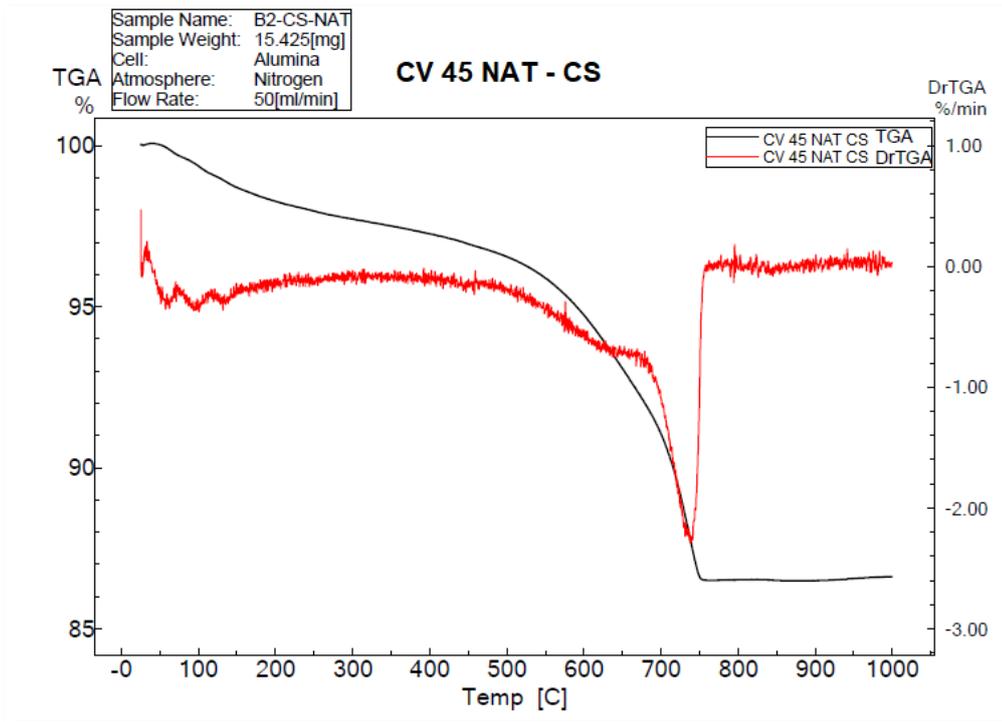


Figura A10 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV NAT CS.

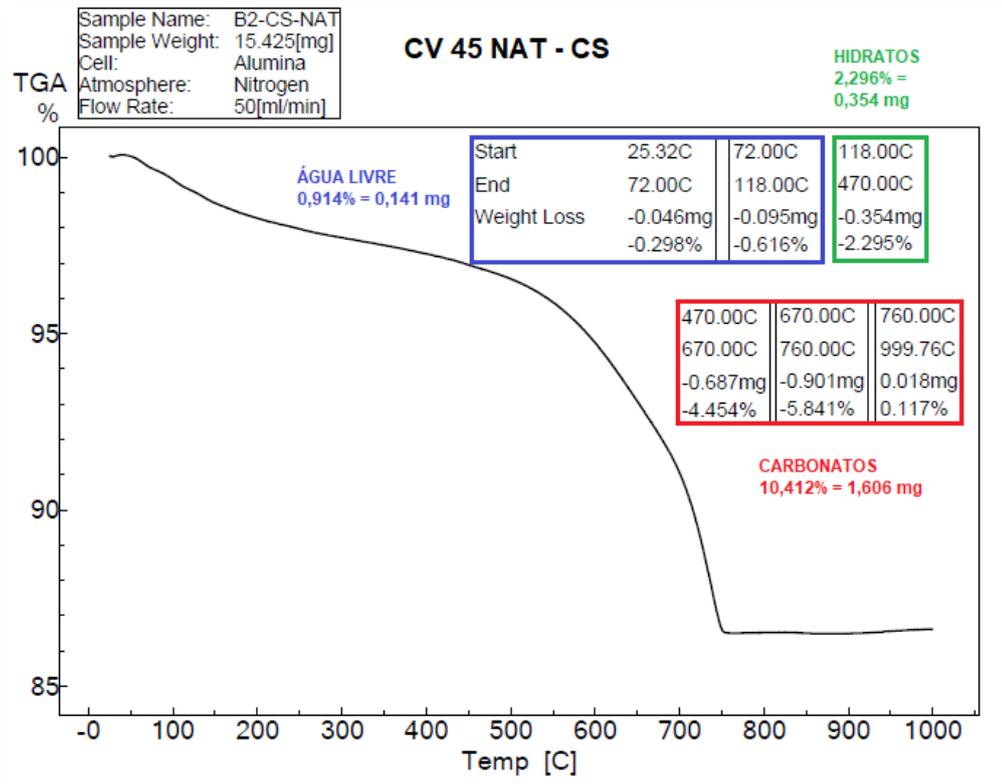


Figura A11 – Gráficos de DTG-TGA para CV NAT CN.

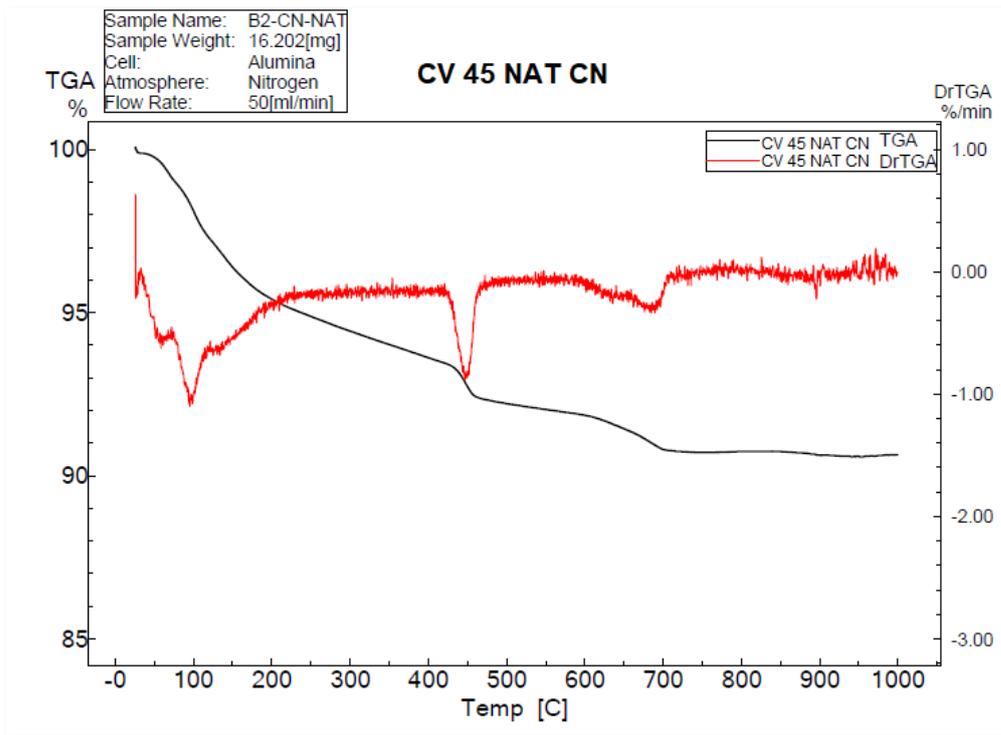


Figura A12 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV NAT CN.

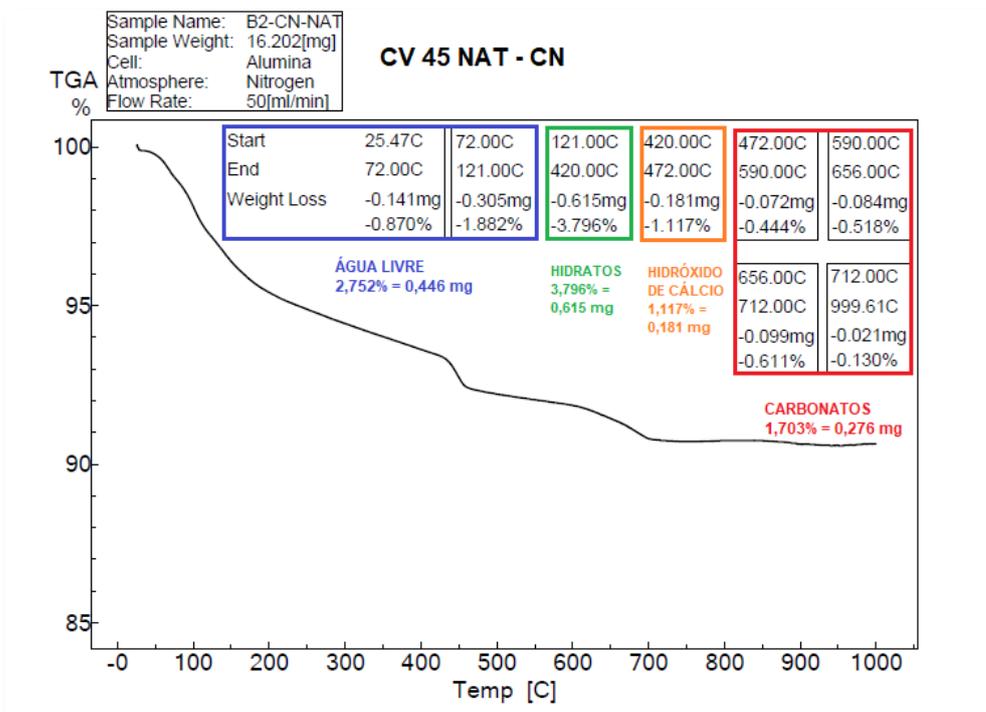


Figura A13 – Gráficos de DTG-TGA para CCA AC CS.

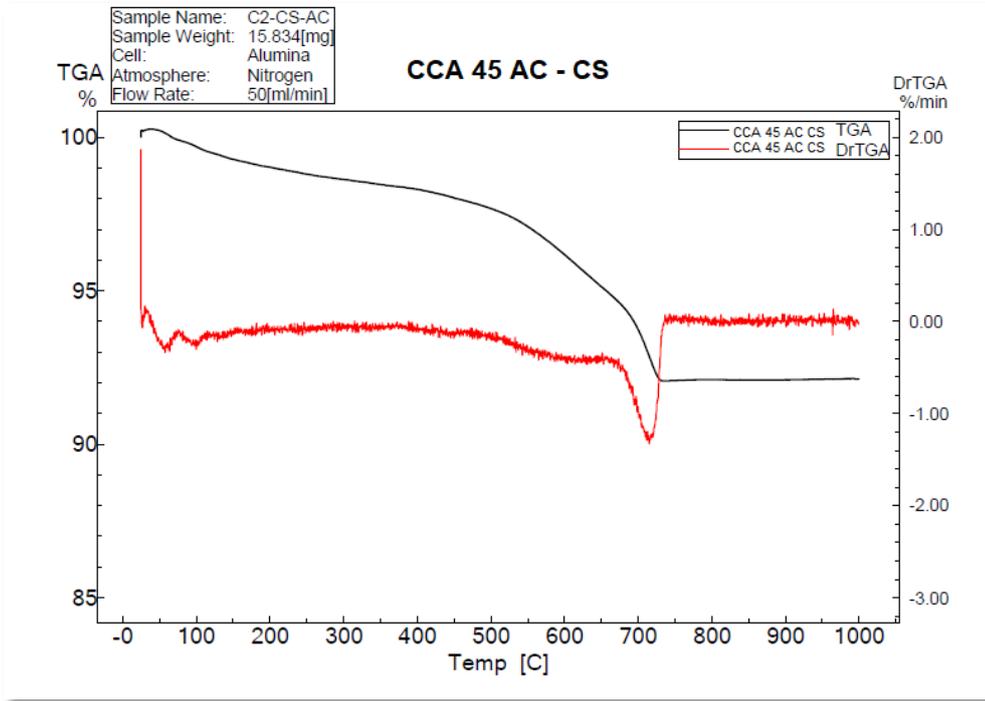


Figura A14 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CCA AC CS.

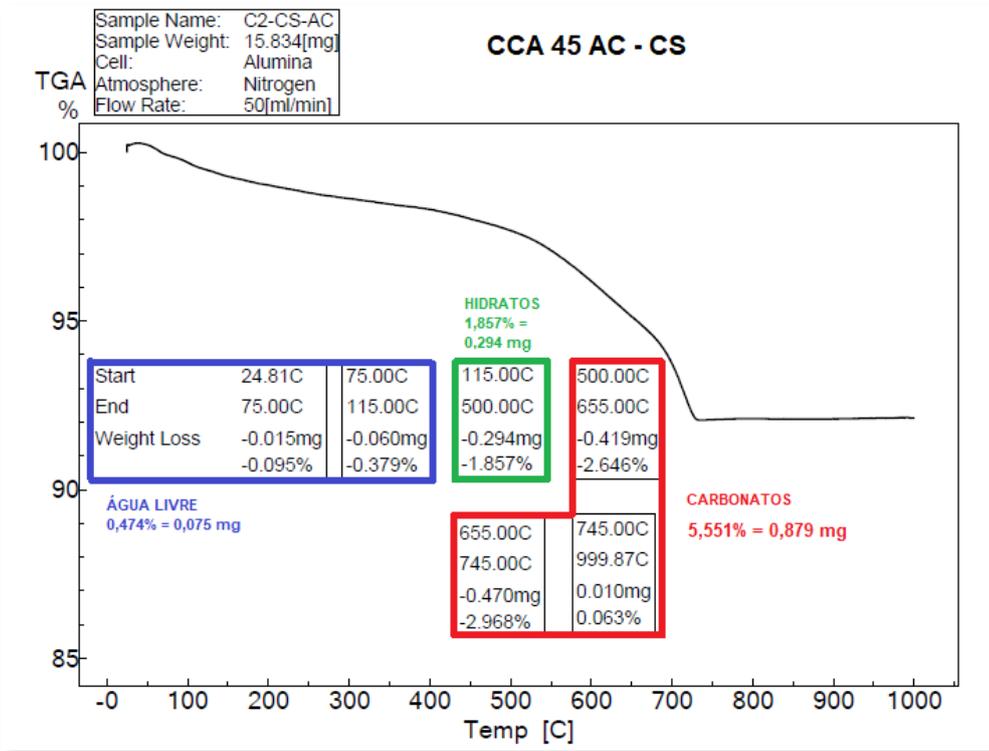


Figura A15 – Gráficos de DTG-TGA para CCA AC CN.

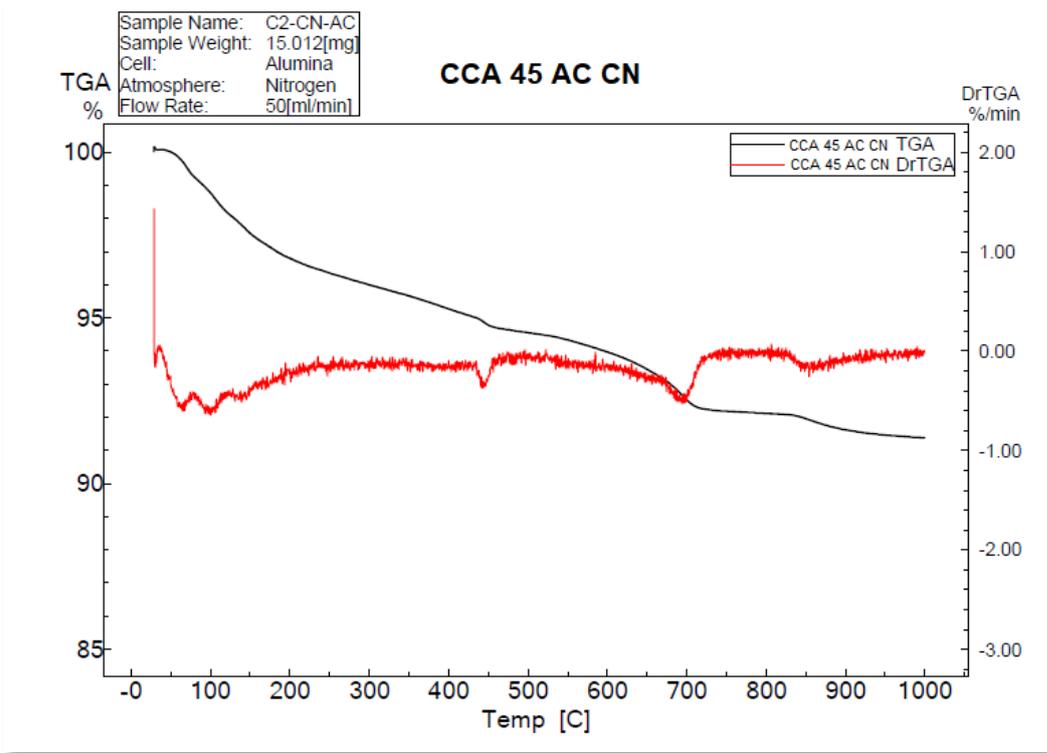


Figura A16 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CCA AC CN.

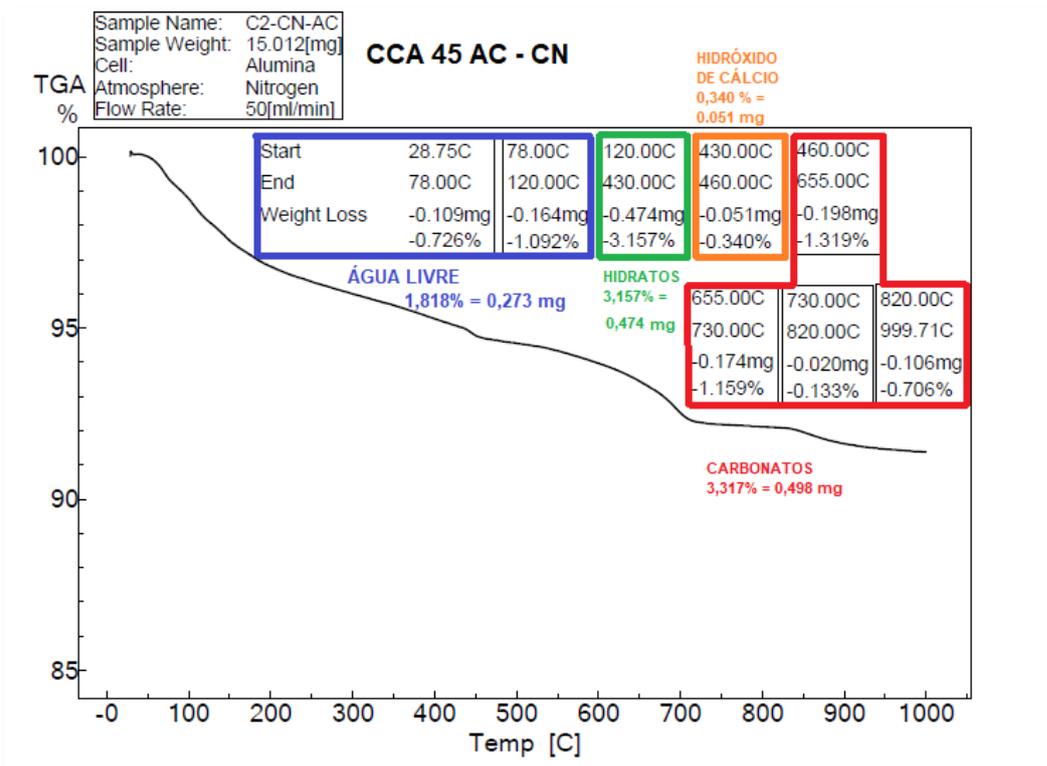


Figura A17 – Gráficos de DTG-TGA para CCA NAT CS.

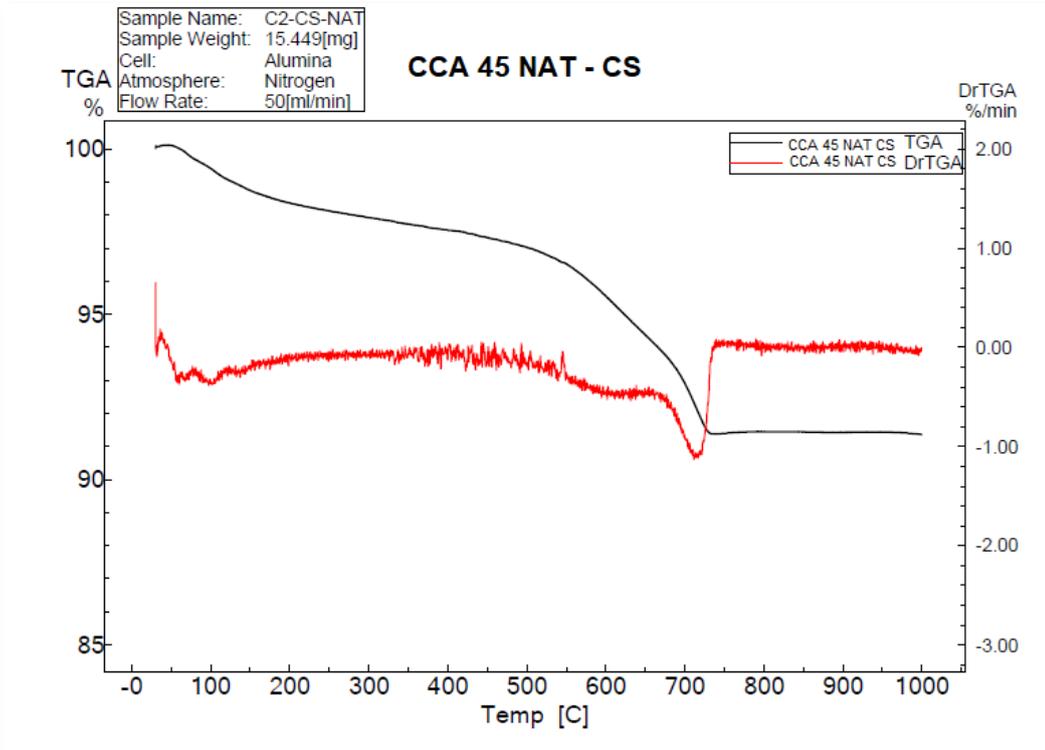


Figura A18 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CCA NAT CS.

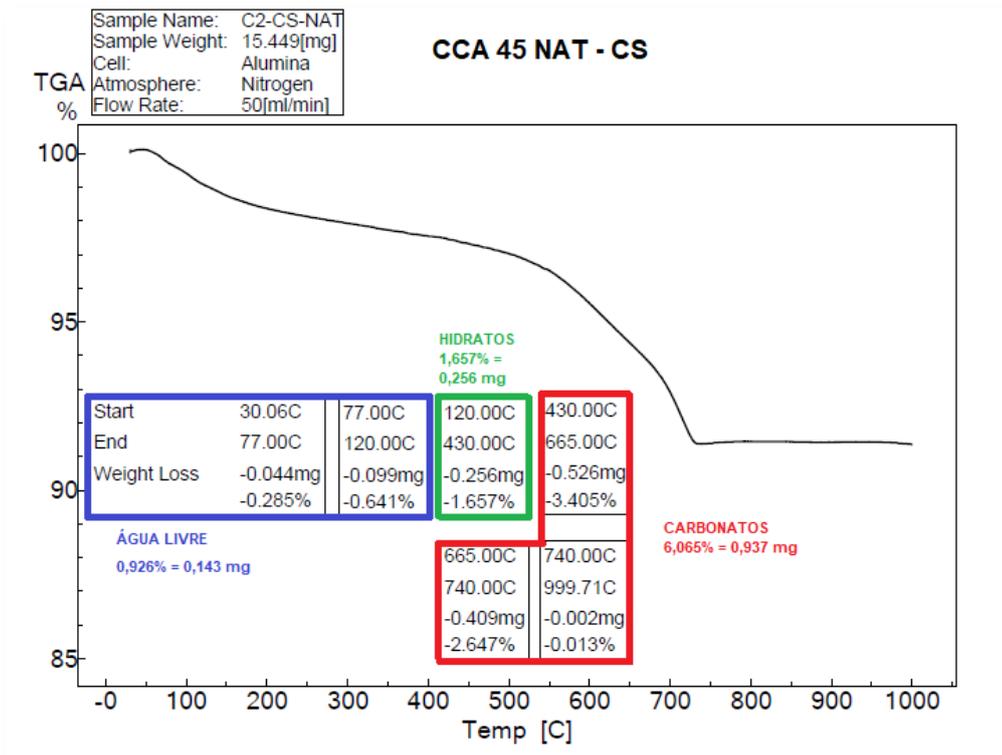


Figura A19 – Gráficos de DTG-TGA para CV+CCA AC CS.

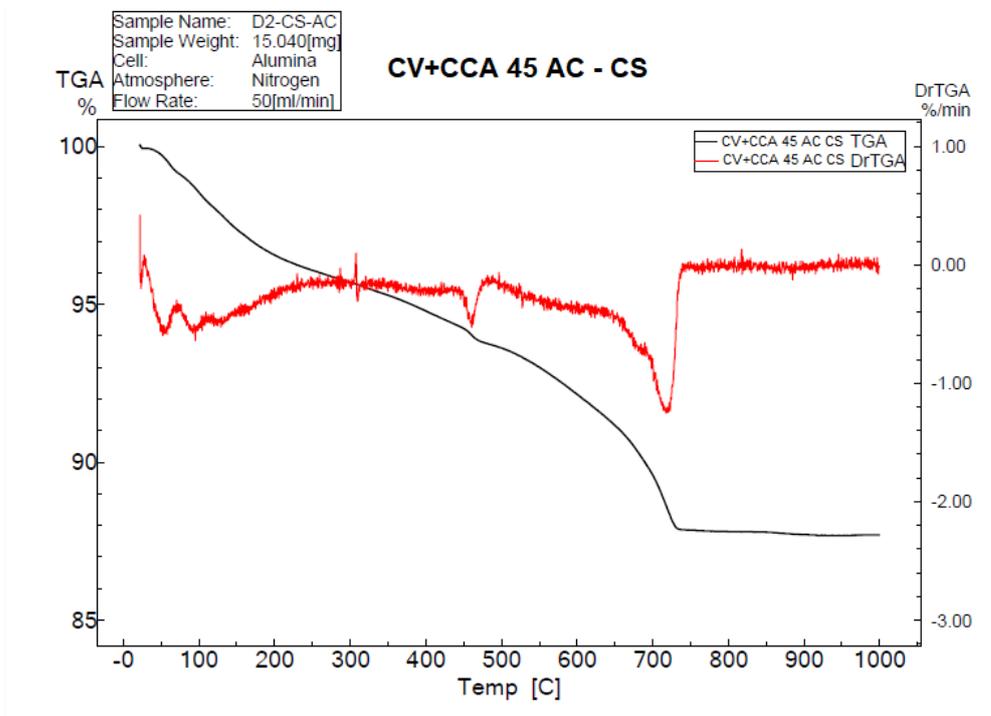


Figura A20 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV+CCA AC CS.

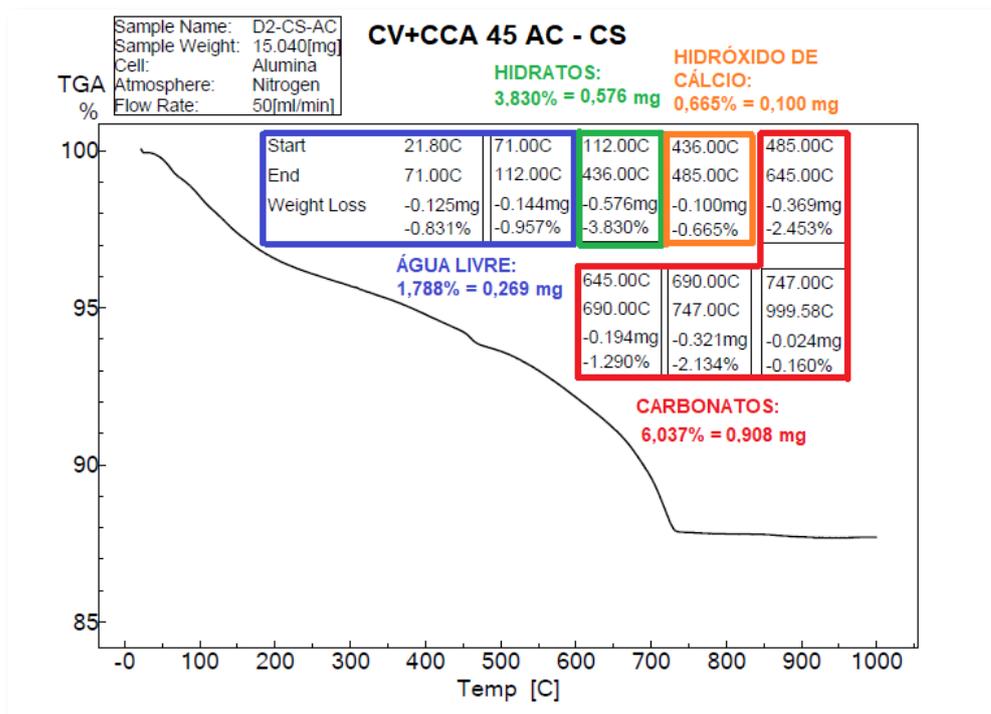


Figura A21– Gráficos de DTG-TGA para CV+CCA AC CN.

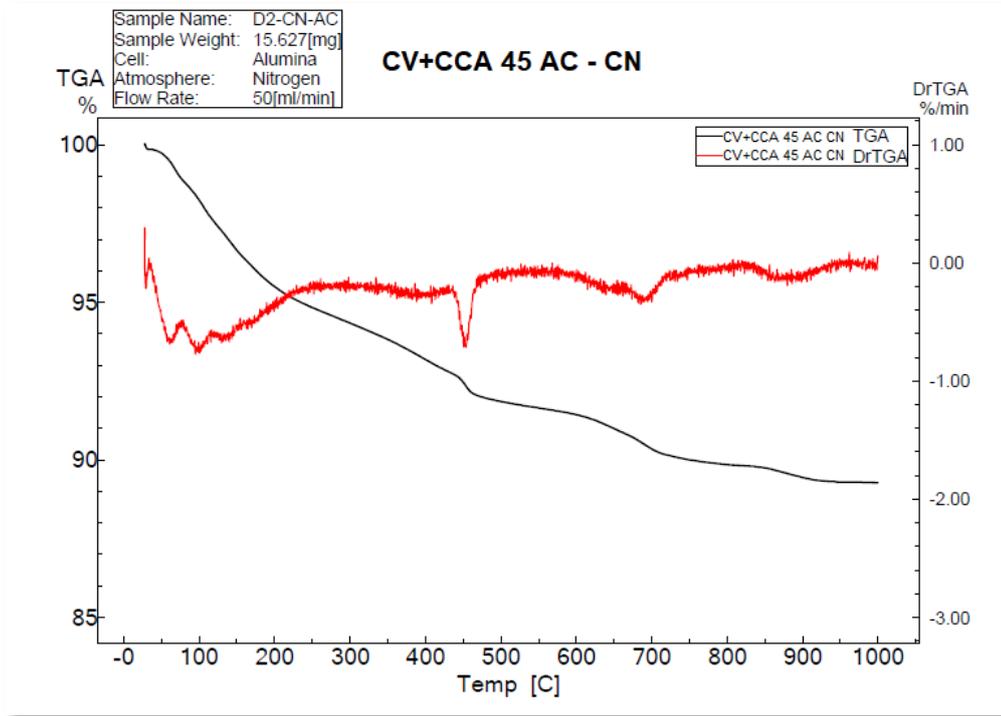


Figura A22 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV+CCA AC CN.

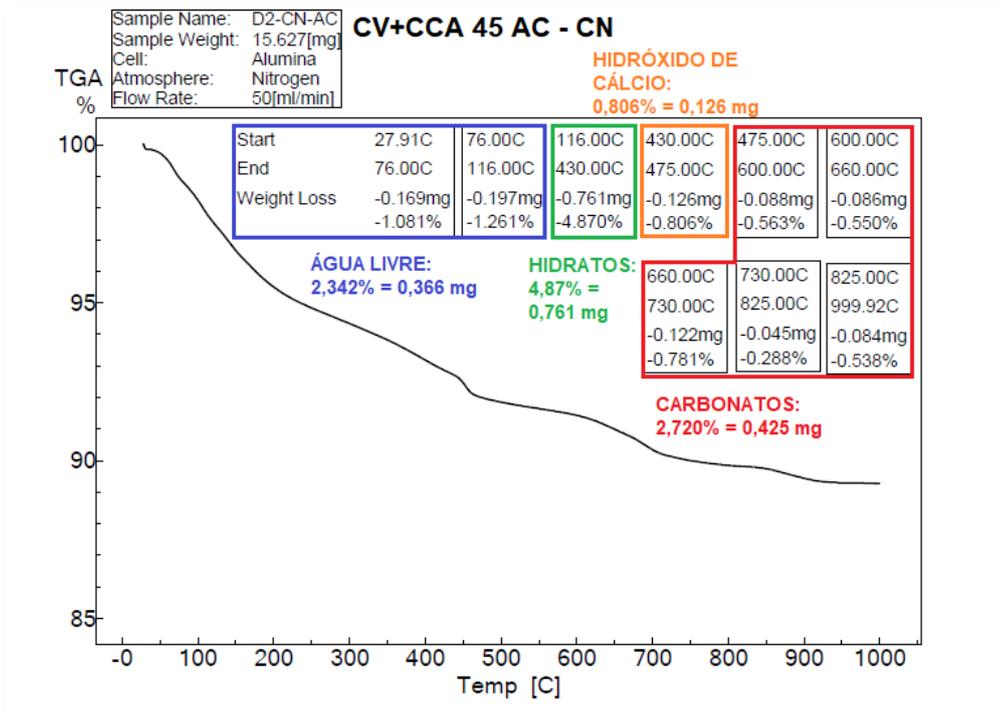


Figura A23 – Gráficos de DTG-TGA para CV+CCA NAT CS.

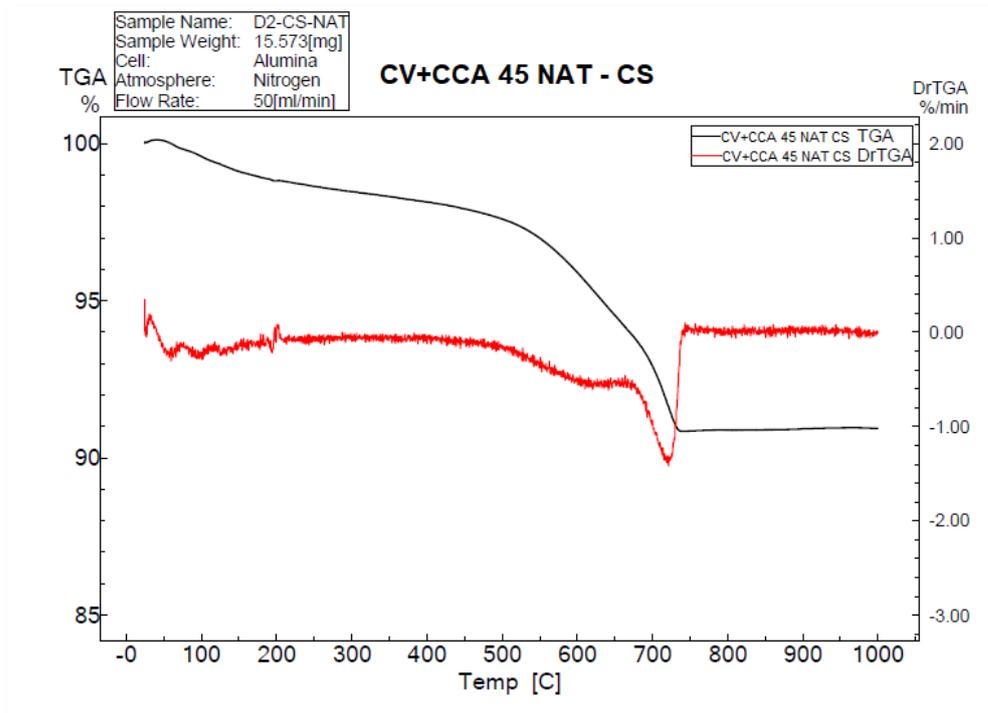


Figura A24 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV+CCA NAT CS.

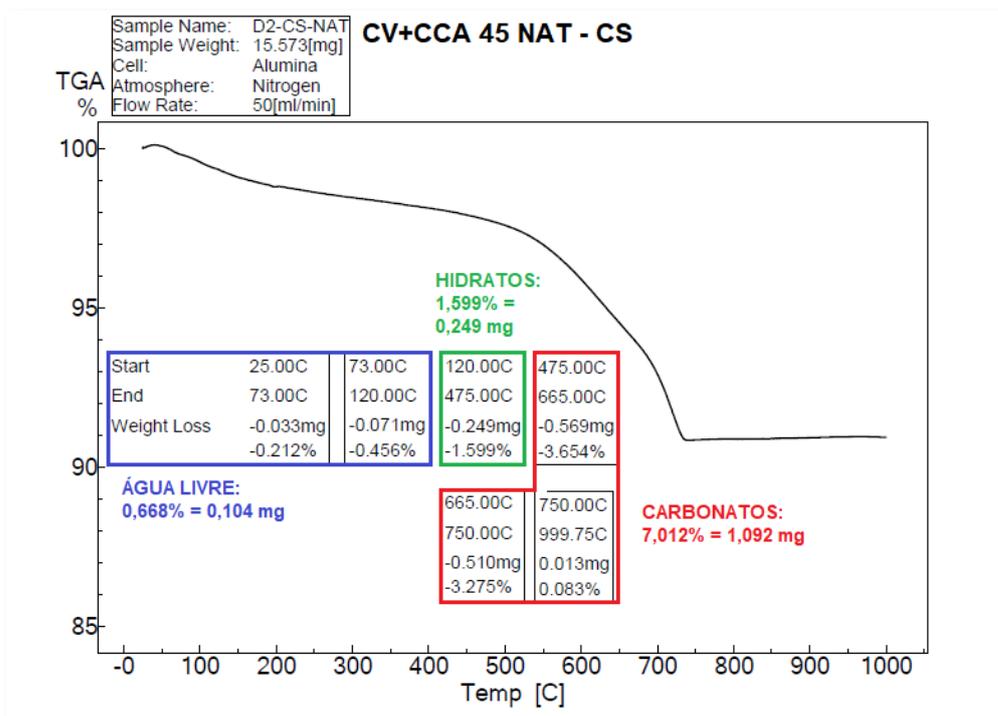


Figura A25 – Gráficos de DTG-TGA para CV+CCA NAT CN.

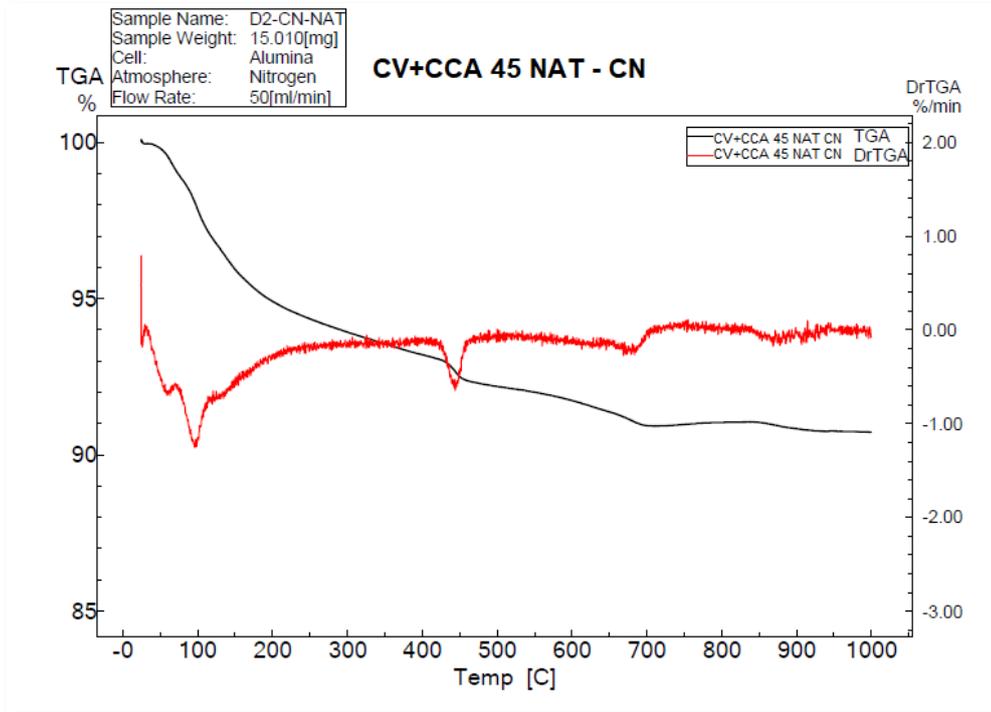
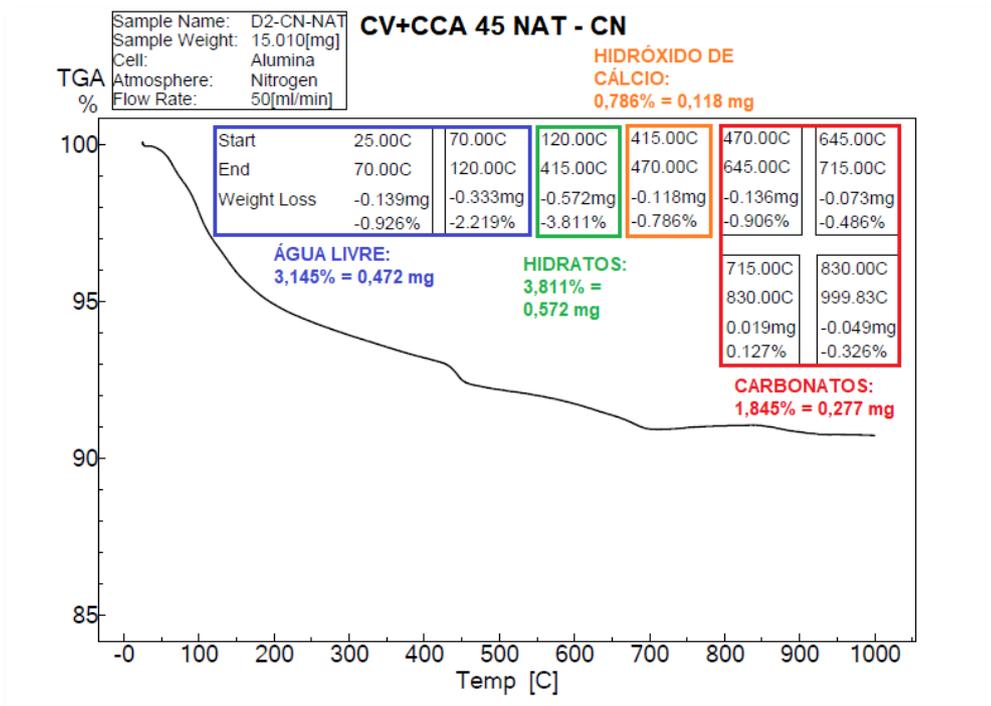


Figura A26 – Gráfico de perda de massa dos compostos por faixa de temperatura para CV+CCA NAT CN.



Quadro A1– Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para CV AC.

CV AC			
t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada	Coefficiente de Carbonatação
		$y = -0,3885x^2 + 5,0593x - 5,6016$	$\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1})$
0	0,00	-5,60	0
1	1,00	-0,93	4,6708
2	1,41	0,78	4,1214
3	1,73	2,00	3,8370
4	2,00	2,96	3,6094
5	2,24	3,77	3,4136
6	2,45	4,46	3,2390
7	2,65	5,06	3,0798
8	2,83	5,60	2,9326
9	3,00	6,08	2,7950
10	3,16	6,51	2,6653
11	3,32	6,90	2,5422
12	3,46	7,26	2,4250
13	3,61	7,59	2,3127
14	3,74	7,89	2,2049
15	3,87	8,17	2,1010
16	4,00	8,42	2,0006
17	4,12	8,65	1,9035
18	4,24	8,87	1,8092
19	4,36	9,07	1,7176
20	4,47	9,25	1,6284

Quadro A2 – Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para CCA AC.

CCA AC			
t (semanas)	$x = \sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada $y = 0,0752x^2 + 1,2485x + 2,4761$	Coefficiente de Carbonatação $\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1})$
0	0,00	2,48	0
1	1,00	3,80	1,3237
2	1,41	4,39	1,4300
3	1,73	4,86	1,4851
4	2,00	5,27	1,5292
5	2,24	5,64	1,5671
6	2,45	5,99	1,6009
7	2,65	6,31	1,6317
8	2,83	6,61	1,6602
9	3,00	6,90	1,6868
10	3,16	7,18	1,7119
11	3,32	7,44	1,7357
12	3,46	7,70	1,7584
13	3,61	7,96	1,7801
14	3,74	8,20	1,8010
15	3,87	8,44	1,8211
16	4,00	8,67	1,8405
17	4,12	8,90	1,8594
18	4,24	9,13	1,8776
19	4,36	9,35	1,8953
20	4,47	9,56	1,9126

Quadro A3 – Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para CV+CCA AC.

CV+CCA AC			
t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada	Coefficiente de Carbonatação
		y = $0,1282x^2+0,4475x+1,7882$	$\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1})$
0	0,00	1,79	0
1	1,00	2,36	0,5757
2	1,41	2,68	0,7570
3	1,73	2,95	0,8509
4	2,00	3,20	0,9259
5	2,24	3,43	0,9906
6	2,45	3,65	1,0482
7	2,65	3,87	1,1007
8	2,83	4,08	1,1493
9	3,00	4,28	1,1947
10	3,16	4,49	1,2375
11	3,32	4,68	1,2781
12	3,46	4,88	1,3168
13	3,61	5,07	1,3538
14	3,74	5,26	1,3894
15	3,87	5,44	1,4237
16	4,00	5,63	1,4568
17	4,12	5,81	1,4889
18	4,24	5,99	1,5200
19	4,36	6,17	1,5502
20	4,47	6,35	1,5796

Quadro A4 – Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para REF NAT.

REF NAT			
t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada (mm)	Coefficiente de Carbonatação (mm/ $\sqrt{t}$ )
		$y = 0,0484x^2 - 0,2207x + 0,3976$	$\Delta y / \Delta x = (y_i - y_{i-1}) / (x_i - x_{i-1})$
0	0,00	0,40	0
1	1,00	0,23	-0,1723
2	1,41	0,18	-0,1039
3	1,73	0,16	-0,0684
4	2,00	0,15	-0,0401
5	2,24	0,15	-0,0157
6	2,45	0,15	0,0061
7	2,65	0,15	0,0259
8	2,83	0,16	0,0443
9	3,00	0,17	0,0614
10	3,16	0,18	0,0776
11	3,32	0,20	0,0929
12	3,46	0,21	0,1075
13	3,61	0,23	0,1215
14	3,74	0,25	0,1349
15	3,87	0,27	0,1478
16	4,00	0,29	0,1604
17	4,12	0,31	0,1725
18	4,24	0,33	0,1842
19	4,36	0,36	0,1956
20	4,47	0,38	0,2067

Quadro A5 – Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para CV NAT.

CV NAT			
t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada (mm)	Coefficiente de Carbonatação (mm/ $\sqrt{t}$ )
		$y = 0,0215x^2 + 1,8632x - 0,8724$	$\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1})$
0	0,00	-0,87	0
1	1,00	0,97	1,8417
2	1,41	1,72	1,8113
3	1,73	2,29	1,7956
4	2,00	2,77	1,7830
5	2,24	3,19	1,7721
6	2,45	3,56	1,7625
7	2,65	3,91	1,7537
8	2,83	4,23	1,7455
9	3,00	4,52	1,7379
10	3,16	4,80	1,7307
11	3,32	5,07	1,7239
12	3,46	5,32	1,7174
13	3,61	5,57	1,7112
14	3,74	5,80	1,7052
15	3,87	6,02	1,6995
16	4,00	6,24	1,6939
17	4,12	6,44	1,6886
18	4,24	6,65	1,6833
19	4,36	6,84	1,6783
20	4,47	7,03	1,6733

Quadro A6 – Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para CCA NAT.

t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada (mm)	Coefficiente de Carbonatação (mm/ $\sqrt{t}$ )
		$y = 2,1256x^2 - 10,683x + 14,314$	$\Delta y / \Delta x = (y_i - y_{i-1}) / (x_i - x_{i-1})$
0	0,00	14,31	0
1	1,00	5,76	-8,5574
2	1,41	3,46	-5,5513
3	1,73	2,19	-3,9953
4	2,00	1,45	-2,7502
5	2,24	1,05	-1,6788
6	2,45	0,90	-0,7234
7	2,65	0,93	0,1474
8	2,83	1,10	0,9529
9	3,00	1,40	1,7059
10	3,16	1,79	2,4155
11	3,32	2,26	3,0886
12	3,46	2,81	3,7301
13	3,61	3,43	4,3443
14	3,74	4,10	4,9342
15	3,87	4,82	5,5027
16	4,00	5,59	6,0518
17	4,12	6,40	6,5835
18	4,24	7,25	7,0992
19	4,36	8,13	7,6004
20	4,47	9,05	8,0882

Quadro A7 – Procedimento de cálculo da profundidade carbonatada e Kc para CV+CCA NAT.

t (semanas)	x = $\sqrt{t}$	Profundidade Carbonatada (mm)	Coefficiente de Carbonatação (mm/ $\sqrt{t}$ )
		y = $-0,0845x^2+3,1032x-2,5085$	$\Delta y/\Delta x = (y_i - y_{i-1})/(x_i - x_{i-1})$
0	0,00	-2,51	0
1	1,00	0,51	3,0187
2	1,41	1,71	2,8992
3	1,73	2,61	2,8373
4	2,00	3,36	2,7878
5	2,24	4,01	2,7453
6	2,45	4,59	2,7073
7	2,65	5,11	2,6727
8	2,83	5,59	2,6406
9	3,00	6,04	2,6107
10	3,16	6,46	2,5825
11	3,32	6,85	2,5557
12	3,46	7,23	2,5302
13	3,61	7,58	2,5058
14	3,74	7,92	2,4824
15	3,87	8,24	2,4598
16	4,00	8,55	2,4379
17	4,12	8,85	2,4168
18	4,24	9,14	2,3963
19	4,36	9,41	2,3764
20	4,47	9,68	2,3570