

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

**ESTUDO DA CARBONATAÇÃO NATURAL DE
CONCRETOS COM POZOLANAS:
MONITORAMENTO EM LONGO PRAZO E ANÁLISE
DA MICROESTRUTURA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maisson Tasca

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

ESTUDO DA CARBONATAÇÃO NATURAL DE CONCRETOS COM POZOLANAS: MONITORAMENTO EM LONGO PRAZO E ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

Maisson Tasca

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Tasca, Maisson
ESTUDO DA CARBONATAÇÃO NATURAL DE CONCRETOS COM
POZOLANAS: MONITORAMENTO EM LONGO PRAZO E ANÁLISE DA
MICROESTRUTURA / Maisson Tasca.-2012.
178 p. ; 30cm

Orientador: Geraldo Cechella Isaia
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, RS, 2012

1. Engenharia Civil 2. Durabilidade do Concreto 3.
Carbonatação Natural 4. Adições Pozolanas I. Cechella
Isaia, Geraldo II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de tecnologia
Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**ESTUDO DA CARBONATAÇÃO NATURAL DE CONCRETOS COM
POZOLANAS: MONITORAMENTO EM LONGO PRAZO E ANÁLISE
DA MICROESTRUTURA**

elaborada por
Maisson Tasca

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Civil

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia - UFSM
(presidente/orientador)

Prof. Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini – UFSM

Oswaldo Cascudo – UFG

Santa Maria, 31 de agosto de 2012

*A minha esposa Liuane e minha filha Maria Eduarda,
pela compreensão, carinho e incentivo, sem vocês nada
disto seria possível.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela vida e pelos objetivos até aqui alcançados;

Ao professor Dr. Geraldo Cechella Isaia pela sua amizade, dedicação, apoio e experiência transmitida na orientação deste trabalho, obrigado por acreditar em meu trabalho;

Ao professor Antônio Luiz Guerra Gastaldini pelo incentivo e pelas experiências transmitidas para desenvolvimento deste trabalho;

Ao grande amigo, parceiro para todas as horas Eng. Civil Andriago Kemel Zanella pela sua amizade e incentivo durante essa jornada;

Aos amigos Mauricio Silveira dos Santos e Lucas Lamberti pelo incentivo e colaboração nos trabalhos desenvolvidos;

Aos bolsistas Pedro Orlandi Junior e Daniel Teixeira e aos demais funcionários do Laboratório de Materiais e Construção Civil da Universidade Federal de Santa Maria, pela imensa colaboração no desenvolvimento desse estudo;

Aos colegas de mestrado, Roger Mazza, Fabricio Zamberlam e Douglas Nunes, pelas experiências transmitidas;

Aos amigos Prof^a Bianca Pereira Moreira e Prof^o. André Tavares da Cunha Guimarães, da Universidade Federal de Rio Grande, pelo incentivo e por acreditarem no meu potencial ainda na iniciação científica;

Aos professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental pela atenção prestada;

A minha família, familiares, e amigos que me acompanharam, apoiaram para que pudesse me dedicar na realização deste projeto;

E a todas as pessoas que contribuíram com seu tempo, disposição, sabedoria, habilidade e motivação;

A todos meu sincero muito obrigado.

E Ele muda os tempos e as estações; Ele remove os reis e estabelece os reis; Ele dá sabedoria aos sábios e conhecimento aos entendidos. (Daniel 2: 21)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DA CARBONATAÇÃO NATURAL DE CONCRETOS COM POZOLANAS: MONITORAMENTO EM LONGO PRAZO E ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

AUTOR: MAISSON TASCA
ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO CECHELLA ISAIA
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 31 de Agosto de 2012

A penetração de anidrido carbônico (CO_2) ambiental por difusão no concreto ocasiona a carbonatação, sendo considerada uma das patologias mais importantes das estruturas. Acontece naturalmente nas estruturas de concreto, a partir da superfície e ocasiona reações de neutralização dos álcalis, despessivando a armadura e a possibilidade de sua corrosão. Neste estudo apresenta-se a investigação de concretos com 14 anos de idade, compostas de misturas binárias e ternárias de pozolanas sendo sílica ativa(10%), cinza volante(25%), cinza de casca de arroz(25%), cinza volante e sílica ativa (15+10)% e cinza volante com cinza de casca de arroz (10+15)%. As profundidades de carbonatação natural foram medidas em corpos de prova cilíndricos, com leituras a 0,5, 1, 2, 4 e 14 anos, expostos em ambiente interno de laboratório, em condições normais de temperatura e concentração de CO_2 . Calculou-se os coeficientes de carbonatação natural nas 5 idades citadas, em igualdade de relação a/ag (0,35, 0,45 e 0,55) e de resistência à compressão axial de 50 e 60 MPa, e comparou-se com os resultados de curto prazo (acelerado). Realizou-se análise da microestrutura por meio do teor de hidróxido remanescente, dos compostos hidratados por difração de raios-X, porosidade por porosimetria por intrusão de mercúrio e análise visual por microscopia eletrônica de varredura com EDS. O concreto de referência apresentou menor coeficiente de carbonatação nas três relações a/ag estudadas. Entre as misturas com pozolanas a sílica ativa (10%) apresentou menor carbonatação para a/ag 0,35 e 0,45. Para a/ag 0,55 o melhor desempenho aconteceu para a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz. As relações entre os ensaios acelerado e naturais mostraram decréscimo dos coeficientes de carbonatação natural em relação aos acelerados, numa relação que variou, em média, entre 1,0 e 2,0 para as mistura pozolânicas. Em igualdade de resistência à compressão de 50 e 60 MPa a carbonatação dependeu do tipo e do teor de pozolana, sendo influenciada pelas propriedades químicas e físicas de cada uma em particular. Os resultados dos ensaios da microestrutura confirmaram o decréscimo do CH nas camadas carbonatadas e acréscimo de CaCO_3 e a despolimerização dos silicatos e silicoaluminatos de cálcio hidratados. Segundo a NBR 15575-2 observou-se que é possível obter-se concretos com até 25% de pozolanas, com desempenho à vida útil de projeto, frente a carbonatação, de 60 anos.

Palavras-chave: Carbonatação natural em longo prazo, carbonatação acelerada, pozolanas, microestrutura, vida útil de projeto.

ABSTRACT

Dissertation of Master's Degree
Graduate Program in Civil and Environmental Engineering
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

STUDY OF NATURAL CARBONATION OF CONCRETES WITH POZZOLANS: LONG-TERM MONITORING AND ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE

AUTHOR: MAISSON TASCA
ADVISOR: GERALDO CECHELLA ISAIA
Date and Place of the defense: Santa Maria, August 31, 2012

The carbonation in concrete is caused by the penetration of environmental carbonic anhydride (CO_2) in concrete by diffusion, being considered one of more important structures pathologies. It occurs naturally in concrete structures, from the surface and causes the alkalis neutralization reactions, depassivating the rebars and its corrosion possibility. In this study the concrete investigation with 14 years old composed by binary and ternary mixtures of pozzolans as silica fume (10%), fly ash (25%), rice husk ash (25%), fly ash and silica fume (15+10)% and fly ash with rice husk ash (10+15)%. The natural carbonation depths were measured in cylindrical specimens with 0,5, 1, 2, 4 and 14 years readings, exposed in lab internal environment, in normal conditions of temperature and CO_2 concentrations. Natural carbonation coefficients in the five cited ages were calculated, in equality of water/binder (w/b) relationship (0.35, 0.45 and 0.55), and 50 and 60 MPa axial compressive strength, and the results were compared with the short term tests (accelerated). Microstructure analysis by means of remained calcium hydroxide, hydrated compounds by DRX, porosity by Hg intrusion porosimetry and visual analysis by MEV and EDS were accomplished. Among the pozzolans mixtures the silica fume (10%) presented lower carbonation for w/b 0.35 and 0.45. For w/b 0.55 the better performance occurred to the fly ash and rice husk ash ternary mixture. The relationships between accelerated and natural carbonation coefficients showed decrease of the natural coefficients related to the accelerated ones, in a relation that varied between 1,0 and 2,0 (mean) for the pozzolanic mixtures. In 50 and 60 MPa compressive strength equality, the carbonation depended of the pozzolan type and content, being influenced by the chemical and physical properties of each one in particular. The microstructure tests results confirmed the CH decrease in the carbonated layer and the CaCO_3 increase, and the hydrated silicates and silicoaluminates depolymerization. According NBR 15575-5 was observed that it is possible to obtain concretes with until 25% of pozzolans with performance of the project useful life, in front of carbonation, of 60 years.

Keywords: long-term natural carbonation, accelerated carbonation, pozzolans, microstructure, project useful life.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades químicas e físicas do cimento.....	76
Tabela 3.2 - Distribuição granulométrica do cimento.....	76
Tabela 3.3 – Composição química das Pozolanas.....	78
Tabela 3.4 – Composição granulométrica das pozolanas.....	79
Tabela 3.5 - Ensaio de caracterização física das pozolnas.....	80
Tabela 3.6 – Atividade pozolânica com o cimento.....	80
Tabela 3.7 – Propriedade dos agregados.....	82
Tabela 3.8 - Proporcionamento das adições pozolanas.....	85
Tabela 4.1 – Profundidade de carbonatação a 14 anos de idade.....	96
Tabela 4.2 – Determinação dos Coeficientes de carbonatação a 14 anos de idade.....	99
Tabela 4.3 - Coeficientes de carbonatação a 2 e até 14 anos de idade.....	104
Tabela 4.4 – Resistências à compressão axial a 28 dias (MPa) (VAGHETTI, 1999) e coeficientes de carbonatação a 14 anos de idade (mm.ano-0,5).....	107
Tabela 4.5 - Resistências a compressão axial a 28 dias (MPa) (VAGHETTI, 1999) e os coeficientes de carbonatação a 14 anos de idade (mm.ano-0,5).....	108
Tabela 4.6 – Profundidade carbonatada potencial aos 40 e 60 anos.....	110
Tabela 4.7 - Carbonatação acelerada versus natural para 60 MPa.....	111
Tabela 4.8 - Teor de hidróxido de cálcio remanescente (%).....	115
Tabela 4.9 - Teor de Hidróxido de Cálcio x Consumo de cimento para camada Cl.....	119
Tabela 4.10 - Correlação entre CH e Kc para 60 MPa.....	122
Tabela 4.11 - Intensidades dos picos dos compostos analisados (counts)	132

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Concentração de gás carbônico na atmosfera.....	24
Figura 2.1 - Esquemática do fenômeno de carbonatação.....	32
Figura 2.2 - Avanço de carbonatação nos intervalos de tempo t1 e t2 até a despassivação e corrosão da armadura.....	33
Figura 2.3 - Mecanismos envolvidos nos fenômenos de transporte de fluidos no concreto.....	37
Figura 2.4 - Gráfico da evolução da emissão de CO ₂ na atmosfera.....	43
Figura 2.5 - Representação esquemática da difusão do CO ₂	46
Figura 2.6 - Regressão linear entre profundidade de carbonatação, tempo de exposição e teor de CO ₂ , segundo vários autores.....	52
Figura 2.7 - Comparação entre os resultados de profundidade de carbonatação encontrados em ensaios de curta duração e de longa duração para diferentes tipos de concreto.....	54
Figura 2.8 - Corpo de prova após aspersão da solução de fenolftaleína.	56
Figura 2.9 - Gradiente de pH na frente de carbonatação x ensaio colorimétrico.....	57
Figura 2.10 - Dimensões gerais dos componentes da microestrutura do concreto.	70
Figura 2.11 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura acompanhada de um EDS do C-S-H.....	70
Figura 2.12 - Gráfico resultante do ensaio de difração de raio X de um concreto de referência cimento CII.....	71
Figura 2.13 - Gráfico resultante do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio de diferentes traços de concreto.....	72
Figura 3.1 -Difratograma de Raio-X do cimento CPV - ARI.....	77
Figura 3.2 - Distribuição granulométrica do cimento e das pozolanas.....	79
Figura 3.3 - Difratograma de Raio-X das pozolanas.....	81
Figura 3.4 - Composição granulométrica dos agregados.....	82
Figura 3.5 - Acondicionamento dos corpos de prova com 14 anos de idade.....	84
Figura 3.6 - Corpo de prova com a aspersão de fenolftaleína.....	86
Figura 3.7 - Gráfico para o cálculo do coeficiente de carbonatação (K).....	88
Figura 3.8 - Esquemática das camadas que serão analisadas no ensaio macroestrutural.....	89

Figura 3.9 – (A) Furadeira utilizada na extração do pó. (B) Pó extraído para ensaio do teor de hidróxido de cálcio.....	90
Figura 3.10 – Amostra na forma de pó acondicionada em recipiente.....	90
Figura 3.11 – (A) Serra utilizada para corte da fatia do CP. (B) Fatia do CP para extração das amostras.....	92
Figura 3.12 - Amostra de concreto na forma de fragmentos.....	92
Figura 3.13 – Equipamento utilizado no ensaio de difração de Raios-X....	93
Figura 3.14 - Microscópio eletrônico de varredura utilizado na realização dos ensaios.....	94
Figura 4.1 – Gráfico da profundidade carbonatada a 14 anos de idade.....	96
Figura 4.2 – Coeficientes de carbonatação a 14 anos.....	100
Figura 4.3 – Coeficientes de carbonatação para os concretos de referência e sílica ativa.....	102
Figura 4.4 – Coeficientes de carbonatação para os concreto com cinza volante e cinza de casca de arroz.....	102
Figura 4.5 – Coeficientes de carbonatação para os concretos com cinza volante e cinza de casca de arroz.....	102
Figura 4.6 – Comparação dos coeficientes de carbonatação aos 2 e 14 anos para a/agl 0,35.....	105
Figura 4.7 – Comparação dos coeficientes de carbonatação aos 2 e 14 anos para a/agl 0,45.....	105
Figura 4.8 – Comparação dos coeficientes de carbonatação aos 2 e 14 anos para a/agl 0,55.....	105
Figura 4.9 – Relação entre os ensaios de carbonatação acelerada e natural a 14 anos de idade.....	112
Figura 4.10 – Oscilação encontrada entre os ensaios de carbonatação acelerada e natural a 14 anos de idade em relação à unidade.....	112
Figura 4.11 – Teor de hidróxido de cálcio nas camadas.....	116
Figura 4.12 – Teor de hidróxido de cálcio nas camadas CS, CI e CN para as três relações a/agl estudadas.....	120
Figura 4.13 – Teor de hidróxido de cálcio X Consumo de cimento.....	120
Figura 4.14 – Teor de hidróxido de cálcio X coeficientes de carbonatação natural a 14 anos.....	121
Figura 4.15 – Hidróxido de cálcio X Kc natural para 60 MPa.....	123
Figura 4.16 – Difratoograma para mistura de referência com relação a/ag 0,55.....	125
Figura 4.17 – Difratoograma para mistura de sílica ativa.....	126

Figura 4.18 – Difratoograma para mistura de cinza volante.....	127
Figura 4.19 – Difratoograma para mistura de cinza de casca de arroz.....	128
Figura 4.20 – Difratoograma para mistura de cinza volante e sílica ativa....	129
Figura 4.21 – Difratoograma para mistura de cinza volante e cinza de casca de arroz.....	130
Figura 4.22 – intensidade do Pico primário de CH na camada CS.....	133
Figura 4.23 – intensidade do Pico primário de CH na camada CN.....	135
Figura 4.24 – Intensidade do pico primário de CaCO ₃ na camada CS.....	135
Figura 4.25 – Intensidade do pico primário de CaCO ₃ na camada CN.....	135
Figura 4.26 – Intensidade do pico primário de CSH na camada CS.....	136
Figura 4.27 – Intensidade do pico primário de CSH na camada CN.....	137
Figura 4.28 – Difratoograma Intensidade do pico de etringita na camada CN.....	137
Figura 4.29 – Intensidade do pico de etringita na camada CN.....	138
Figura 4.30 – Volume total intrudido para relação a/ag 0,35.....	140
Figura 4.31 – Volume total intrudido para relação a/ag 0,45.....	140
Figura 4.32 – Volume total intrudido para relação a/ag 0,45.....	140
Figura 4.33 – Distribuição no tamanho dos poros para a/ag 0,35.....	142
Figura 4.34 – Distribuição no tamanho dos poros para a/ag 0,45.....	143
Figura 4.35 – Distribuição no tamanho dos poros para a/ag 0,55.....	143
Figura 4.36 - Método de determinação do diâmetro crítico para as amostra com cinza volante e a/ag=0,45.....	144
Figura 4.37 – Diâmetro crítico dos poros para a/ag 0,35.....	145
Figura 4.38 – Diâmetro crítico dos poros para a/ag 0,45.....	145
Figura 4.39 – Diâmetro crítico dos poros para a/ag 0,55.....	145
Figura 4.40 – Micrografia de um poro do concreto de referência, presença de hidróxido de cálcio nas figuras. (ampliação 600x e 6500x)....	147
Figura 4.41 – Espectro para o ponto 1 indicado na imagem, presença de hidróxido de cálcio em carbonatação nas figuras.....	148
Figura 4.42 – Micrografia do concreto de referência juntamente comm o espectro para o ponto 1 indicado na imagem, com CASH carbonatado (ampliação 6000x).....	148
Figura 4.43 – Micrografia do concreto de sílica ativa, identificação do cristal de CH . (ampliação 1000x e 4500x).....	149

Figura 4.44 – Espectro do hidróxido de cálcio presente na mistura de sílica ativa.....	149
Figura 4.45 – Micrografias do concreto de cinza volante evidenciando a presença de CaCO_3 enclausurado no poro do concreto. (Ampliação 2000x e 7300x).....	150
Figura 4.46 – Espectro de CaCO_3 na mistura de cinza volante com a/ag 0,55.....	150
Figura 4.47 – Micrografias do concreto com cinza de casca de arroz evidenciando a carbonatação do CSH (Ampliação 2000x e 7300).....	151
Figura 4.48 – Espectro de CASH carbonatado na mistura de cinza de casca de arroz com a/ag 0,55.....	152
Figura 4.49 – Micrografias do concreto com cinza volante e sílica ativa juntamente com o EDS evidenciando a carbonatação do CSH (Ampliação 2000x).....	152
Figura 4.50 – Micrografias do concreto com cinza volante e cinza de casca de arroz juntamente com o EDS evidenciando a carbonatação do CSH. (Ampliação 1000x).....	153

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Teor de CO ₂ em alguns ambientes de acordo com a literatura.....	45
Quadro 2.2 – Levantamento bibliográfico de 10 pesquisas sobre a influência do teor de CO ₂ na carbonatação acelerada.....	52
Quadro 3.1 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto.....	85

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1.....	34
Equação 2.2.....	35
Equação 2.3.....	35
Equação 2.4.....	35
Equação 2.5.....	35
Equação 2.6.....	36
Equação 2.7.....	36
Equação 2.8.....	36
Equação 2.9.....	36
Equação 2.10.....	36
Equação 2.11.....	58
Equação 2.12.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

a/ag	- Relação água aglomerante em massa
a/mc	- Relação água materiais cimentícios em massa
Al₂O₃	- Óxido de alumínio
CAD	- Concreto de alto desempenho
ASTM	- American Standart for Testing Materials
CCA	- Cinza de Casca de Arroz
C₃S	- Silicato tricálcio
CaCO₃	- Carbonato de cálcio
CaO	- Óxido de cálcio
Ca(OH)₂	- Hidróxido de cálcio
CaSO₄	- Sulfato de cálcio
CCA	- Cinza de casca de arroz
CI	- Camada intermediária
CH	- Hidróxido de cálcio
CL-	- Ions de cloreto
Cm	- Centímetros
CN	- Camada não carbonatada
CO₂	- Anidrido carbônico ou dióxido de carbono
CP	- Cimento Portland
CS	- Camada superficial
C-S-H	- Silicato de cálcio hidratado
CV	- Cinza Volante
Fe₂O₃	- Óxido de ferro
G	- Grama
g/cm³	- Grama por centímetro cúbico, medida de massa específica
g/m²	- Gramas por metro quadrado, medida de absorção capilar
GEPECON	- Grupo de Estudos e Pesquisa em Concreto
IRGA	- Instituto Rio-Grandense de Arroz
IPPC	- International Plant Protection Convention
H₂O	- Molécula da água
H₂S	- Gás sulfídrico
K+	- Íons potássio
Kc	- Coeficiente de carbonatação
Kg	- Quilograma
Kg/dm³	- Quilograma por decímetro cúbico, medida de massa específica
Kg/m³	- Quilograma por metro cúbico, medida de massa específica
KOH	- Hidróxido de potássio
KO₂	- Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio
L.M.C.C	- Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Santa Maria
m³	- Metro cúbico
MgO	- Óxido de magnésio
Mg(OH)₂	- Hidróxido de magnésio
Mm	- Milímetro
mm/sem^{0.5}	- Milímetros por raiz de semana, medida de coeficiente de carbonatação

MPa	- Mega Pascal
Na+	- Íon sódio
NaOH	- Hidróxido de sódio
NBR	- Norma Brasileira
NM	- Norma do Mercosul
Nm	- Nanômetros
O₂	- Oxigênio
OH-	- Íon Hidroxila
pH	- Potencial hidrogeniônico
r²	- Coeficiente de correlação estatística
REF	- Mistura de referência
RILEM	- Réunion Internationale des Laboratoires d' Essais et des Echerces sur lês Matériau et les Constructions
SA, MS	- Sílica ativa, micro sílica
Sem	- Semanas
SiO₂	- Dióxido de silício
UFSM	- Universidade Federal de Santa Maria
U.R.	- Umidade relativa do ar em %

LISTA DE ANEXOS

Anexo - Curvas Do Volume De Intrusão De Mercúrio.....	173
--	------------

SUMÁRIO

CAPITULO I.....	23
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1 Justificativa.....	27
1.2 Objetivos.....	28
1.2.1 Objetivos geral.....	28
1.2.2 Objetivos específicos.....	29
1.3 Estrutura da Dissertação.....	29
CAPITULO II.....	31
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 Carbonatação do Concreto com Pozolanas.....	31
2.1.1 Fenômeno da carbonatação em concretos.....	31
2.1.2 Mecanismos de transporte do CO ₂ para o interior do concreto.....	36
2.1.3 Fatores que influenciam a profundidade e a velocidade da carbonatação.....	38
2.1.3.1 Fatores relacionados às características dos materiais	39
2.1.3.2 Fatores relacionados às condições ambientais.....	43
2.1.4 Métodos de medida da carbonatação.....	48
2.1.4.1 Carbonatação Natural.....	49
2.1.4.2 Carbonatação Acelerada.....	50
2.1.4.3 Relação entre o ensaio acelerado e o natural	53
2.1.5 Métodos de medida de profundidade de carbonatação.....	55
2.1.6 Determinação dos coeficientes de carbonatação.....	58
2.2 Adições Minerai s: Pozolanas.....	59
2.2.1 Ações químicas das adições minerai s.....	61
2.2.2 Ações físicas das adições minerai s.....	62
2.2.3 As pozolanas e a carbonatação dos concretos.....	63
2.2.4 Características das pozolanas.....	64
2.2.4.1 Cinza volante.....	64

2.2.4.2 Cinza de casca de arroz (CCA).....	66
2.2.4.3 Sílica ativa.....	68
2.3 Técnicas de avaliação da microestrutura de Concretos.....	69
CAPITULO III.....	74
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	74
3.1 Metodologia Empregada.....	74
3.2 Propriedades dos Materiais Utilizados.....	75
3.2.1 Cimento.....	75
3.2.2 Pozolanas.....	77
3.2.3 Agregado miúdo.....	81
3.2.4 Agregado graúdo.....	82
3.2.5 Aditivo.....	83
3.3 Moldagens e Dosagem dos Concretos.....	83
3.4 Ensaios de Carbonatação Natural.....	86
3.4.1 Profundidade Carbonatada.....	86
3.4.2 Coeficientes de carbonatação.....	87
3.5 Ensaios de Investigação da Microestrutura.....	88
3.5.1 Ensaio de teor de hidróxido de cálcio remanescente.....	89
3.5.2 Posrosimetria por Intrusão de mercúrio.....	91
3.5.3 Ensaio de difração de Raio-X - (DRX).....	93
3.5.4 Microscopia eletrônica de Varredura.....	93
CAPITULO IV	95
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	95
4.1 Profundidade Carbonatada a 14 Anos.....	95
4.1.1 Determinação da profundidade carbonatada.....	95
4.2 Coeficientes de carbonatação até 14 anos de idade.....	98
4.2.1 Cálculo dos coeficientes de carbonatação natural até 14 anos de idade.....	98
4.2.2 Evolução dos coeficientes de carbonatação com o tempo.....	104
4.2.3 Coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência para 14 anos.....	106

4.2.4	Previsão da profundidade carbonatada.....	109
4.3	Carbonatação Natural X Carbonatação Acelerada.....	111
4.4	Teor de Hidróxido de Cálcio Remanescente.....	115
4.4.1	Verificação do teor de hidróxido de cálcio.....	115
4.4.2	Teor de hidróxido de cálcio X consumo de cimento.....	119
4.4.3	Teor de Hidróxido de cálcio X coeficientes de carbonatação natural a 14 anos.....	121
4.4.4	Teor de hidróxido de cálcio x coeficiente de carbonatação para $f_c = 60$ MPa.....	122
4.5	Difração de Raio-X (DRX).....	124
4.5.1	Análise dos Difrátogramas.....	124
4.5.2	Análise quantitativa.....	132
4.6	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	139
4.6.1	Volume total intrudido por camada.....	139
4.6.2	Distribuição do tamanho dos poros.....	142
4.6.3	Diâmetro crítico dos poros.....	144
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	147
CAPÍTULO V.....		154
5.	CONCLUSÕES.....	154
5.1	Profundidade carbonatada e coeficientes de carbonatação a 14 anos.....	154
5.2	Evolução dos coeficientes de carbonatação em igualdade de relação a/ag	155
5.3	Coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência à compressão de 50 e 60 Mpa.....	156
5.4	Carbonatação Natural X Carbonatação Acelerada em igualdade de resistência de 60 MPa.....	157
5.5	Investigação da Microestrutura.....	158
5.5.1	Teor de hidróxido de cálcio.....	158
5.5.2	Difração de raios-X.....	159
5.5.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	160
5.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	161
5.6	Conclusão Geral.....	161

5.7 Propostas para trabalhos futuros.....	163
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	164
7. ANEXOS.....	173

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O concreto é o material mais difundido no setor da construção civil, devido às suas características benéficas na execução de obras. Dentre essas, destaca-se a durabilidade, uma vez que é responsável pela elevada vida útil das estruturas de concreto. A durabilidade do concreto está relacionada a diversos fatores: desde a composição da microestrutura até as condições ambientais de exposição. A matriz cimentícia e o aço presentes nas estruturas de concreto armado ou protendido sofrem com as ações físicas e químicas provocadas pelo meio ambiente, podendo desencadear, entre outras patologias: o processo de corrosão induzida nas armaduras, ocasionado, principalmente, pela penetração de cloretos e, conforme se trata em especial neste trabalho, também pela penetração do anidrido carbônico (CO_2).

O gás carbônico se origina da queima de combustíveis fósseis, sobretudo, por causa dos setores de transporte e industrial. Na construção civil, a indústria cimenteira se destaca pela elevada emissão do gás em sua produção. O gás CO_2 é um dos grandes agentes de degradação das estruturas de concreto, sendo prejudicial à construção civil. Esse problema tem se agravado pelo aumento do teor de CO_2 na atmosfera, que vem crescendo em escala exponencial, conforme mostra a Figura 1.1. A maior parte dos estudos atuais mostra que, se os esforços para se conter as emissões não forem ampliados, até o final do século XXI, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera é prevista para atingir 760 ppm (o dobro da atual). Já outras estimativas mais alarmantes revelam que, na metade do século XXI, a concentração será de 500 ppm (UNEP, 2012).

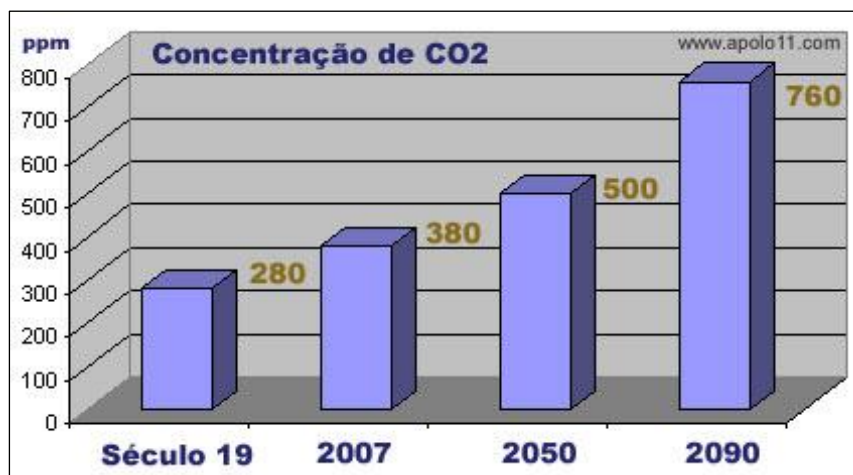


Figura 1.1: Concentração de gás carbônico na atmosfera.

(<http://www.apolo11.com/relogiocarbonico.php>)

A tendência mundial de ampliação das emissões de CO₂ na atmosfera traz consequências diretas às estruturas de concreto construídas em ambiente urbano, pois a profundidade carbonatada aumenta com a elevação da concentração desse gás no ambiente (PARROT, 1987; NEVILLE, 1997). Esse aumento tem motivado muitos pesquisadores a estudarem os efeitos do CO₂ nas estruturas de concreto para buscar uma melhor compreensão do fenômeno da carbonatação e, assim, prevenir a ocorrência de patologias.

Salienta-se que, atualmente, além dos requisitos de durabilidade e desempenho, as estruturas de concreto também devem seguir os princípios de sustentabilidade do planeta. Este é um dos temas de grande destaque na sociedade, porque se relaciona diretamente com a qualidade de vida e a sobrevivência da humanidade. Desse modo, John & Agopyan (2011) afirmam:

A grande questão relacionada com a manutenção da sustentabilidade de todas as atividades desenvolvidas no planeta Terra é o impacto que essas ações geram nos níveis técnico-econômico, ambiental e social, que afetam a vida das pessoas em geral e os próprios empreendimentos. Entretanto, o impacto de maior intensidade recai sobre o próprio meio ambiente devido as mudanças climáticas, poluição aérea e terrestre, destruição de biomas e da camada de ozônio, entre outras.

De acordo com o Portal Odm-Fiep (2012), globalmente, o setor cimenteiro responde por cerca de 5% das emissões de CO₂ na atmosfera. Sua participação no segmento industrial também é bastante expressiva, chegando a 18%. No Brasil, conforme os dados do segundo Inventário de gases de efeito estufa, o ramo representa 2% de todo o carbono emitido pelo país. Entre 1990 e 2005, o aumento das emissões do setor foi de 30%. Em virtude disso, surgiu a necessidade do desenvolvimento tecnológico da construção civil por intermédio de técnicas adequadas e sustentáveis.

Há mais de sessenta anos se encontram relatos de pesquisas nacionais e internacionais sobre a influência da penetração de CO₂ nas estruturas de concreto. De modo geral, a carbonatação é definida como um processo físico-químico que progride lentamente no interior das estruturas de concreto através da entrada do CO₂. A penetração é regulada pelos mecanismos de transporte e pela difusão de gases, através dos poros e fissuras. O gás carbônico e outros gases ácidos presentes no interior do concreto reagem com os produtos liberados das reações de hidratação do cimento (principalmente, com o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ que se encontra nos poros na presença de umidade (H₂O) precipitando-se como carbonato de cálcio CaCO₃. (SCHRÖDER; SMOLCZYK, 1969; PARROT, 1987; PAPADAKIS; VAYENAS E FARDIS, 1991; HELENE 1993) A reação de egresso do CO₂ consome o hidróxido de cálcio livre que vai sendo dissolvido à medida que a frente de carbonatação avança. No entanto, sabe-se que também são carbonatáveis o hidróxido de potássio KOH, o hidróxido de sódio NaOH e os silicatos alcalinos: o silicato de cálcio hidratado C-S-H, o silicato tricálcio C₃S e o silicato dicálcio C₂S não hidratados. (PAPADAKIS; VAYENAS E FARDIS, 1991).

O progresso do fenômeno de carbonatação no concreto depende do hidróxido de cálcio que é liberado nas reações de hidratação do cimento e da estrutura de poros do concreto, uma vez que esta é responsável pelos mecanismos de transporte de agentes do meio externo para o interno do concreto. A estrutura dos poros e a configuração das fissuras associada com a umidade presente nos vazios são fatores determinantes para o ingresso do CO₂ no interior da matriz cimentícia. Assim, as propriedades do concreto e as condições ambientais preponderam sobre a velocidade do fenômeno. Dentre as propriedades dos materiais, citam-se, em especial, o tipo, a quantidade de cimento e o uso de adições, estando esses fatores

atrelados à reserva de hidróxido de cálcio nos poros do concreto. (PARROT, 1987; BAKKER, 1988; HELENE, 1993; NEVILLE, 1997; ISAIA, 1999)

O estudo do comportamento de concretos frente à penetração do CO₂ pode ser realizado pela medida da sua profundidade em ensaio, em verdadeira grandeza, cujo nome é ensaio natural. E também por meio de simulações de ambientes condicionados, denominado ensaio acelerado. A carbonatação natural é resultado de uma reação de neutralização lenta, que pode levar 20 anos ou mais para atingir a profundidade máxima e que, normalmente, é realizada em concretos expostos a ambientes internos abrigados, de modo a simular as situações de estruturas reais. Esta simulação é a condição que resulta em velocidade máxima de egresso do CO₂ para o interior do concreto a um intervalo de umidade relativa interna entre 50% e 70% (ISAIA, 1999). Dessa forma, já que o fenômeno progride lentamente, a análise em verdadeira grandeza, ou seja, natural, ainda é pouco estudada na literatura da área, porque os ensaios demandam um tempo maior de análise, a fim de que se obtenham resultados a longo prazo.

A utilização de adições minerais e pozolanas no concreto, tendo em vista a melhoria da sua durabilidade, é uma tendência mundial entre os pesquisadores. Com o intento de atender os requisitos mundiais de sustentabilidade, essas adições são oriundas de subprodutos da produção agrícola ou industrial, como a cinza de casca de arroz, cinza volante, sílica ativa e metacaulim, entre outros, oferecendo um destino sustentável de aproveitamento desses resíduos.

A partir do uso de adições minerais, há um refinamento dos poros com uma microestrutura mais densa, mais compacta (METHA; MONTEIRO, 1994). Apesar disso, ainda não existe consenso nas pesquisas se as adições minerais trazem benefícios frente aos estudos de carbonatação (ISAIA; GASTALDINI, 2004). Isso ocorre devido ao consumo de hidróxido de cálcio proporcionado pelas adições. Ou seja, há uma redução de CH remanescente e de outros álcalis, o que faz com que a profundidade da carbonatação aumente ao longo do tempo de exposição do concreto ao CO₂ em relação aos concretos sem adições minerais.

O monitoramento periódico permite que a evolução do ingresso de CO₂ seja avaliada através de resultados de curto, médio e longo prazo. No primeiro projeto de pesquisa do GEPECON, em 1997, foram moldados concretos com teores normais (até 25% em substituição ao cimento) e elevados (até 50%) de cinza volante, cinza

de casca de arroz e sílica ativa, em misturas binárias e ternárias, para estudo da carbonatação natural e acelerada (VAGHETTI, 1999).

Os corpos de prova com as diversas famílias de teores normais de adição (até 25%) são objetos desta dissertação. Os que continham teores altos apresentaram profundidades de carbonatação em toda a seção transversal, impedindo as leituras das camadas carbonatadas. Foram realizadas leituras das profundidades de carbonatação natural aos 6 meses e aos 1, 2 e 4 anos de idade. Assim, produziram-se resultados de curto e médio prazo de análise, dando continuidade ao estudo, atualmente foram analisadas leituras aos 14 anos de idade, consideradas em longo prazo (ISAIA et al, 2001).

Após 14 anos, foi realizado um estudo quantitativo e qualitativo desses corpos de prova frente à carbonatação natural. Para isso, foi realizada a verificação das profundidades carbonatadas, e determinaram-se os coeficientes de evolução do fenômeno com os dados obtidos até os 14 anos de idade. Em um segundo momento, fez-se uma análise da microestrutura dos concretos com pozolanas, para verificar a ação que o CO_2 exerce sobre os compostos hidratados e sobre a distribuição dos poros.

Com base no exposto, o presente trabalho busca apresentar um maior entendimento da influência que CO_2 exerce em concretos com pozolanas, contribuindo para uma visão mais abrangente do uso de adições, quando se trata de carbonatação em longo prazo.

1.1 Justificativa

O aumento progressivo da emissão e da concentração de gás carbônico na atmosfera, nas últimas décadas, tem motivado o desenvolvimento de diversas pesquisas na área de durabilidade dos materiais cimentícios, as quais enfatizam a relação entre durabilidade das estruturas de concreto e sustentabilidade ambiental. Apesar disso, a respeito da carbonatação natural, ainda são poucos os relatos de pesquisas que analisam o concreto exposto às condições ambientais em longo prazo. Este fenômeno ocorre lentamente e pode causar problemas patológicos em estruturas de concreto armado quando há a despassivação das armaduras,

deixando-as suscetíveis à corrosão e, conseqüentemente, diminuindo a vida útil dos elementos estruturais. Assim, ressalta-se a importância deste trabalho, uma vez que se encontram, na literatura da área, apenas estudos sobre a problemática a curto e médio prazo, não ultrapassando os 10 anos de monitoramento.

Outra justificativa para o trabalho proposto é a utilização de adições pozolanânicas no concreto. Este uso se destaca por contribuir para dois requisitos básicos citados pelos pesquisadores na atualidade: aumentar a durabilidade das estruturas e desenvolver materiais sustentáveis. Além disso, ainda se deve considerar que essas adições, geralmente, são subprodutos agro-industriais, os quais, na maior parte das vezes, seriam lançados ao meio ambiente sem nenhum tratamento.

As adições minerais provocam alterações na microestrutura da pasta cimentícia, como o refinamento dos poros e dos grãos, modificando algumas propriedades da camada de revestimento carbonatada. Para isso, é importante o conhecimento da microestrutura dos concretos com adições minerais, bem como as modificações impostas pelos agentes agressivos à matriz cimentícia, para que se possa compreender melhor as alterações provocadas pelos efeitos do CO₂ nos concretos com essas adições.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Esta dissertação examina o desenvolvimento da carbonatação em ambiente natural (em longo prazo) e a microestrutura de concretos com pozolanas. O estudo se dá a fim de determinar a velocidade de propagação do fenômeno e as alterações significativas na microestrutura das pastas cimentícias; e também para pesquisar a inter-relação entre os ensaios natural e acelerado.

1.2.1 Objetivos Específicos

Para cumprir o objetivo principal, explicitam-se, abaixo, os objetivos específicos da pesquisa.

- Determinar a profundidade carbonatada e o respectivo coeficiente de carbonatação para os traços de concreto moldados com teores de até 25% de adições minerais, após 6 meses e 1, 2, 4 e 14 anos de exposição em ambiente coberto e abrigado de laboratório;
- Analisar a evolução do comportamento desses concretos ao longo dos anos de monitoramento, determinando as misturas de melhor desempenho, em igualdade de relação a/ag e de resistência à compressão axial a 28 dias de idade;
- Estabelecer correlações entre os ensaios de carbonatação natural e acelerada, considerando as análises de curto, médio e longo prazo;
- Analisar a microestrutura dos traços de concretos originais, por meio da realização de ensaios de difração de raios X (DRX), porosimetria por intrusão de mercúrio (MPI), microscopia eletrônica (MEV) e teor de hidróxido de cálcio remanescente via análise química.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está estruturada em cinco capítulos, conforme explicitado a seguir.

No capítulo I (Introdução), além da apresentação dos objetivos e da estrutura deste trabalho, trata-se da carbonatação e dos fatores relacionados ao fenômeno da carbonatação (como o aumento da concentração de CO_2), da necessidade de desenvolvimento de materiais sustentáveis, da degradação das estruturas de concreto e de diversos fatores que influenciam no fenômeno. Por fim, ainda se apresentam os concretos em estudo e os procedimentos a serem realizados.

No capítulo II, há a revisão bibliográfica sobre o fenômeno, abordando os mecanismos de transporte de CO₂ para o interior do concreto. Citam-se os principais fatores que influenciam na velocidade da carbonatação, os métodos de verificação do fenômeno e os ensaios natural e acelerado. Ainda se observam o referencial teórico acerca da utilização de adições pozolanas e uma breve descrição dos ensaios da microestrutura de concretos.

No capítulo III, apresentam-se os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento da pesquisa, desde a moldagem e a confecção dos corpos de prova até os ensaios em verdadeira grandeza, empregados no monitoramento da profundidade carbonatada, e também até os ensaios referentes à análise microestrutural.

No capítulo IV, revelam-se os resultados obtidos na análise experimental em comparação e discussão com aqueles alcançados em igualdade de relação a/a_g e de resistência à compressão axial.

No capítulo V, finalmente, destacam-se as conclusões e as considerações finais da pesquisa, baseadas nos resultados obtidos e nas discussões propostas. Em acréscimo a isso, há sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carbonatação do Concreto com Pozolanas

Neste capítulo, serão apresentados os conceitos básicos sobre o fenômeno de carbonatação, tratando, em especial, do desenvolvimento do fenômeno em escala natural. Além disso, haverá tópicos de carbonatação acelerada, utilização de adições minerais e estudos da microestrutura de concreto, a fim de que se tenha uma melhor compreensão das questões de durabilidade relacionadas ao tema.

2.1.1 Fenômeno da carbonatação em concretos

A carbonatação de concretos tem sido um tema muito difundido nas pesquisas, sendo considerada uma das principais manifestações patológicas das estruturas de concreto armado, em que a durabilidade é afetada. O tema ganha ênfase, em virtude do aumento das emissões de CO_2 na atmosfera que se observa atualmente, trazendo consequências diretas às estruturas construídas em ambientes urbano e industriais, pois a progressão do fenômeno aumenta com a elevação da concentração do gás no ambiente (PARROT, 1987).

A carbonatação em concretos é estudada há mais de seis décadas, sendo definida como um processo físico-químico que progride lentamente no interior das estruturas de concreto pela penetração do CO_2 a partir da superfície externa para a interna. Ela ocorre naturalmente, dependendo apenas da concentração do gás dióxido de carbônico atmosférico e da variação de umidade. O fenômeno também é definido como a reação de neutralização da água do poro saturada de hidróxido de cálcio e dos compostos alcalinos hidratados contidos na matriz do concreto, sob a

ação do anidrido carbônico que, por ciclos de secagem e molhagem, precipitam o carbonato de cálcio (HOUST ; WITTMANN,2002; RILEM, 1988).

Na literatura clássica sobre o fenômeno, Parrot (1987) cita que a carbonatação em concretos envolve uma reação química do gás dióxido de carbono atmosférico com os produtos hidratados do cimento. O autor ainda relata que a principal fonte de dióxido de carbono são as indústrias que utilizam combustíveis fósseis como fonte de energia. Como principal efeito da carbonatação em concretos, há a redução da alcalinidade, o pH do concreto, que originalmente se encontra em valores superiores a 12,5 para valores inferiores a 8,5 após as reações de neutralização (METHA; MONTEIRO, 2008). A Figura 2.1 abaixo apresenta, esquematicamente, o processo de carbonatação.

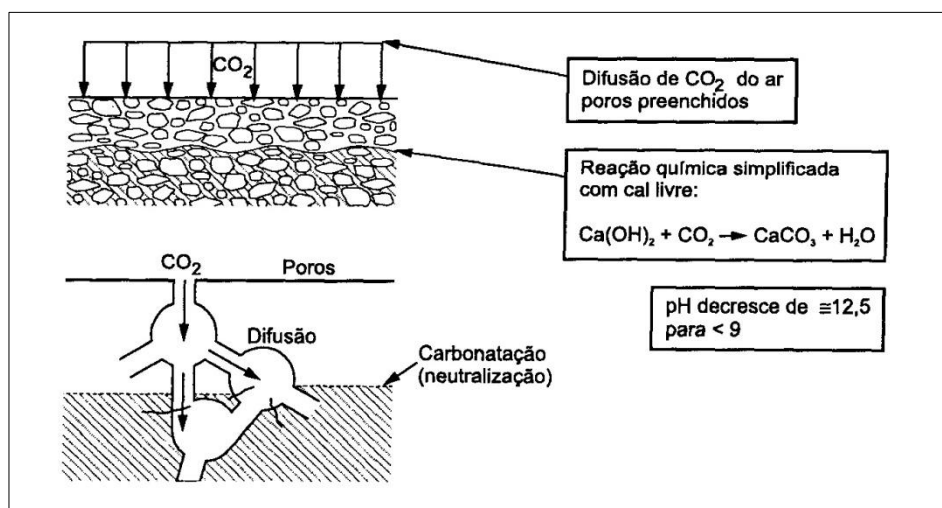


Figura 2.1: Esquemática do fenômeno de carbonatação (BAKKER, 1988 adaptado por CASCUDO, 2005)

A redução no pH altera as condições de estabilidade química da película passivante da armadura pela redução do hidróxido de cálcio na solução de poros. Este, como composto solúvel, reage com os sais alcalinos de potássio e sódio presentes no clínquer, formando compostos solúveis de hidróxido de sódio, potássio e cálcio que, em idades mais avançadas, regulam a alcalinidade da solução de poros (ISAIA, 1999). Sem a presença desses reguladores da alcalinidade, ocorre a

despassivação da armadura, ou seja, a armadura fica desprotegida, tornando-se suscetível à corrosão.

Com a baixa alcalinidade e com a presença de oxigênio associado com umidade, pode se iniciar o processo de corrosão do aço no interior do concreto. Essa corrosão é considerada o principal meio de degradação das estruturas de concreto armado, o que, evidentemente, limita sua vida útil (POSSAN, 2010). Da mesma forma, Cunha e Helene (2001) relatam que as estruturas de concreto armado, quando sujeitas à corrosão da armadura por ação da carbonatação, têm sua vida útil reduzida, uma vez que a corrosão é generalizada, gerando consequências graves na estabilidade global, na segurança e na estética. Já Cascudo (1997) alerta que o avanço da frente de carbonatação deve ser mensurado com relação à espessura do concreto de cobertura da armadura, de forma a evitar alterações da estabilidade química da película passivadora do aço pela ação da carbonatação, porque, após a despassivação da armadura, pode ser iniciado o processo de corrosão.

A Figura 2.2 mostra o avanço da frente de carbonatação até atingir a armadura, despassivando-a e deflagrando o processo de corrosão.

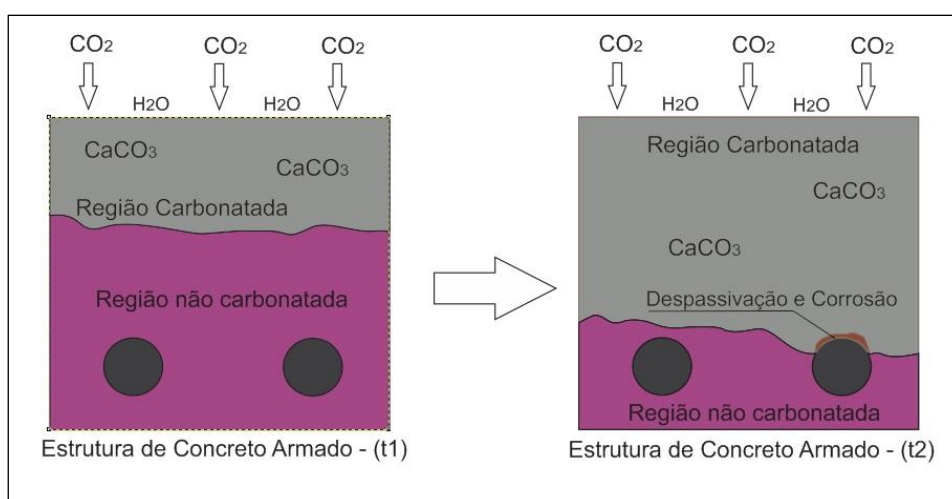


Figura 2.2: Avanço de carbonatação nos intervalos de tempo t1 e t2 até a despassivação e corrosão da armadura.

Com isso, pode-se concluir que o avanço da frente de carbonatação está diretamente atrelado à facilidade que o CO_2 encontra para se difundir através da

camada de cobrimento do concreto em um intervalo de tempo. A penetração de CO_2 é regulada pelos mecanismos de transporte e se dá pela difusão de gases por entre os poros e fissuras. Dessa forma, a estrutura dos poros e a configuração das fissuras com a umidade presente nos vazios são fatores determinantes para o ingresso do CO_2 no interior da matriz cimentícia (PAPADAKIS; VAYENAS E FARDIS, 1991; HOUST e WITTMANN, 2002; ISAIA, 1999).

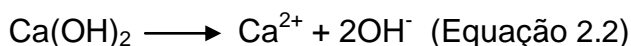
A interação entre os fluidos ambientais e o interior do concreto também dependem do estado de saturação dos poros. Ou seja, se os poros estiverem totalmente secos ou saturados, a difusão dos gases não ocorre pela falta ou excesso de água. Desse modo, analisa-se que, em ambientes sujeitos a exposição de sol e chuvas intensas, a carbonatação é mais lenta ou quase nula (BAKKER, 1988; NEVILE, 1997). Por outro lado, em locais protegidos, onde a umidade se mantém na faixa de 50 a 60%, a velocidade de avanço da carbonatação é mais alta (PARROT, 1987).

Schröder e Smolczyk (1969) descrevem que, sob o ponto de vista químico, ocorre um processo de neutralização da fase líquida intersticial saturada do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e outros compostos hidratados da matriz cimentícia. Assim, o clínquer, ao reagir com a água, forma silicatos (C-S-H), aluminatos (C-A-H), sílicoaluminatos (C-A-S-H) de cálcio hidratado, produtos insolúveis da reação de hidratação do cimento e, ainda, hidróxido de cálcio. Esses produtos, em especial o hidróxido de cálcio, reagem com o gás dióxido de carbono CO_2 , presente no interior do concreto, e precipitam como carbonato de cálcio CaCO_3 na presença de umidade H_2O . A principal reação que caracteriza esse processo de transformação é representada na forma simplificada da Equação 2.1 que segue:

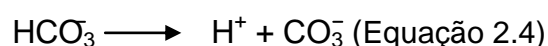
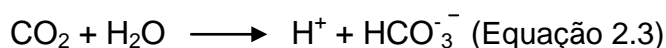


O principal composto carbonatado pelo dióxido de carbono CO_2 é o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esta reação consome o hidróxido de cálcio livre que vai sendo dissolvido, à medida que a frente de carbonatação avança. Papadakis, Vayenas e Fardis (1991) definem, detalhadamente, esse processo físico-químico em três principais etapas, conforme segue.

- 1) O hidróxido de cálcio, formado nas reações de hidratação do cimento, é dissolvido pela água presente na solução dos poros, segundo a Equação 2.2:



- 2) O gás carbônico penetra no concreto por difusão através da fase gasosa do poro da matriz e se dissolve na solução aquosa, conforme as equações 2.3 e 2.4:

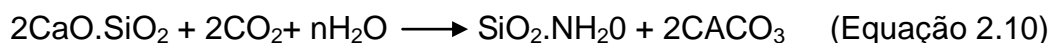
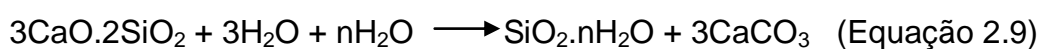
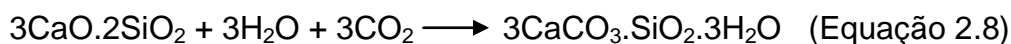
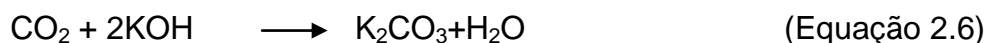


- 3) O gás carbônico dissolvido reage com o Ca(OH)_2 dissolvido, bem como com os outros produtos carbonatáveis da pasta de cimento, conforme a Equação 2.5, formando os carbonatos:



Assim, os produtos oriundos da reação do CO_2 , além dos produtos de hidratação, alteram a estrutura de poros da pasta de cimento, uma vez que os subprodutos do fenômeno de carbonatação ficam depositados nos vazios capilares do concreto.

Em contraste a isso, ainda segundo Papadakis, Vayenas e Fardis (1991), também são carbonatáveis o hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de sódio (NaOH) e os silicatos alcalinos: o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o silicato tricálcio (C_3S) e o silicato dicálcio (C_2S) não hidratados. As equações das reações desses compostos são explicitadas nas Equações 2.6 a 2.10, que seguem.



Os processos físico-químicos citados, que se associam à ação da carbonatação do concreto, são descritos em detalhe na literatura, especialmente, nos trabalhos de Schröder e Smolczyk (1969), Bakker (1988) e Papadakis, Vayenas e Fardis (1991).

Nos próximos tópicos, serão abordados os mecanismos de transporte do dióxido de carbono, o mecanismo da carbonatação e os fatores que influenciam esse processo.

2.1.2 Mecanismos de transporte do CO₂ para o interior do concreto

A penetração de agentes agressivos para o interior do concreto, como o dióxido de carbono e os íons de cloreto, dá-se através da estrutura de poros da matriz cimentícia. Sendo assim, quanto maior a porosidade maior será a facilidade de ingresso desses agentes no interior do concreto. Os avanços referentes à dosagem do concreto, aliados às boas práticas construtivas, em que se inclui a boa cura, são essenciais para produzir uma estrutura de concreto durável, ou seja, a mais compacta possível, impedindo ou retardando o ingresso dos agentes

agressivos. A Figura 2.3, a seguir, resume os fatores e demonstra suas influências durante o processo de transporte de fluidos pelo concreto.

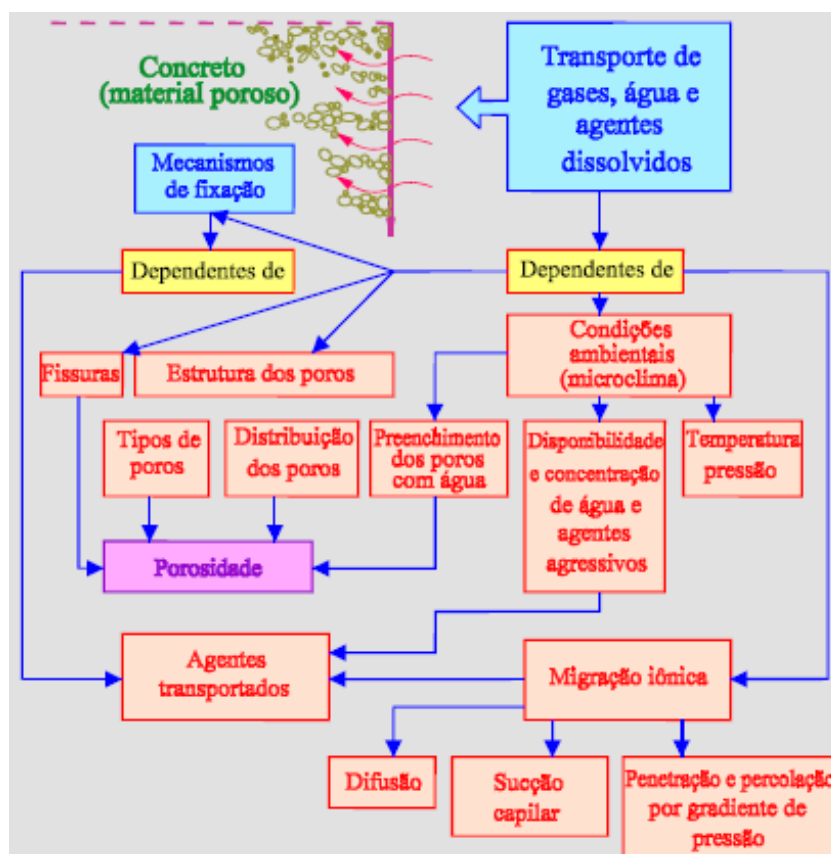


Figura 2.3: Mecanismos envolvidos nos fenômenos de transporte de fluidos no concreto COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON apud Isaia (1995).

Os mecanismos de transporte regulam o ingresso dos agentes agressivos, como: a difusão, a absorção capilar e a permeabilidade. No entanto, o mecanismo da difusão é o mais preponderante no transporte do CO_2 para o interior do concreto.

Conforme Neville (1997), o que determina o mecanismo de transporte dominante no concreto é a configuração dos poros (tipo e distribuição do tamanho dos poros ou microfissuras) e a porcentagem preenchida com água. Além disso, os fatores ambientais, a saber, temperatura, umidade e ventos são condicionantes para o processo. Os fatores ligados à dosagem e à execução, relação água/aglomerante, tipo de cimento, adições, condições de cura, relacionam-se com a dificuldade ou a facilidade dos agentes agressivos penetrarem no concreto.

De acordo com a literatura pesquisada, há um consenso entre os autores (BAKKER, 1988; PAPADAKIS; VAYENAS E FARDIS, 1991; ISAIA, 1999; METHA; MONTEIRO, 2008; SILVA, 2007 e POSSAN, 2010) que o ingresso do CO₂, através do concreto, é uma consequência direta da porosidade do material e se dá pelo mecanismo da difusão.

A difusão dos gases para o interior do concreto, tanto na fase gasosa quanto na fase dissolvida, pode ocorrer por um ou mais mecanismos, sendo os principais: a difusão molecular, a difusão de Knudsen e a difusão superficial. O ingresso do CO₂, na estrutura de poros do concreto, acontece, geralmente, pela difusão superficial. Desse modo, as moléculas de CO₂ adsorvidas são transportadas ao longo das paredes dos poros, através de uma sucessão de reações de adsorção-desorção, sendo insignificantes para poros muito grandes (HOUST; WITTMANN, 2002).

Estes mesmos autores ainda citam que a difusão não é o único mecanismo de transporte que influencia no processo de carbonatação do concreto, já que, em superfícies expostas à chuva, a água contendo CO₂ pode penetrar por capilaridade através do concreto, carbonatando-o. A atuação dos mecanismos de transporte dependem do tipo do agente agressivo (cloreto, CO₂, sulfato, entre outros), das condições de exposição da estrutura (microclima envolvente, temperatura, proteção à chuva), da fissuração da matriz cimentante e da interface agregado-pasta. A qualidade do concreto, a espessura de cobrimento e a cura controlam a permeabilidade e a porosidade da matriz cimentante, que, por sua vez, dificultam ou facilitam o ingresso dos agentes agressivos para o interior do concreto (CASCUDO, 1997; KULAKOWSKI, 2002; SILVA, 2007; POSSAN, 2010).

2.1.3 Fatores que influenciam a profundidade e a velocidade da carbonatação

A profundidade e a velocidade de carbonatação estão relacionadas com a estrutura dos poros e com as condições ambientais de exposição dos concretos. Segundo Cascudo (1997), a penetração do CO₂ depende de como o concreto foi lançado, adensado e curado, bem como do tipo de cimento, das condições ambientais e de umidade do ambiente, sendo maior a carbonatação quanto maior o

fator água/cimento. Essas condições determinam a microestrutura, principalmente, no que se refere à distribuição dos poros.

Existe um grande referencial teórico sobre os fatores que influenciam a carbonatação, em que se enfatizam as características dos materiais, composição química, tipo de aglomerante e relação água/cimento, e a qualidade da execução. Nos estudos dos fatores ambientais, realçam-se parâmetros como, a concentração de CO₂ no ambiente, temperatura e umidade relativa do ar. Já sobre os fatores de exposição, ganham destaque tais condições: se o ambiente é interno ou externo; se é protegido ou desprotegido das chuvas.

Nos tópicos a seguir, serão apresentados os fatores que influenciam direta ou indiretamente na velocidade de carbonatação.

2.1.3.1 Fatores relacionados às características dos materiais

I) Tipo e quantidade de cimento

Segundo Isaia (1999), a velocidade da frente de carbonatação é função da composição química do cimento, uma vez que o avanço é proporcional à reserva alcalina disponível na matriz da pasta de cimento, em especial, dos teores de álcalis e dos compostos hidratados. A composição química do cimento determinará a quantidade total de álcalis disponível para as reações de neutralização, ou seja, a quantidade de óxido de sódio, óxido de potássio hidróxido de cálcio, silicato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado. Em geral, o cimento Portland comum apresenta 64% de óxido de cálcio e 0,5 -1,5% de óxido de sódio e potássio (BAKKER, 1988). A partir de estudos da composição química, o cimento Portland comum possui maior reserva alcalina que cimento com adições minerais. Devido a isso, em pastas com cimento Portland puro, a difusão do CO₂ é mais lenta, pois o gás, para avançar e consumir o hidróxido de cálcio, precisa rebaixar o pH e reagir com o CH presente (em maior quantidade).

De acordo com Bakker (1988), sob o ponto de vista termodinâmico, considerando uma situação de equilíbrio ideal, a carbonatação prosseguiria até o

consumo total do hidróxido de cálcio, carbonatando totalmente o concreto. Porém, a rede de poros que se modifica ao longo do tempo, em função da precipitação dos carbonatos, forma uma barreira física, limitando a velocidade de carbonatação do concreto.

Ho e Lewis (1987), Papadakis, Vayenas e Fardis. (1992) e Parrot (1996) ressaltam que as adições minerais proporcionam um consumo da reserva alcalina, em função das reações pozolânicas entre as adições minerais e o cimento, sendo esse um efeito que contribui para o avanço mais rápido da frente de carbonatação. Em contrapartida a isso, Neville (1997) e Isaia (1999) evidenciam que as adições minerais proporcionam refinamento dos poros capilares e dos grãos, aumentando a tortuosidade dos capilares com a elevação da compacidade da estrutura cimentícia.

Khunthongkeaw et al. (2006) estudaram a carbonatação natural e acelerada de concretos com adições de diferentes tipos de cinza volante e concluíram que, em elevados teores de substituição, superiores a 25%, ocorreu um aumento da velocidade de carbonatação. Já em teores inferiores a 10%, contudo, esse aumento foi insignificante, quando comparado a um concreto convencional sem adição. Tal fato confirma o que propuseram Isaia, Vagheti e Gastaldini (2001), Kulakowski (2002), Castro (2003) e Martineli Jr. (2010): com baixos teores de adição mineral, ocorre menor consumo da reserva alcalina, e se obtém o refinamento dos poros e dos grãos.

Em estudos realizados por Parrott (1987), o autor analisou cimentos com adições de filler calcário e escória de alto forno e concluiu que a profundidade de carbonatação foi mais sensível à influência do tipo de cimento do que às condições de cura. Concordando com o exposto, Helene (1993) relata que a concentração de hidróxido de cálcio nos poros e o avanço da frente de carbonatação dependem, exclusivamente, do tipo de cimento, da relação água/cimento e do grau de hidratação do mesmo.

II) Relação água/aglomerante

A relação água/aglomerante possui influência direta no fenômeno da carbonatação dos concretos, porque determina, em primeira instância, a quantidade

e o tamanho dos poros do concreto endurecido. Essa relação também influencia a profundidade de carbonatação do concreto, visto que esta se liga diretamente à porosidade da pasta de cimento hidratada. Sendo assim, o fluxo de água ocorre entre os poros capilares interconectados e atrelados à relação água/cimento e ao grau de hidratação do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Conforme exposto, a quantidade de poros e a sua estrutura na matriz de cimento do concreto são fatores determinantes da qualidade deste. Os poros do concreto podem ser classificados tanto em relação ao seu tamanho, quanto em relação a sua capacidade de impedir a percolação de fluidos (KULAKOWSKI, 2002).

Parrot (1987) relata a influência da estrutura da pasta de cimento na carbonatação do concreto. Ele explica que quanto maior o tamanho médio dos poros e maior a interconectividade entre eles, maior será a facilidade de difusão do CO_2 .

Analisando a relação água/aglomerante em concreto com adições, Isaia (1999) mostra que as diferentes adições promovem diferentes graus de porosidade à matriz da pasta, alterando a velocidade de difusão de fluidos e, principalmente, modificando as relações entre grau de porosidade e resistência mecânica. Por essas razões, existe grande variação entre as relações a/ag e os coeficientes de carbonatação para um mesmo nível de resistência. Por isso, quando se analisam concretos com diversas adições minerais, a melhor maneira de avaliar sua durabilidade é através da análise em igualdade de resistência.

Estudo realizado por Isaia (1995) apresenta que, para o mesmo nível de resistência de 60 MPa, em onze misturas binárias e ternárias de pozolanas, com teores de substituição de cimento entre 10 e 50%, o coeficiente de carbonatação aumentou 122 vezes, entre o maior e o menor valor encontrado, para cura prévia de 28 dias. Esse resultado revela que os diferentes graus de porosidade são encontrados para a mesma resistência, o que torna obrigatória a comparação dos parâmetros que definem a durabilidade do concreto pelo critério da resistência e não pelo da relação a/ag.

III) Qualidade de execução

A qualidade de execução do concreto é um fator preponderante para a sua durabilidade e refere-se, principalmente, à compactação e à cura. A compactação deficiente pode gerar falhas, como: ninhos de concretagem, excesso de ar aprisionado, alterações na porosidade, facilitando, dessa forma, a penetração e a propagação da frente de carbonatação (KULAKOWSKI, 2002).

A cura influencia diretamente na hidratação e na formação da microestrutura do concreto. Balayssac et al. (1995 apud. CASTRO, 2003) concluíram que as condições de cura, particularmente, o tempo de cura úmida, têm larga influência na durabilidade dos concretos. Também observaram que o aumento do período de cura de 1 para 3 dias elevou o desempenho contra o avanço da carbonatação em 10%, para concretos com teor de cimento de 300 kg/m³, e em 50%, para concretos com teor de cimento de 420 kg/m³.

Quanto maior o grau de hidratação do cimento, maior será a densificação da matriz e menor será a taxa de penetração de agentes agressivos. O tipo de cura, seja úmida, seja ao ar, influencia na carbonatação no mesmo sentido da resistência mecânica, condicionando o maior ou o menor grau de hidratação em dada idade, através da disponibilidade da umidade nos poros para as reações de hidratação (ISAIA, 1999). Quando se utilizam adições minerais ao concreto, sob o ponto de vista da carbonatação, uma cura executada de modo efetivo (e por período mais prolongado) proporciona melhor desenvolvimento das reações pozolânicas e refinamento dos poros da estrutura, podendo aumentar a compacidade e, de certa forma, compensando o efeito negativo do consumo de CH.

Segundo Helene (1993), a aparente desvantagem dos cimentos com adições, de menores reservas alcalinas, pode ser bastante minimizada com uma adequada e prolongada cura úmida, uma vez que esta afeta, majoritariamente, as condições de hidratação dos primeiros milímetros superficiais. Sobre isso, Neville (1997) ainda reforça que a ineficiência no processo de cura é muito desfavorável ao concreto no processo de carbonatação.

2.1.3.2 Fatores relacionados às condições ambientais

I) Concentração de CO₂ no ambiente

A concentração de CO₂ no ambiente tem se elevado ao longo dos anos, tendo-se acentuado, em torno de 1750, com a Revolução Industrial, e também por volta de 1950, em virtude do grande desenvolvimento técnico-científico que se deu nesse período. Pela projeção apresentada por entidades ligadas ao estudo do meio ambiente (UNEP, 2012), prevê-se que, em 2050, a concentração se eleve a valores entre os 450 e os 500 ppm. A Figura 2.4 mostra o crescimento exponencial da concentração de CO₂ na atmosfera.

Parrot (1987) destaca que o aumento crescente do dióxido de carbono na atmosfera pode influenciar, significativamente, na profundidade de carbonatação das estruturas de concreto. Dessa forma, enfatiza-se que o teor de concentração de CO₂ na atmosfera é um parâmetro fundamental para a evolução da carbonatação de concretos.

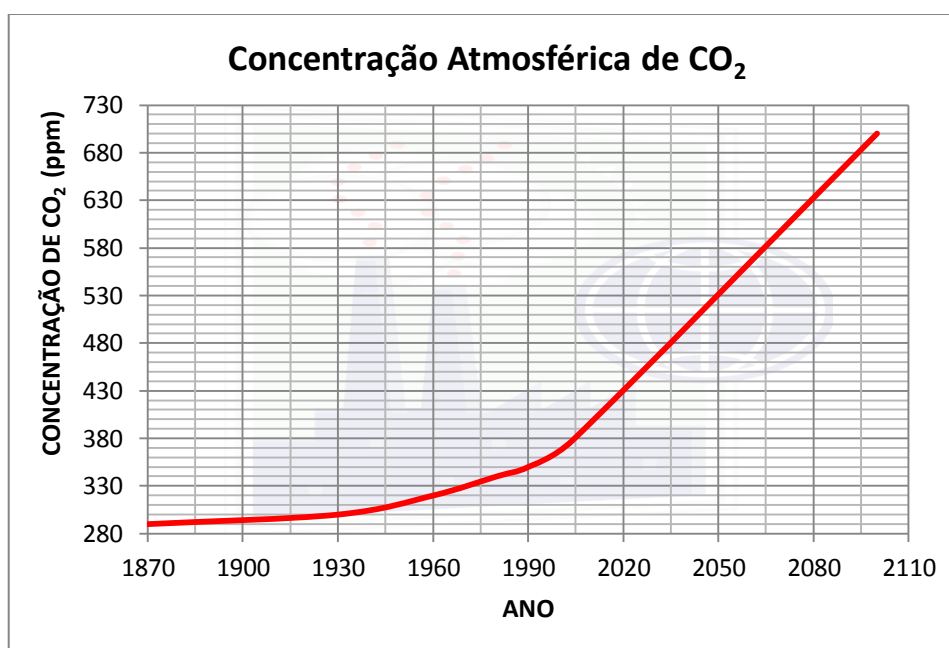


Figura 2.4: Gráfico da evolução da emissão de CO₂ na atmosfera

(Adaptado - UNEP - <http://maps.grida.no/go/graphic/pastandfuture/co2/concentrations>)

Conforme Helene (1993), a concentração de CO₂ no ar pode ser de 0,03 a 0,05% em atmosferas rurais, 0,10 a 1,20% em locais de tráfego pesado e, em ambientes viciados, como garagens, a concentração pode chegar a 1,8%. Além disso, deve-se atentar para concentrações típicas de outros ambientes como, por exemplo, em laboratório não ventilado, cujo teor de CO₂ pode superar 0,1%. Destaca-se também que, em grandes cidades, o teor pode chegar até 0,3%, sendo que, em alguns casos excepcionais, pode-se atingir 1%. Contudo, Kazmierczak (1995) cita que estão havendo acréscimos nesses valores, o que pode agravar os problemas de durabilidade das estruturas de concreto armado já existentes. A concentração de CO₂ altera-se quando comparada a ambientes fechados e abertos. Nos primeiros, a taxa de carbonatação, geralmente, é superior à dos últimos, em que há uma constante renovação do ar. Mehta e Monteiro (1998) relacionando a exposição de corpos de prova em laboratório, com temperatura de 20°C e umidade relativa de 65%, a profundidade de carbonatação apresentou uma relação na ordem de 1 : 0.7 : 0.2, considerando exposição em laboratório, em ambiente externo protegido de chuva e em ambiente externo sujeito a intempéries, respectivamente.

Possan (2010), em sua revisão bibliográfica, apresenta um estudo aprofundado sobre a concentração de CO₂ no ambiente, resumindo diversas concentrações encontradas em pesquisas datadas desde o ano 1976 até 2004, conforme se apresenta no Quadro 2.1 a seguir.

Local	Teor médio (%)	Pesquisador
Ambiente normal*	0,033	Da Silva (1998)
Ambiente normal*	0,030 a 0,050	Papadakis et al. (1989)
Campo Aberto	0,015	Saetta e Vitaliani (2004)
Estábulo	0,075	Saetta e Vitaliani (2004)
Estábulo ventilado	0,046	Saetta e Vitaliani (2004)
Laboratório não ventilado	> 0,100	Neville (1997)
Laboratório (sala climatizada)	0,088	Pauletti (2009)
Túneis	0,100 a 0,300	Parrot (1987)
Zona industrial	0,045	Saetta e Vitaliani (2004)
Zona rural	0,030 a 0,050	Helene (1993)
Zona rural	0,035%	Papadakis e Efstathiou (2006)
Zona rural	0,030	Neville (1997)
Zona rural	0,0325	Schiessl (1976)
Zona rural	0,03	Khunthongkeaw, et al. (2006)
Zona rural	0,033	Tuutti (1982)
Zona urbana	0,036	Saetta e Vitaliani (2004)
Zona urbana	0,100	Tuutti (1982)
Zona urbana	0,08	Papadakis e Efstathiou (2006)
Zona urbana	0,006	Khunthongkeaw, et al. (2006)
Zona urbana, grandes centros	0,100	Schiessl (1976)
Zona urbana, grandes cidades	0,300	Neville (1997)
Zona urbana, Madrid, Espanha	0,033 a 0,058	Da Silva (1998)
Zona urbana, margens do rio Rin, Alemanha	0,0434 a 0,0542	Schiessl (1976)
Zona urbana, região de Munich, Alemanha	0,0325 a 0,0434	Schiessl (1976)
Zona urbana, tráfego intenso	0,1 a 1,20	Helene (1993)
Zona Urbana, Grande Porto Alegre, RS	0,063	Pauletti (2009)
Zonas agressivas	1,000	Tuutti (1982)

Quadro 2.1: Teor de CO₂ em alguns ambientes de acordo com a literatura (POSSAN 2010).

Uomoto e Takada (1993), verificando a influência do teor de CO₂ no avanço da frente de carbonatação, submeteram espécimes de concreto de relações água/cimento (a/c) distintas (0,50, 0,60 e 0,70) a concentrações de CO₂ de 0,07% (ambiente natural interno), 1% e 10% (teste acelerado), sob temperatura e umidade controlados (T=20°C e UR=55%). Os autores constataram que o acréscimo do teor de CO₂ elevou a velocidade de carbonatação dos concretos, sobretudo, para concretos de relação a/c elevadas.

Em suma, a concentração de CO₂ no ambiente é fator preponderante no estudo da carbonatação em concreto. No entanto, esse fator, por si só, não é responsável pela profundidade carbonatada, devendo estar associado a outros fatores ambientais que facilitam a difusão do CO₂ no interior da matriz cimentícia.

II) Umidade relativa do ar

A umidade do ambiente é um importante fator que afeta a carbonatação do concreto, pois a difusão do CO_2 , através do concreto, é função do teor de umidade nos poros do material (conforme apresentado na Figura 2.5). Isso se dá, porque esse gás deve estar solubilizado sob a forma de ácido carbônico, para reagir com os álcalis dos compostos cimentícios. Em umidades altas, a água obstrui os poros, dificultando, assim, o processo de difusão. Por outro lado, em umidades baixas, não ocorre difusão por falta do agente de transporte do gás para o interior do concreto e pela insuficiência de moléculas de H_2O para reagir com o CO_2 .

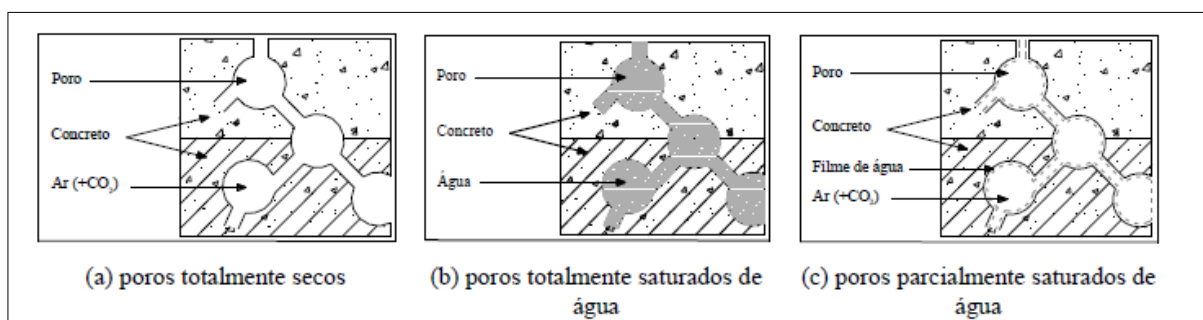


Figura 2.5: Representação esquemática da difusão do CO_2 (BAKKER, 1988 adaptado por POSSAN, 2010).

De acordo com Bakker (1988), quando o concreto não apresenta água nos poros (Figura 3.4 (a), a difusão do CO_2 ocorre normalmente, porém ele permanece na forma de gás e não reage com os compostos do cimento hidratado pela falta de solubilização. Já nos poros totalmente saturados (Figura 3.4 (b), a carbonatação praticamente não ocorre devido à reduzida taxa de difusão do CO_2 na água. Contudo, quando os poros estão parcialmente saturados (Figura 3.4 (c), a difusão do CO_2 é facilitada, e, com a água existente nos poros, tem-se a condição mais favorável para o desenvolvimento das reações de carbonatação com os compostos da pasta de cimento hidratada. Neste último caso, o processo de difusão é mais acentuado devido às tensões superficiais entre a parede sólida e as moléculas solubilizadas de CO_2 , cuja intensidade pode ser medida por meio do potencial zeta.

Confirmando o que foi proposto por Bakker (1988), Parrot (1987) também aponta que a umidade mais propensa para o avanço da frente de carbonatação encontra-se na faixa de 60%.

Isaia (1999) ratifica que a velocidade de carbonatação depende do grau de saturação dos poros, porquanto a difusão do CO₂ é maior na faixa de umidade relativa entre 50 e 80%, decrescendo à medida que a umidade se aproxima da saturação, pois o coeficiente de difusão na água é 10⁻⁴ vezes menor que no ar. O autor ainda relata que a velocidade com que a frente de carbonatação avança depende do histórico dos períodos de secagem e molhagens sucessivas, devendo-se avaliar a umidade relativa média anual efetiva, a qual governará o avanço da carbonatação natural.

Khunthongkeaw, Tangtermisirikul e Leelawat (2006), a partir de ensaios acelerados e natural, estudaram concretos com adições de cinza volante e concluíram que seus coeficientes de carbonatação são maiores, quando expostos a ambientes abrigados, se comparados àqueles que estavam em condições de exposição externa e sujeitos aos ciclos de molhagem e secagem das chuvas. Tal aumento se dá pela estabilização da umidade dos poros internos nos ambientes abrigados, o que facilita a entrada do agente agressivo para o interior do concreto.

III) Temperatura

A temperatura é um fator que influencia indiretamente no fenômeno da carbonatação, porque contribui para o aumento da velocidade das reações, incrementando o consumo da reserva alcalina no interior do concreto.

Roy et al. (1996) afirmam que a temperatura influencia, de modo significativo, no avanço do fenômeno, visto que encontraram, em concretos com mesmo nível de resistência à compressão, profundidades de carbonatação em Singapura (temperatura média ~ 28°C) 70% maiores do que no Reino Unido e na Europa em geral (temperatura média ~ 8° a 9°C).

Papadakis, Vayenas e Fardis (1991) mostram que, entre 20 e 40°C, a temperatura praticamente não apresenta influência na carbonatação do concreto, pois, nesses níveis, o processo ainda é controlado pela difusão. Para Kazmierczak

(1995), a velocidade de carbonatação é afetada pelas variações de temperatura, pois esta influencia na existência de vapor d'água ou na saturação dos poros capilares, a qual também aumenta a velocidade de difusão. No entanto, para Neville (1997), pequenas variações na temperatura afetam pouco a carbonatação.

A partir do modelo de Tuutti (1982) para a corrosão das armaduras, pode-se considerar pequena a influência da temperatura na velocidade de carbonatação no período de iniciação. Já para o período de propagação, a temperatura é de fundamental importância, pois influi diretamente na taxa de corrosão da armadura, não devendo ser desconsiderada nos modelos que objetivam prever esta etapa do processo de degradação. (POSSAN, 2010).

Assim, há um consenso entre os autores que a temperatura influencia na velocidade de carbonatação e que quando está associada a outros fatores relacionados ao ambiente de exposição, contribui para o avanço ou para o retardo do fenômeno de neutralização.

2.1.4 Métodos de medida da carbonatação

Na literatura, existem diferentes métodos de acompanhamento e de medidas de previsão da carbonatação, dos quais se podem destacar duas modalidades mais usuais de ensaios referentes à exposição do concreto frente à carbonatação: ensaio natural e acelerado. No método de investigação natural, tenta-se reproduzir o efeito do ambiente atuante sobre a estrutura, simulando o mecanismo de agressão sob condições normais de exposição. Por outro lado, no método de investigação acelerado, busca-se acelerar o processo de neutralização, por meio da utilização de condicionamento de ambientes mais agressivos que o natural, em condições controladas. Os dois métodos serão apresentados nos tópicos a seguir.

2.1.4.1 Carbonatação Natural

A carbonatação é um fenômeno que acontece naturalmente nas estruturas de concreto, sendo a sua avaliação conduzida por meio de exposição do concreto ao ambiente natural, onde a estrutura ou os corpos de prova se encontram, denominada de carbonatação natural. Os ensaios ao natural, que também recebem o nome de não acelerados, de campo ou de longa duração, têm como princípio básico a exposição de amostras de concreto em ambiente de degradação natural, conforme o uso a que se destinam, em ambiente protegido ou desprotegido das intempéries (POSSAN, 2004).

As reações decorrentes da difusão do CO_2 nos poros com os compostos de alcalinos dos produtos de hidratação são relativamente lentas nas estruturas de concreto em dado ambiente. Isso ocorre, porque a sua concentração no ar é baixa ($\approx 0,04\%$ em atmosferas normais), resultando num processo que, muitas vezes, torna inviável o tempo de espera para a determinação da velocidade de carbonatação, que pode levar até 20 anos (KOBUKU, M., NAGATAKI, 1989). Desse modo, o estudo da carbonatação natural ainda é pouco empregado em pesquisas, pois o fenômeno progride lentamente no interior do concreto, demandando um longo prazo de análise para obtenção de resultados mais confiáveis.

Na bibliografia pesquisada, foram encontrados apenas estudos em que não há mais de 10 anos de exposição do concreto ao ambiente natural. A realização de ensaios de longa duração é muito importante, porém apresenta dificuldades de execução, devido às variáveis espaciais e temporais implícitas a eles mesmos (ANDRADE, 1997).

Muntean et al. (2005) fazem uma ampla reflexão sobre os ensaios naturais e acelerados e também lamentam a escassa bibliografia em torno do tema. Os autores reiteram que os ensaios acelerados não podem ser extrapolados para a exposição natural através da simples mudança de escala de concentração de CO_2 .

Possan (2004) apresentou os resultados obtidos de concretos confeccionados por Kulakowski (2002) e Vieira (2003), com e sem adição de sílica ativa, com relações a/agl de 0,30 0,45 e 0,80, expostos a carbonatação natural em ambiente não protegido das intempéries durante sete anos, e apenas os concretos com maior relação a/agl revelaram carbonatação.

No processo de neutralização natural, a condição de exposição das amostras é relevante, em que fatores, como: o teor de CO₂ no ambiente, a umidade relativa e a temperatura, são importantes para a determinação da carbonatação e têm grande influência nos dados coletados. Como já mencionado, os ensaios de degradação ao natural, em ambientes internos, tendem a apresentar maiores profundidades de carbonatação do que em ambientes expostos às intempéries, em virtude das razões já abordadas.

Conforme John (1987), comparando ensaios acelerados e naturais, os primeiros oferecem vantagens e desvantagens. Dentre as vantagens, destacam-se a interação real com o meio ambiente, a exposição às intempéries e a possibilidade de avaliação da degradação, devido ao efeito sinérgico dos agentes ambientais. Como principais desvantagens, o autor cita o longo período necessário para a realização dos ensaios e obtenção dos resultados, as mudanças do ambiente de exposição ao longo do tempo e as alterações nas características dos materiais, em virtude da evolução tecnológica.

Possan (2010) destaca, em relação à previsão da vida útil das estruturas de concreto em ambiente urbano, a ASTM E 632 (1996), que recomenda a utilização de ensaios não acelerados – ao natural – ou, então, que os ensaios acelerados sejam correlacionados com resultados obtidos em estruturas reais ou em ensaios de degradação natural.

2.1.4.2 Carbonatação acelerada

O fenômeno da carbonatação ainda pode ser analisado em ambientes com condições controladas de umidade relativa, temperatura e concentração de CO₂, processo denominado de ensaio de carbonatação acelerada. Os ensaios acelerados em concreto simulam um processo de neutralização da camada de cobrimento com intensidade superior à esperada em condições normais de serviço. Geralmente, são desenvolvidos em laboratório, tendo como principal objetivo reduzir o tempo necessário para que ocorra a deterioração do concreto devido a algum processo de degradação específico (POSSAN, 2004).

De acordo com Isaia (1999), para efeito de estudo comparativo entre tipos diferentes de concreto ou de fatores intervenientes, as pesquisas de laboratório empregam ensaio acelerado em câmaras condicionadas com atmosfera rica em dióxido de carbono, com o objetivo de acelerar as reações de carbonatação.

Conforme as recomendações feitas pela RILEM (1984), para os estudos de carbonatação em concreto em câmaras climatizadas, os corpos de prova devem ser prismáticos, possuindo dimensões mínimas de 100 x100 mm e um comprimento tal que possibilite a extração de fatias de 50 mm para cada idade de medida da profundidade de carbonatação.

Kazmierczak (1995), no estudo da eficiência de películas aplicadas sobre a superfície do concreto frente à carbonatação, empregou concentração de CO₂ a 100%, sem diluição e temperatura ambiente de 20 ± 2°C, não mencionando a umidade da câmara. Isaia (1995), ao estudar o comportamento de adições minerais, como cinza volante, cinza de casca de arroz e sílica ativa, utilizou uma concentração de CO₂ de 10% em volume, com umidade relativa registrada entre 60 e 70% e temperatura registrada entre 24 e 28°C.

A variação das taxas utilizadas nos ensaios acelerados influi no resultado final, de modo que as conclusões encontradas, quando se emprega determinada concentração de CO₂ em um experimento, são restritas àquelas condições de ensaio. Entretanto, a comparação de resultados de ensaios com taxas diferentes de CO₂ é possível graças ao modelo apresentado por Papadakis et al. (1991). Este mostra linearidade entre a profundidade de carbonatação e a raiz quadrada do tempo multiplicada pela concentração molar do CO₂ existente na atmosfera do ensaio.

Com o intuito de comprovar esse modelo, Isaia (1995) realizou um levantamento bibliográfico de 10 pesquisas, conforme quadro 2.2 e Figura 2.6, realizadas no período de 1983 a 1994 e encontrou regressão linear muito forte ($r = 0,93$), comprovando a viabilidade do emprego do modelo proposto.

Autores	Ano	a/c	Cura (dias)	CO ₂ (%)	U.R. (%)	t (°C)	Tempo Exposição (semanas)	e _c (mm)
Ho, Lewis	1983	0,53	7	4	50	20	8	7,1
Ho, Lewis	1987	0,50	7	4	50	23	1 e 16	2,8 e 11,2
Dhir et al.	1989	0,50	6	4	50	20	20	11,2
Ohga, Nagataki	1989	0,50	7	7	50	40	1,4 e 9	4,9; 9,5 e 13,8
Kobayashi, Uno	1990	0,50	7	10	60	20	2,4, 8 e 16	6,1; 7,7; 10,3 e 12,7
Papadakis et al.	1991	0,50	90	50	65	30	0,1; 0,4; 0,7; 1,4; 2,1 e 2,9	3,0; 5,0; 8,0; 10,0; 12,0 e 15,0
Roper, Baweja	1991	0,49	1	12	50	-	4,3	6,0
Branca et al.	1992	0,50	7	30	75	20	4,3; 8,6 e 17,15	12,5; 19,3 e 25,8
Levy	1992	0,51	2	10	50-70	-	5,14	8,3
Nagataki, Ohga	1992	0,50	7	7	50	40	1; 2; 4; 8 e 20	3,2; 4,1; 5,5; 7,2 e 13,4
Isaia	1994	0,50	7	10	60-70	24-28	4; 8; 12 e 16	7,1; 10; 13,5 e 16,5

Quadro 2.2 – 2.6 Levantamento bibliográfico de 10 pesquisas sobre a influência do teor de CO₂ na carbonatação acelerada (ISAIA, 1995).

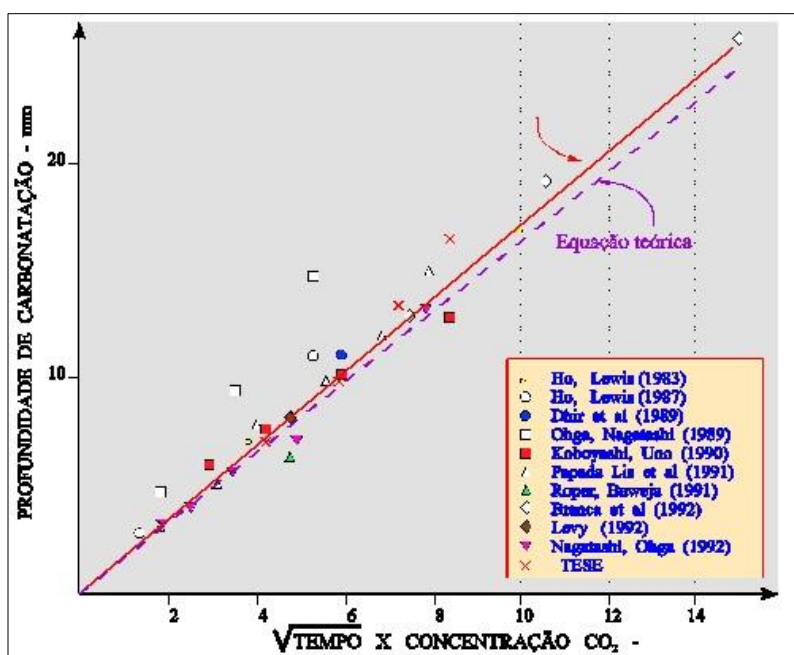


Figura 2.6 - Regressão linear entre profundidade de carbonatação, tempo de exposição e teor de CO₂, segundo vários autores (ISAIA 1995).

Pesquisas recentes revelam que teores muito elevados de CO₂ em câmaras condicionadas modificam a microestrutura do concreto, especialmente, a dos

silicatos. Nessa esteira, o trabalho apresentado por Castellote et al. (2008) mostra que teores de concentração de CO₂ acima de 3% modificam a estrutura dos silicatos e, por conseguinte, a microestrutura dos compostos hidratados da pasta cimentícia.

2.1.4.3 Relação entre o ensaio acelerado e o natural

Relacionar ensaios acelerados e ensaios de condições naturais de exposição ainda é um tema de grande relevância e de difícil comparação de resultados com certa legitimidade. Isso ocorre, porque, nos ensaios acelerados, procura-se normalizar o ensaio, utilizando teores de CO₂, umidade e temperatura constantes, enquanto, no ensaio em escala de grandeza natural, as estruturas de concreto estão expostas a condições ambientais diferentes, variáveis e cíclicas.

Com o interesse de estabelecer relações entre ensaios naturais e acelerados, Isaía, Vagheti e Gastaldini. (2001) realizaram um estudo comparativo de concretos em ensaios acelerados, após cura ao ar por 28 dias, e ensaios de carbonatação natural, após 0,5, 1 e 2 anos de exposição ao ambiente do laboratório. Os resultados comparativos entre os dois ensaios mostram que a relação dos coeficientes de carbonatação calculados a partir dos ensaios acelerados e naturais se aproxima da unidade ($1,0 \text{ mm.semana}^{0,5} = 1,0 \text{ mm.ano}^{0,5}$) para concretos com relações a/ag iguais ou inferiores a 0,45 e teores de substituição de cimento por pozolanas de até 25%.

Conforme relatos de Khunthongkeaw, Tangtermisirikul e Leelawat (2006), em concretos com adições de cinza volante, os coeficientes de carbonatação acelerada e natural apresentaram boa relação. Os autores ainda expõem que a profundidade de carbonatação varia linearmente com a raiz quadrada de exposição, sendo que essa equação possui um coeficiente de correlação “r” superior a 0,9.

Em um modelo proposto por Ho e Lewis (1987), no estudo de carbonatação de concretos com e sem adição de cinza volante, os pesquisadores encontraram, para a idade de um ano de exposição ao natural, a correlação equivalente a uma semana em câmara de carbonatação com concentração de CO₂ de $4 \pm 0,5\%$, com UR de 50% e temperatura de 23°C. Ou seja, chegaram a uma aproximação entre os

resultados obtidos com 5 anos de exposição e cura em laboratório com os resultados obtidos após uma semana em câmara acelerada (Figura 2.7).

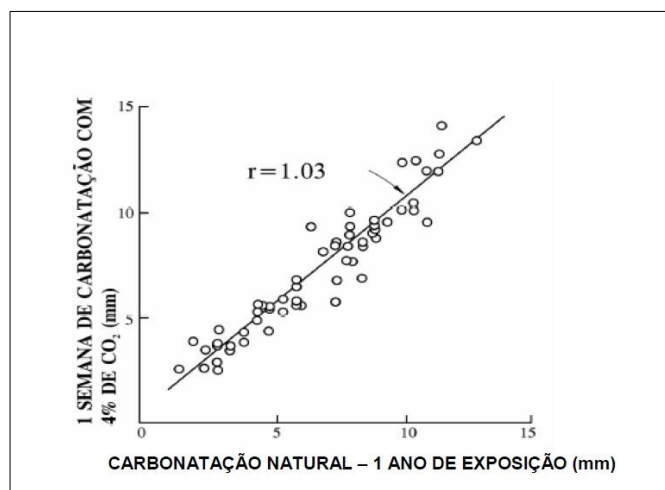


Figura 2.7 - Comparação entre os resultados de profundidade de carbonatação encontrados em ensaios de curta duração e de longa duração para diferentes tipos de concreto (HO; LEWIS, 1987).

Ho e Lewis (1987) sugerem, para ensaio acelerado com 4% de CO₂, cura prévia de sete dias a 23°C e 50% de umidade relativa; a relação de 1 semana em câmara condicionada equivale a 1 ano de ensaio natural nas mesmas condições ambientais. No entanto, ainda é difícil considerar uma relação precisa entre o ensaio de carbonatação acelerada e em condições ambientais normais, devido ao grande número de fatores que influenciam no resultado final.

É de grande relevância o conhecimento das relações que interligam os resultados dos ensaios de carbonatação acelerada e natural, em vista das alterações sofridas pela microestrutura do concreto, quando a concentração de CO₂ aumenta acima de um dado limite. É oportuna a citação de Baroghel-Bouny et al. (2008):

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_2 : forma-se uma capa de CaCO_3 ao redor dos cristais de Ca(OH)_2 impedindo carbonatação total. 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) (p. 278)¹.

2.1.5 Métodos de medida de profundidade de carbonatação

Existem vários métodos de ensaio para determinar a profundidade de carbonatação, dentre eles: a difração de raios-X, análise térmica diferencial, espectroscopia por infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e indicadores ácido/base, isto é, indicadores de pH. Este último modelo é o mais utilizado pela facilidade de execução e baixo custo, podendo-se utilizar as soluções de fenolftaleína, timolftaleína e amarelo de alizarina. A solução de fenolftaleína é a mais empregada, apresentando uma coloração vermelho-carmim para pH superiores a 9,8 e permanecendo incolor para pH inferiores a 9.

Esse ensaio é normalizado pela RILEM, sob a designação CPC-18, para ensaio de laboratório ou de concreto em obras. Ele é executado pela utilização de uma solução com 1% de fenolftaleína, em 70% de álcool etílico e 29% de água destilada. Essa solução deve ser borrifada, na forma de névoa, na superfície dos corpos de prova ou estruturas inspecionadas. Na região não carbonatada, observa-se uma coloração vermelho-carmim, ao passo que a região sem incidência de CO_2 permanece incolor. A solução indicadora de pH deve ser aspergida na região recém-fraturada do concreto para evitar que o hidróxido de cálcio reaja com o CO_2 presente na atmosfera. A leitura da profundidade de carbonatação precisa ser realizada com equipamento de precisão (leitura de 0,1 mm) e não deve ser empregada em superfície serrada, molhada e com presença de pó, e sim por meio de fratura por percussão ou compressão diametral.

Toma-se a medida da zona incolor, sendo necessária a realização de várias medidas em diferentes localizações dos corpos de prova para obtenção de um valor médio, uma vez que a frente de carbonatação não é uniforme. A Figura 2.8 abaixo apresenta a imagem de um corpo de prova rompido por compressão diametral e aspergido pela solução indicadora de pH.



Figura 2.8 - Corpo de prova após aspersão da solução de fenolfetaleína.

Conforme Isaia (1999), o ensaio apresenta algumas deficiências, entre as quais a de não separar definitivamente zonas totalmente não carbonatadas com pH elevado (12) e zonas totalmente carbonatadas com pH baixo (8,5). Assim, a profundidade média detectada pode não traduzir a verdadeira frente de egresso do CO_2 , pois, na faixa de pH entre 8,3 e 10, existe zona de transição que não pode ser medida através do ensaio visual.

Kazmierczak e Zara (1996) alertam para alguns cuidados que devem ser tomados durante o processo de execução da fratura e mensuração da frente de carbonatação. Também ressaltam que a superfície não deve ser serrada, molhada ou apresentar excesso de poeira, pois esses fatores prejudicam a visualização e podem falsear os resultados. Recomenda-se, portanto, a limpeza da fratura com pincel ou jato de ar comprimido e a aspersão do indicador em um período não superior a um minuto após a fratura. Teixeira (2002) alerta para a presença de agregado graúdo e a heterogeneidade da pasta, que dificultam a mensuração da frente de carbonatação.

A Figura 2.9 mostra, esquematicamente, a faixa entre a zona carbonatada e não carbonatada, que se denomina zona em carbonatação, na qual consta o ponto de viragem da fenolftaleína em torno de 9, permanecendo ainda uma distância à frente desse valor não detectada pelo ensaio, o qual se encontra com pH abaixo daquele em que a corrosão pode ocorrer (< 11). Assim, na realidade, a frente de carbonatação real está além daquela detectada pelo ensaio colorimétrico, podendo se encontrar entre 5 e 10 mm, mais avançada do que a frente de carbonatação medida (ISAIA, 1999).

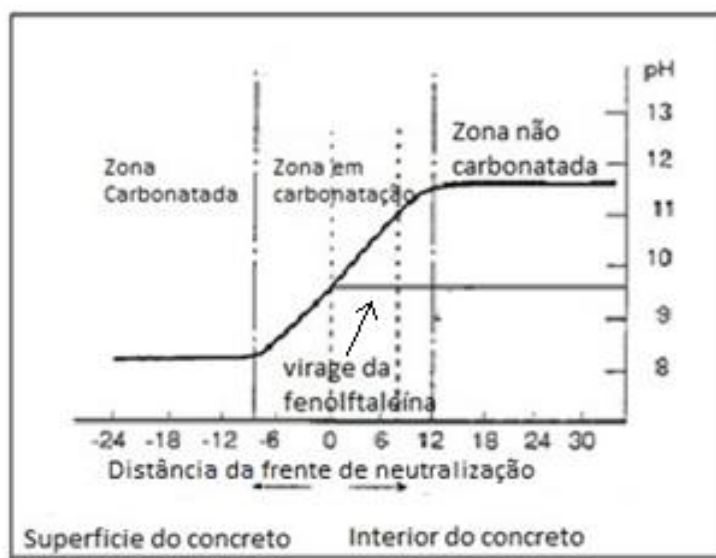


Figura 2.9 - Corpo de prova após aspersão da solução de fenolftaleína

O emprego de indicadores para determinar a profundidade de carbonatação é um meio bastante prático, fácil e de baixo custo. Apesar disso, apresenta certas deficiências: subestimar a frente real de carbonatação e a dispersão razoável das leituras. Para tanto, recomenda-se a realização de um tratamento estatístico dos resultados para a retirada dos valores espúrios ou que se afastam muito da média e aumentam o desvio padrão ou o coeficiente de variação. Esse é um ensaio cujos resultados são válidos para efeito comparativo entre diversos traços de concreto de laboratório.

2.1.6 Determinação dos coeficientes de carbonatação

A velocidade com que as reações de neutralização se desenvolvem depende, como visto anteriormente, de diversos fatores ambientais, da exposição e das características dos materiais empregados. O desenvolvimento da carbonatação pode ser previsto através da utilização do coeficiente de carbonatação, seja natural, seja acelerada, o que indica a profundidade de ingresso do CO₂ em um determinado tempo. Existem vários modelos matemáticos que relacionam as profundidades carbonatadas com o tempo e/ou outras variáveis. Contudo, o modelo mais utilizado para a determinação do coeficiente de carbonatação é dado pela Equação (2.11) abaixo:

$$x = K \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Equação 2.11})$$

Em que:

- x = Profundidade Carbonatada - *mm*
- K = coeficiente de carbonatação - *mm/√tempo*
- t = Tempo de exposição ao CO₂ - *√Tempo*

O coeficiente K está relacionado com os diversos fatores que influenciam o fenômeno da carbonatação, pois ele representa a velocidade com que as reações de neutralização ocorrem, a qual é influenciada pelo tipo, pela quantidade dos materiais e pelas condições de exposição do concreto.

Para determinação dos coeficientes de carbonatação utiliza-se procedimento analítico de regressão linear entre as profundidades carbonatadas em função da raiz quadrada da idade dos ensaios. Os pontos obtidos são alinhados em uma reta de tendência com função identidade do tipo $f(x) = ax+b$, em que o coeficiente angular “ a ” indica a velocidade de propagação da carbonatação. Dessa forma, define-se que o coeficiente de carbonatação (k_c) é a relação da profundidade carbonatada de um concreto em função da raiz quadrada do tempo de exposição ao CO₂, expresso, normalmente, em mm/ano^{0,5} ou mm/semanas^{0,5}.

A maioria dos trabalhos pesquisados busca a determinação dos coeficientes de carbonatação (k_c), obtidos com base na equação apresentada. Esta representa a velocidade da carbonatação em função do tempo. Existe uma vasta literatura de modelos propostos para determinação da velocidade de carbonatação (PARROT, 1987; PAPADAKIS; VAYENAS E FARDIS, 1991; HELENE 1997). Todo esse aporte teórico se baseia em parâmetros previamente determinados, os quais se ajustam à realidade de uma dada estrutura. No entanto, o modelo acima proposto é o mais utilizado por ser um método prático e de simples aplicação, necessitando apenas de dados da profundidade carbonatada e do tempo de exposição do concreto que se pretende avaliar.

2.2 Adições Mineraias: Pozolanas

A utilização de adições mineraias no concreto (especialmente pozolanas) tem contribuído para dois requisitos destacados pelos pesquisadores na atualidade: aumentar a durabilidade das estruturas e desenvolver materiais sustentáveis, o que torna o emprego das adições mineraias uma tendência mundial. Movidos pela preocupação do impacto ambiental que a construção civil causa ao longo de sua cadeia produtiva, pesquisadores buscam técnicas de aproveitamento de subprodutos provenientes de processos industriais, que, muitas vezes, são descartados no meio ambiente sem controle e sem uma forma adequada.

A NBR 12653 (ABNT, 1992) e a ASTM C 618 (ASTM, 1978) definem as pozolanas como materiais que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade cimentante. Entretanto, quando finamente divididos e em presença de água, são capazes de reagir com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente e formar compostos com propriedades cimentantes.

Mehta e Monteiro (1994) definem adição mineral como material silicoso ou sílico-aluminoso, que, em si mesmo, possui quase nenhuma propriedade cimentante. Com uma divisão bastante fina e, na presença de umidade, contudo, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes para formar compostos com propriedades cimentícias.

A substituição parcial de cimento por adições minerais melhora a microestrutura do concreto, porque as pequenas partículas segmentam os canais de percolação de água, reduzem a exsudação e segregação e promovem o aumento de locais de nucleação para precipitação dos produtos de hidratação, tornando a pasta mais homogênea. Por efeito físico, os grãos menores propiciam empacotamento dos poros, diminuem o efeito parede na zona de transição e promovem o aumento da resistência (METHA; MONTEIRO, 2004)

O cimento Portland, constituído de silicatos, aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio, possui composição similar às adições minerais constituídas de compostos sílico-cálcico aluminosos, podendo substituir parte do cimento, quando se apresentam no estado amorfo ou semi-amorfo.

Concretos contendo materiais com características pozolânicas têm, em condições normais, valores de porosidade total iguais ou superiores ao concreto sem adição. Este provável acréscimo da porosidade total depende da relação água/aglomerante utilizada e das características do material pozolânico: composição química, mineralogia e finura (FRÍAS; CABRERA, 2000).

Papadakis (2000), investigando a atividade da sílica ativa, observou que, apesar da porosidade total aumentar com o acréscimo do teor de adição (em substituição à massa de cimento), houve uma alteração na distribuição de tamanho de poros, ocorrendo um refinamento, ou seja, um aumento de microporos. Esse refinamento se deu devido à redução dos diâmetros dos poros existentes e à redução dos tamanhos dos cristais de CH.

Apesar disso, as diferenças nas características físicas e químicas desses materiais (consequência da diversidade de tipos e de origem das adições) dificultam a escolha do melhor tipo de adição mineral e do teor adequado a ser empregado no concreto. Dessa forma, torna-se necessário o conhecimento das características do material, bem como a compreensão das reações químicas e físicas e das alterações promovidas pelas mesmas.

2.2.1 Ações químicas das adições minerais

Conforme Mehta e Monteiro (1994), as adições minerais podem ser classificadas, quanto ao tipo de reatividade química, como:

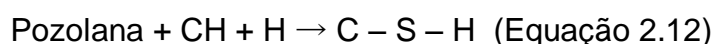
Pozolânicas: Reagem na presença de água com o hidróxido de cálcio que atua como ativador das reações pozolânicas, como a sílica ativa e cinza volante e cinza de casca de arroz.

Cimentantes: Reagem na presença de água e produzem características cimentantes e pozolânicas como a escória de alto-forno.

Inertes: Não apresentam reação química considerável, quando adicionadas ao concreto; agem, principalmente, pelo processo físico, como é o caso do filler de calcário.

Esses autores também mencionam que as características físicas das partículas e a composição mineralógica determinam o grau de atividade (reatividade) das adições minerais, sobrepujando, inclusive, as características químicas desses materiais. Com isso, pode-se afirmar que a atividade da adição mineral, na pasta de cimento, está relacionada, principalmente, à sua área específica e à sua amorficidade, sendo mais reativa quanto maior a área específica e quanto menor a cristalinidade.

Sabe-se que as adições minerais reagem com os produtos de hidratação do cimento, sendo que a reação química principal, denominada reação pozolânica, é facilitada pela dissociação da sílica amorfa (proveniente das adições), produzindo sílica na solução de poros, que reage com o hidróxido de cálcio para formar gel de C-S-H. Assim, a reação principal, que ocorre entre o CH liberado da hidratação do cimento Portland e a pozolana, é dada pela Equação 2.12, conforme segue.



Nas reações pozolânicas, ocorre uma aceleração da hidratação do C_3S pelas partículas finas das pozolanas, liberando os íons Ca^{2+} e, posteriormente, formando o C-S-H com locais preferenciais de nucleação, fazendo com que este se precipite na

solução dos poros. Em outras palavras, acontece um mecanismo de dissolução e precipitação do CH, com a adsorção dos íons Ca^{2+} pelos íons Si^{4+} dissolvidos da superfície dos grãos da pozolana, com a conseqüente formação do C-S-H. (MASSAZZA, 1998).

De acordo com Isaia (1999), a formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) secundários, de baixa densidade (baixa relação C/S), promove a densificação da matriz e aumenta a compacidade do concreto aos agentes agressivos.

2.2.2 Ações físicas das adições minerais

Além da ação química, as adições minerais, sobretudo as de elevada finura, possuem ação física, denominada de efeito fíller, que consiste no preenchimento dos vazios da pasta cimentícia. Por sua alta superfície específica, apresentam grande atividade de adesão superficial. A formação dos silicatos de cálcio hidratados C-S-H secundários, de baixa densidade, contribui para o refinamento do tamanho dos poros, ou seja, a transformação de vazios capilares grandes em muitos vazios de pequeno tamanho, tornando a estrutura mais densa e mais compacta (ISAIA, 1999).

As pequenas partículas das adições depositam-se nos interstícios da pasta, afetando o arranjo físico do sistema e atuando como pontos de nucleação das partículas do cimento. Além disso, ainda dificultam a orientação preferencial dos cristais de hidróxido de cálcio na interface pasta-agregado (zona de transição) (NEVILLE, 1997).

Ollivier et al. (1995) relatam que o uso de adições ultrafinas, como a sílica ativa, reduz a porosidade e o gradiente da relação água/cimento na zona de transição em decorrência do efeito "microfíller". Descrevem ainda que adições, com dimensão de partículas próximas a do cimento, não agem particularmente na zona de transição, todavia podem agir como pontos de nucleação, conforme já se citou.

Além desse efeito físico importante, a reação pozolânica também é responsável pelo refinamento do tamanho dos grãos, que é a transformação dos grãos maiores, como os de CH em grãos menores, aumentando, com isso, a

resistência da pasta de cimento. Tanto o refinamento do tamanho dos poros, como o dos grãos aumentam a resistência da zona de transição, que é a fonte principal das microfissuras no concreto. Esta redução na microfissuração do concreto, devido ao aumento da resistência da pasta, diminui, sensivelmente, a permeabilidade do sistema, impedindo a penetração de agentes agressivos e, conseqüentemente, melhorando a durabilidade do material.

Da mesma forma, Neville (1997) relata, em seus estudos, que as pequenas partículas das adições depositam-se nos interstícios da pasta, afetando o arranjo físico do sistema, atuando como pontos de nucleação das partículas do cimento e dificultando a orientação preferencial dos cristais de hidróxido de cálcio na interface pasta-agregado. Dessa forma, tem-se o aumento das reações de hidratação e a redução da porosidade da zona de transição.

Assim, a ação física das adições minerais traz benefícios quanto às propriedades do concreto, tais como: trabalhabilidade, exsudação, densidade, permeabilidade e resistência mecânica; contribuindo, por conseguinte, para o aumento da durabilidade dos concretos.

2.2.3 As pozolanas e a carbonatação dos concretos

Não há consenso no estudo sobre os efeitos das adições minerais e a carbonatação em concretos. Por essa razão, encontram-se algumas divergências nas pesquisas a respeito dos benefícios das adições minerais frente ao fenômeno da carbonatação. Isso ocorre, porque, à medida que o processo de formação do C-S-H, nas reações pozolânicas, ocorre por dissolução e precipitação do CH, nas reações de carbonatação, todavia, o mecanismo não é o mesmo, em virtude das diferenças de natureza entre as reações.

Papadakis (2000), investigando concretos com sílica ativa, observou que, apesar da porosidade total aumentar com o acréscimo do teor de adição, houve uma alteração na distribuição de tamanho de poros, ocorrendo um refinamento, ou seja, um aumento de microporos. Esse refinamento se deu, por causa da redução dos diâmetros dos poros existentes e da redução dos tamanhos dos cristais de CH.

Por outro lado, conforme explica Neville (1997), o desenvolvimento das reações pozolânicas induz a uma diminuição nos teores de CH na solução dos poros do concreto, fazendo com que se necessite de menor quantidade de CO_2 para reagir com o CH e formar os carbonatos. Este processo, conseqüentemente, aumenta a velocidade de carbonatação, pois a difusão do CO_2 nos poros é mais rápida devido à menor quantidade de CH disponível para reagir.

Os resultados das pesquisas sobre carbonatação de concretos com pozolanas têm sido bastante conflitantes, pois nem sempre as condições de pesquisa são similares, impossibilitando, assim, uma comparação fidedigna entre os resultados obtidos. Também influi para isso o modo como a adição mineral é incorporada ao traço: por adição ou por substituição ao cimento, pois as relações água/aglomerantes tornam-se distintas, o que implica diferentes porosidades e, por consequência, diferentes desempenhos (ISAIA, 1995).

Isaia (1999) enfatiza que a profundidade de carbonatação depende do tipo e da quantidade da adição empregada, sendo maior à medida que também seja mais reativa e haja mais teor na mistura, porque esses fatores estão diretamente ligados com um consumo mais acentuado de hidróxido de cálcio. Contudo, a carbonatação de concreto com adições está relacionada ao teor efetivo de cimento do traço, sendo inversamente proporcional ao teor. Então, em igualdade de tipo de pozolana, o teor de substituição de cimento é o principal fator que condiciona a velocidade da carbonatação, em igualdade dos demais fatores influentes nesse processo.

2.2.4 Características das pozolanas

2.2.4.1 Cinza volante

As cinzas volantes são classificadas em duas categorias, segundo a norma americana ASTM C 618: as de baixo teor de cálcio (menos de 10% de CaO) do tipo F e as de alto teor de cálcio (entre 10 e 30% de CaO) do tipo C. As cinzas do tipo F são as mais comuns e provenientes do carvão betuminoso, e as cinzas do tipo C

são originadas do carvão sub-betuminoso ou lignito e resultam de cinzas volantes ricas em cal.

A cinza volante é um resíduo sólido industrial proveniente da combustão do carvão mineral utilizado principalmente em usinas termelétricas. Essa cinza é um pó mineral fino, em grande parte constituído por pequenas partículas esféricas com dimensões que variam entre 0.5 μm e 100 μm , que resulta da fusão e da calcinação das impurezas minerais incombustíveis contidas no carvão, geralmente argilas de diversos tipos, queimado a altas temperaturas e pressões. Os grãos de cinza, por sua vez, são sólidos amorfos que possuem sua estrutura, preferencialmente, esférica por solidificarem em suspensão no fluxo gasoso resultante da queima. (FLY ASH INFORMATION CENTER, 2011).

Sabe-se que o carvão mineral é uma das maiores fontes de energia não renovável da Terra. No Brasil, as fontes produtoras estão restritas à Região Sul, nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A sua prospecção tem diminuído e até mesmo refreada, em vista das questões de sustentabilidade provenientes das emissões atmosféricas poluentes que contribuem para o efeito estufa.

A cinza volante, com baixos teores de cálcio (ASTM tipo F), é uma pozolana, formada, essencialmente, por sílica e alumina, o que não possui propriedades cimentantes, mas quando tem finura adequada e em presença de umidade, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes.

Assim, a cinza volante (CV) possui influência benéfica na diminuição da porosidade e no aumento da resistência do concreto em longo prazo, através da reação com o hidróxido de cálcio remanescente da hidratação do cimento e da formação de novas fases de silicato de cálcio hidratado, conforme citado no tópico anterior.

Os benefícios da CV para o concreto no estado fresco são significativos, como: o aumento no tempo de pega, melhora na coesão e trabalhabilidade, diminuição da exsudação e segregação, facilitando o transporte e o bombeamento a grandes distâncias (VAGUETTI, 1999).

Para Aïtcin (2000), o uso de cinza volante de boa procedência e de qualidade deve ser seriamente considerado para execução de CAD com resistência entre 50 e 75 MPa. Acima desse limite de resistência, o uso dessa pozolana deve ser desconsiderado ou efetuado em combinação com a sílica ativa.

Vale ressaltar também que, além das vantagens técnicas acima citadas, tal substituição traz vantagens econômicas, porque a substituição de um produto nobre e caro como o clínquer por um subproduto abundante e barato acarreta consequências econômicas e ecológicas, porque se utiliza um subproduto que, se não fosse utilizado, seria descartado no meio ambiente.

2.2.4.2 Cinza de casca de arroz (CCA)

No Rio Grande do Sul, em todo o território do Uruguai e no nordeste da Argentina, a agricultura é um dos pilares econômicos, em que o arroz se destaca como uma das culturas de maior produção, tendo em vista as condições favoráveis de topografia e solo para esse plantio.

A cinza de casca de arroz (CCA) é um subproduto da queima da casca de arroz a céu aberto ou da combustão controlada ou não em indústrias. Ela é utilizada como fonte de energia para beneficiamento do próprio grão ou ainda como fonte combustível em diversos processos industriais. A cinza obtida pela queima da casca de arroz é uma pozolana, pois apresenta, em geral, boa reatividade com o CH e possibilita a sua utilização no concreto, conferindo condições de durabilidade.

Inúmeras pesquisas realizadas nas últimas décadas atestam a utilização da CCA como adição mineral do concreto. Quando é produzida pela combustão controlada, é uma pozolana altamente reativa (MEHTA; MONTEIRO, 2008), já que possui a habilidade de contribuir para o aumento da resistência mecânica nas idades iniciais do concreto e também de propiciar um aumento de durabilidade.

De acordo com Duarte (2008), uma característica importante que a CCA deve ter é o índice de atividade pozolânica, que depende da finura da cinza e do teor de sílica amorfa. Este último é determinado pelo processo de queima da casca de arroz, principalmente, pelos parâmetros de temperatura e de tempo de queima. A cinza de casca de arroz que possui queima controlada também é denominada de sílica de casca de arroz, devido a suas propriedades.

Conforme relata Mehta e Monteiro (1994), no beneficiamento do arroz, cada tonelada produz ao redor de 200 kg de casca, e esta, por combustão, gera 40 kg de

cinza, que geralmente contém altos teores de sílica reativa ou não. Após um processo de moagem, as partículas mais finas desenvolvem atividade pozolânica.

Essa questão tem despertado nos pesquisadores, principalmente da área tecnologia do concreto, uma motivação para a descoberta de soluções que visem ao aproveitamento desses resíduos, minimizando os efeitos danosos à natureza e melhorando as características de durabilidade. Isso ocorre, porque a CCA tem apresentado um desempenho bastante satisfatório, comparável, inclusive, com a sílica ativa. A CCA, mesmo que presente em quantidades medianas (da ordem de 30%), é capaz de consumir quase que completamente o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento, melhorando, assim, a resistência do concreto tanto ao ataque por ácido, quanto ao por sulfatos (MEHTA; MONTEIRO 1994).

A viabilidade da substituição parcial do cimento por CCA já foi comprovada através de resultados positivos, como: economia de cimento, aumento da resistência mecânica e durabilidade do concreto. No entanto, os benefícios são melhores, quando a queima for controlada, sendo esse um dos principais fatores de contribuição para que a tal pozolana não ganhasse interesse no mercado, diferente de outras pozolanas, como a Cinza Volante e Sílica Ativa, cujos processos de industrialização e/ou emprego de são mais diretos.

Castro (2003), quando analisou concretos com adições minerais, entre eles a cinza de casca de arroz, obteve resultados de desempenho global, no que se refere à resistência, à compressão, ao módulo de deformação e à absorção de água, semelhantes e até superiores ao concreto de referência sem adições.

Duart (2008) analisou a evolução da resistência em concretos teores de cinza de casca de arroz natural e com beneficiamento, moída, aos 28 e 91 dias. Com isso, obteve resultados satisfatórios aos 91 dias de idade, pois o acréscimo das resistência, nessa idade do concreto com CCA moída, foi superior ao traço de referência sem adição. Da mesma forma, Meira (2009), estudando as propriedades mecânicas de concretos com adições de CCA, a partir dos resultados obtidos, indicou que existe viabilidade técnica de aplicação CCA natural em concretos com função estrutural para o teor de 15% de substituição.

Quanto aos requisitos de durabilidade frente à penetração de cloretos, Pedroso (2009) ressalta em sua pesquisa que, para os teores de 15 e 25% de substituição, natural ou moída, proporcionaram uma melhoria na durabilidade a propósito da penetração dos íons de cloretos. Isso está associado à menor

permeabilidade proporcionada pela adição de CCA. Sobre a carbonatação, Hoppe (2008) estudou a adição de CCA sem moagem, através de ensaios acelerados de carbonatação. O autor relata que adição proporciona um refinamento da estrutura de poros; prepondera, no entanto, o efeito da menor reserva alcalina apresentada pelos concretos com incremento de CCA, resultando em uma propagação maior das reações de neutralização, quando comparado a um concreto de referência, sem adição.

Por outro lado, analisando os efeitos da carbonatação natural, Martinelli (2010) expõe que, de maneira geral, é possível a substituição de 15% do cimento por CCA natural na produção de concreto e por algumas misturas como 25% CCA nas relações a/ag 0,45 e 0,55, não acarretando profundidades de carbonatação prejudiciais e melhorando quesitos como a resistência e a durabilidade.

2.2.4.3 Sílica ativa

A sílica ativa (SA), também conhecida por microssílica, sílica volatizada ou simplesmente fumo de sílica, é um subproduto da fabricação de silício ou ligas de ferro-silício, a partir de quartzo de elevada pureza em fornos a arco e de indução das indústrias de silício metálico.

Na produção das ligas de ferro-silício e de silício metálico em fornos elétricos de redução, ocorre a formação de uma fumaça densa constituída por gases e pequenas partículas (poeira). A poeira contida na fumaça é constituída por pequenas partículas de sílica amorfa, contendo, na maioria das vezes, um teor de SiO_2 maior do que 80% e são denominadas sílica ativa. Dessa forma, esse subproduto, considerado indesejável pelas indústrias de processamento de ligas, pode encontrar campos de aplicação muito rentáveis, principalmente na indústria da construção civil, uma vez que o seu tamanho bastante reduzido (alta superfície específica) e o alto teor de sílica amorfa o tornam um excelente material pozolânico. (KULAKOWSKI, 2002).

A maioria das partículas de SA possuem diâmetro entre 0,03 μm e 0,3 μm , sendo que a dimensão média é aproximadamente 0,1 μm . A massa específica situa-se na ordem de 2,20 g/cm^3 . Com essas pequenas partículas, obtém-se uma

microestrutura da pasta mais densa e uniforme, reforçando a zona de transição pasta-agregado, contribuindo para o acréscimo de resistência e impedindo a entrada de agentes agressivos devido à maior compacidade do concreto. (NEVILLE, 1997).

Mehta e Monteiro (1994) atentam para a distribuição granulométrica das partículas de SA, uma vez que são duas ordens de grandezas menores que a do cimento Portland. Esse comportamento caracteriza a SA como altamente pozolânica, mas, ao mesmo tempo, aumenta o consumo de água no concreto, o qual só é solucionado, com o emprego de aditivos plastificantes.

Do mesmo modo, Kulakowski (2002) relata que a sílica ativa vem sendo muito empregada na indústria da construção civil em materiais à base de cimento, como material suplementar ao cimento e na composição de concretos e argamassas. No entanto, o emprego de sílica ativa em matrizes à base de cimento leva a uma série de ações, em função das interações químicas e físicas, que se refletem nas propriedades desses materiais.

2.3 Técnicas de avaliação da microestrutura de Concretos

É de fundamental importância avaliar a microestrutura da pasta de cimento do concreto, porquanto essa influência diretamente na resistência mecânica e na durabilidade do mesmo.

Para Ramachandran (1999), o constituinte ativo do concreto é a pasta de cimento. Assim, a durabilidade do concreto é altamente dependente, sendo muitas das propriedades dele determinadas pela microestrutura da pasta.

O estudo da macroestrutura pode ser implementado mediante técnicas apropriadas, em virtude das dimensões microscópicas das partículas, conforme apresentado na Figura 2.10.

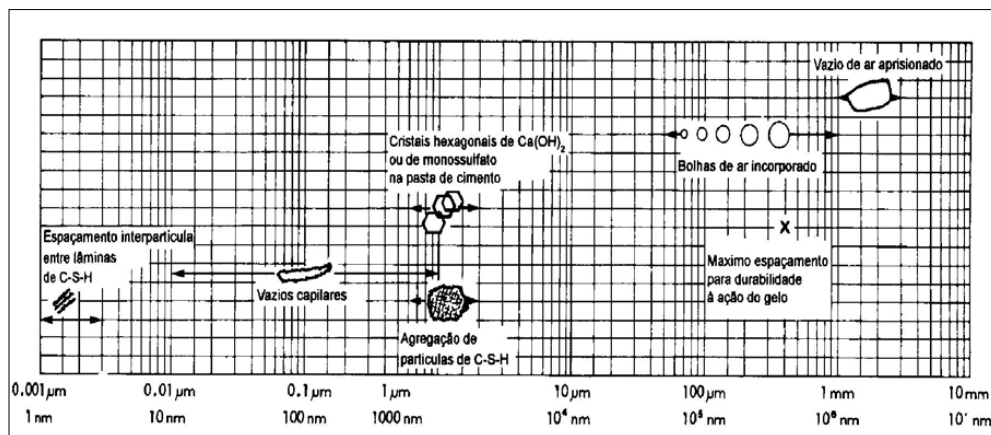


Figura 2.10 - Dimensões gerais dos componentes da microestrutura do concreto (Mehta e Monteiro 1994).

A aplicação do método de microscopia eletrônica aos materiais à base de cimento é ainda recente e consiste na obtenção de imagens de amostras com o microscópio eletrônico de varredura e posterior digitalização, binarização e tratamento (SATO, 1998).

Utiliza-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) quando se pretende observar amostras espessas, ou seja, não transparente a elétrons. O motivo de se utilizar esse equipamento está associado à alta resolução e à grande profundidade de foco, o que resulta em imagens com aparências tridimensionais. Além disso, o MEV possibilita a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de microns. Os métodos de análise qualitativa e semi-quantitativa encontram-se disponíveis no sistema Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e são usualmente utilizados, pois permitem, de forma rápida, a identificação da composição dos elementos presentes na amostra (Figura 2.11).

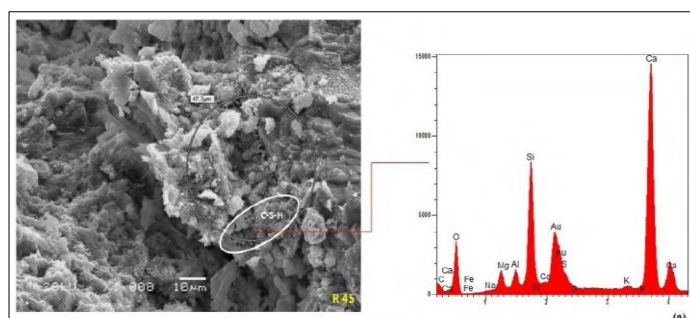


Figura 2.11 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura acompanhada de um EDS do C-S-H (DUART, 2008).

No estudo da microestrutura do concreto, três fases são de grande importância: agregado, matriz da pasta de cimento e uma interface bem definida entre essas, denominada interface pasta agregado ou Zona de Transição (ZT), o que pode ser bem discernido por meio das micrografias de MEV.

Outro ensaio amplamente utilizado para a investigação da microestrutura é a análise por difração de raios-X (DRX). De acordo com Gomes (2005), o ensaio possui maior caráter qualitativo, ou ainda, semi-quantitativo, pois está baseado na identificação das fases cristalinas presentes nas pastas de cimento. A análise dos difratogramas é feita a partir dos picos com variadas intensidades e diferentes ângulos, isto é, distâncias interplanares. A difração de raios-X (DRX) permite a identificação da fase cristalina, que compõe materiais à base de cimento, e a obtenção de importantes informações sobre suas características cristalográficas. As informações são exibidas através de um gráfico, conforme exposto na Figura 2.12.

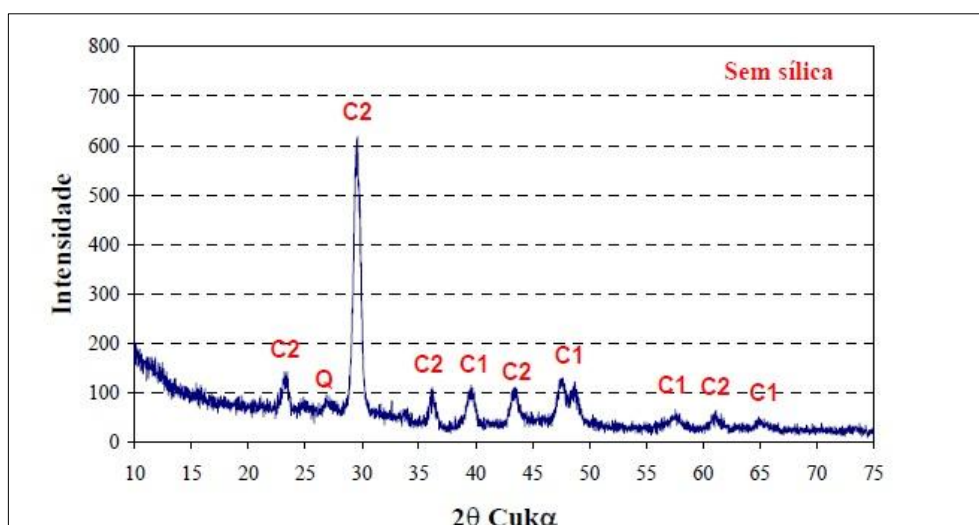


Figura 2.12: Gráfico resultante do ensaio de difração de raio X de um concreto de referência cimento CII (SILVA, 2007).

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio também é muito utilizado para investigação da microestrutura do concreto, especificamente da estrutura de poros da pasta. O ensaio é utilizado para determinar o volume e a distribuição do diâmetro médio dos poros na pasta de cimento Portland. Nesse método, o mercúrio penetrará nos poros, sob a ação de pressão externa e sem a ação da capilaridade. Já o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é bastante empregado, uma

vez que é um método simples, mas que não consegue medir a distribuição real dos tamanhos das diferentes geometrias dos poros.

Para Roy et al. (1993), a distribuição dos tamanhos dos poros em materiais precisa ser exibida em limites inferiores e limites superiores. Os limites superiores da distribuição dos poros variam com a relação água/aglomerante e com o grau de hidratação.

Nesse método, o mercúrio é forçado a penetrar nos poros da amostra com pressões crescentes. Como o mercúrio é um material que não molha superfície dos poros, a pressão de intrusão pode determinar o diâmetro dos poros, desde que se conheça, evidentemente, o ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra ensaiada. A porosimetria de mercúrio é baseada na lei da permeabilidade, a qual domina o efeito de um líquido que penetra em pequenos poros.

Para Metha e Monteiro (1994), a porosidade capilar é influenciada pela relação a/ag e também pelo grau de hidratação e, em pastas bem hidratadas e com relações a/ag baixas, o diâmetro dos poros capilares fica entre 10 e 50 nm, enquanto, em pastas com relações a/ag mais altas, o diâmetro dos poros capilares está entre 30 e 50 nm.

A distribuição dos tamanhos dos poros é determinada pelo volume de mercúrio inserido em cada incremento de pressão, e a porosidade total é determinada pelo volume total introduzido. A Figura 2.13 apresenta o gráfico da distribuição de poros fornecido pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

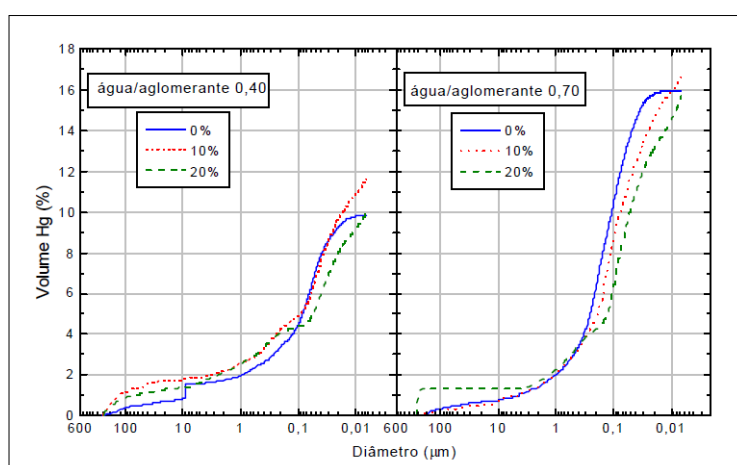


Figura 2.13: Gráfico resultante do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio de diferentes traços de concreto (Kulakowski, 2002).

Conforme apresentado, a análise microestrutural oferece possibilidade de avaliar qualitativamente a microestrutura dos concretos. Essa avaliação é importante para que se possam compreender os fatores que influenciam nas propriedades de resistência e na durabilidade dos materiais.

Especificamente à carbonatação, as técnicas apresentadas para o estudo da microestrutura de concreto com pozolanas são muito importantes, porque fornecem informações qualitativas e também, pelo menos semi-quantitativas, a fim de avaliar as diferenças entre as diversas misturas estudadas em relação a um concreto de referência, sem adições minerais.

CAPÍTULO III

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia Empregada

O programa experimental foi elaborado com o objetivo de avaliar a influência das adições pozolânicas no comportamento de concretos frente à carbonatação natural, em corpos de prova com 14 anos de idade. Foram utilizados corpos de prova de concreto moldados no ano de 1997 que estavam conservados e abrigados em ambiente coberto. Estes corpos, na pesquisa realizada por Vaghetti (1999), originaram a sua dissertação de mestrado intitulada: "Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento portland".

Nessa época, moldaram-se e analisaram-se concretos compostos por misturas binárias (sílica ativa, cinza volante, cinza de casca de arroz) e ternárias (cinza volante e sílica ativa, cinza volante e cinza de casca de arroz) e um concreto de referência, ou seja, sem nenhuma adição. As amostras totalizaram 06 famílias de concretos, sendo três misturas binárias constituídas de cinza de casca de arroz, cinza volante e sílica ativa; duas misturas ternárias, com cinza de casca de arroz e cinza volante e com cinza volante e sílica ativa, e, por fim, um concreto de referência, totalizando 16 traços com três relações a/ag nominais: 0,35, 0,45 e 0,55. Para as misturas binárias e ternárias, os teores de adição foram de até 25% de substituição do cimento em massa.

Com o intuito de avaliar quantitativamente e qualitativamente o desempenho das adições minerais e sua influência na carbonatação, o trabalho experimental foi desenvolvido em três etapas distintas. A primeira etapa constituiu-se de estudo prévio, em que foi analisada a metodologia empregada por Vaghetti (1999) na sua pesquisa, com o objetivo de familiarizar-se com os materiais e os procedimentos utilizados anteriormente. Assim, procurou-se fazer um levantamento de dados das

propriedades dos materiais empregados, das moldagens realizadas, dos ensaios efetivados e dos resultados obtidos na época. Ainda nessa etapa, analisou-se a metodologia de um trabalho publicado no 43º Congresso Brasileiro do Concreto (ISAIA, VAGHETTI E GASTALDINI, 2002). Neste, foram apresentados os resultados de carbonatação natural até 2 anos de idade dos corpos de prova em estudo. Avaliaram-se também, nessa etapa, os resultados das profundidades de carbonatação dos CPs com 4 anos de idade.

Em um segundo momento, foram realizados os ensaios de verificação da profundidade de carbonatação natural e cálculo dos coeficientes de carbonatação aos 14 anos de idade, assim, identificando o avanço do fenômeno em longo prazo. Por último, já na terceira etapa, foram extraídas as amostras para realização dos trabalhos de investigação da microestrutura, através de ensaios que serão expostos nos tópicos a seguir. A partir da conclusão das três etapas citadas, realizaram-se análises dos resultados, com o objetivo de buscar o entendimento do fenômeno e da sua relação entre os ensaios de curto e longo prazo.

3.2 Propriedades dos materiais utilizados

O ponto de partida dos trabalhos foi identificar as 06 famílias de concreto. Estas perfazem um total de 16 traços, com três relações água/aglomerante 0,35, 0,45 e 0,55, compostas por misturas binárias e ternárias. Desse modo, houve o intento de se informar dos materiais utilizados para a moldagem dos corpos de prova.

3.2.1 Cimento

O aglomerante utilizado na pesquisa foi o cimento Portland de alta resistência inicial, CP V – ARI. Este cimento foi escolhido por ser considerado que possui baixo teor de adições, possuindo uma granulometria mais fina. Apresentam-se, a seguir, os resultados dos ensaios físicos, químicos e mecânicos realizados com cimento,

além de sua composição granulométrica e o difratograma de Raios-X. A tabela 3.1 apresenta a composição química e as características do cimento utilizado na pesquisa.

Tabela 3.1 - Propriedades químicas e físicas do cimento (adaptado de VAGHETTI, 1999)

Componentes	CP V - Ari	Exigência da NBR 5733 ⁽¹⁾	Ensaio	Resultados	Exigência da NBR 5733 ⁽¹⁾
Perda ao fogo	1,94	≤4,5	Início pega - mim	215	>1h
SiO ₂	20,97	n.e	Fim de pega - mim	290	<10h
Al ₂ O ₃	4,64	n.e	Resíduo #0,075 (%)	0,28	≤6,5
Fe ₂ O ₃	3,36	n.e	Resíduo #0,045 (%)	1,8	n.e
CaO	60,86	n.e	Superfície especific.(m ² /kg)	463	>300
MgO	3,66	≤6,5	Massa específica (Kg/dm ³)	3,14	n.e
SO ₃	2,69	≤3,5	Resistência (idade -dias)	fc (Mpa)	fc (Mpa)
Na ₂ O	0,09	n.e	1	14,2	14
K ₂ O	0,85	n.e	3	32	24
Res. Ins	0,37	≤1	7	45,5	34
CaO livre	1,09	n.e	28	58,9	n.e

(1) NBR 5733:1989 – Cimento Portland de alta resistência inicial

Nos resultados da análise química, da tabela 3.1, pode-se verificar que o cimento está de acordo com a norma NBR 5733:1989 para o cimento Portland de alta resistência inicial, com resíduo insolúvel ≤ 1,0% e perda ao fogo ≤ 4,5%. A tabela 3.2 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de cimento utilizado.

Tabela 3.2 - Distribuição granulométrica do cimento (VAGHETTI, 1999)

Diametro (µm)	% Passante
1	9.82
5	37.85
10	56.24
20	81.58
40	99.7
60	100
80	100
100	100
130	100

Na análise dessa distribuição, constata-se que mais de 50% da massa das partículas possuem dimensão inferior a 20 μm . A Figura 3.1 apresenta o difratograma de Raios-X do cimento ARI utilizado na pesquisa. Observa-se que a intensidade dos picos de C_3S são bastante intensos em relação aos de C_2S , evidenciando a predominância da alita sobre a belita, característica intrínseca a esse tipo de cimento.

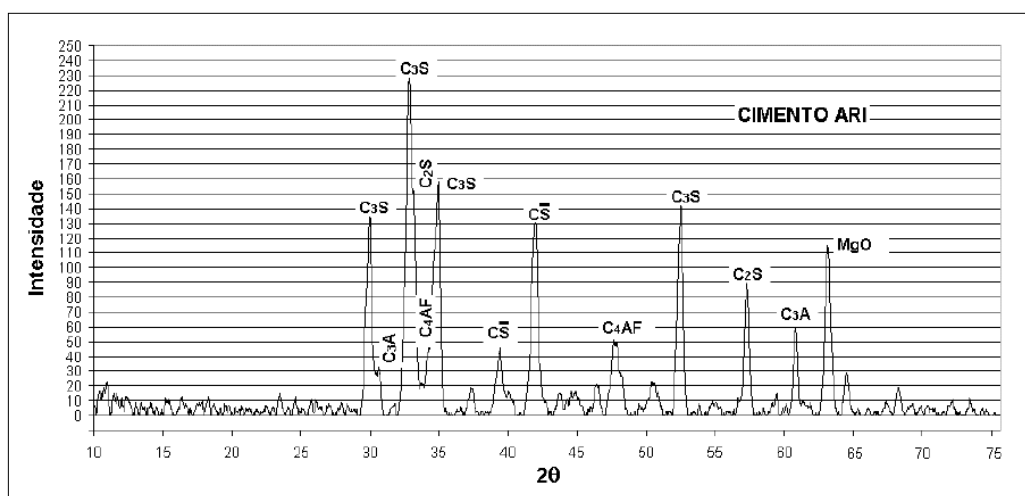


Figura 3.1 Difratograma de Raios-X do cimento CPV - ARI (VAGHETTI 1999).

3.2.2 Pozolanas

Foram utilizados três tipos de pozolanas na pesquisa, sendo que apenas a sílica ativa é industrializada e adquirida em um fabricante nacional. As demais pozolanas, a cinza de casca de arroz e a cinza volante, são subprodutos agroindustriais e foram doados por empresas da região, conforme se descrevem as procedências abaixo.

- Cinza volante: indústria Riocell (Guaíba/RS);
- Sílica ativa: do tipo não densificada, de fornecedor nacional;
- Cinza de casca de arroz: proveniente da queima não controlada da casca de arroz, em engenho da região de Santa Maria.

Conforme Vaghetti (1999), as pozolanas passaram por processos de moagem de uma hora em moinho de bolas, peneiramento e secagem no laboratório a 110°C em estufa. A Tabela 3.3 apresenta a composição química das pozolanas utilizadas. Observa-se que todas as adições minerais apresentaram teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 90%, o que lhes confere um caráter potencial de boa pozolanicidade, conforme mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química das Pozolanas (Adaptado VAGHETTI 1999)

Componentes	Cinza Volante	Cinza C. Arroz	Sílica Ativa	Exigência NBR 13956 ⁽¹⁾	Exigência NBR 12653 ⁽²⁾
Perda ao fogo	1,00	2,83	3,32	≤6,0	≤6,1
SiO ₂	65,50	92,24	94,46	≥85	n.e
Al ₂ O ₃	25,89	0,25	0,15	n.e	n.e
Fe ₂ O ₃	3,15	0,59	0,14	n.e	n.e
CaO	0,34	0,78	0,62	n.e	n.e
MgO	1,53	0,48	0,76	n.e	n.e
SO ₃	*	*	*	n.e	≤5,0
Na ₂ O	0,21	0,03	0,29	n.e	n.e
K ₂ O	1,98	2,12	0,92	n.e	n.e
Res. Ins	*	*	*	n.e	n.e
CaO livre	*	*	*	n.e	n.e

(1) NBR 13956:1997 – Sílica ativa para uso em cimento portland, concreto argamassa e pasta de cimento portland – Especificação

(2) NBR 12653:1992 – Materiais Pozolânicos – Especificações
n.e – Não especificado

A Tabela 3.4 e a Figura 3.2 apresentam a distribuição granulométrica das partículas das pozolanas utilizadas.

Tabela 3.4 – Composição granulométrica das pozolanas (Adaptado VAGHETTI 1999).

Diâmetro	% Passante		
	Cinza Volante	Sílica ativa	Cinza C. Arroz
1	2.84	1.55	3.82
5	12.04	13.81	37.12
10	24.73	40.19	65.79
20	45.84	90.69	95.44
40	75.41	100	100
60	90.48	100	100
80	96.81	100	100
100	99.16	100	100
130	99.69	100	100

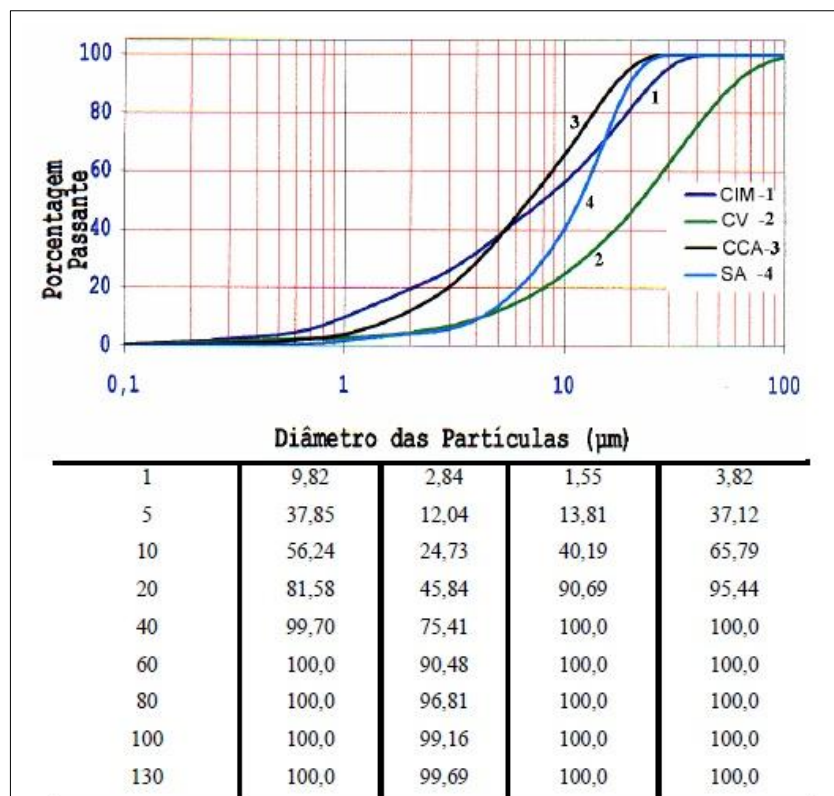


Figura - 3.2 Distribuição granulométrica do cimento e das pozolanas.

A partir da análise dessa distribuição, constatam-se características concordantes do CV e da CCA com os ensaios físicos. A sílica ativa apresentou resultados inconsistentes, principalmente para o diâmetro médio, com valor de 11,72 µm, sendo que o valor médio para este material está ao redor de 0,1 µm. (VAGHETTI, 1999). Provavelmente, esse baixo valor do D médio seja consequência da dificuldade de dispersão da sílica ativa no preparo do ensaio de granulometria a laser.

A tabela 3.5 apresenta os resultados dos ensaios físicos realizados com as pozolanas em estudo.

Tabela 3.5 Ensaio de caracterização física das pozolnas (Vagheti 1999).

Ensaio	Cinza Volante	Silica ativa	Cinza C. Arroz
Resíduo #0,075 (%)	2.11	nd	3
Resíduo #0,045 (%)	13.2	1	0.2
Superfície especif.(m ² /g) (BET)	1.5	17.2	18.9
Superfície esp.(m ² /kg) Blaine	391	nd	nd
Massa específica (kg/dm ³)	2.19	2.15	2.16

nd: não definido

A tabela 3.6 apresenta o ensaio de atividade pozolânica das adições com o cimento. Ele foi realizado, de acordo com a NBR 5752.

Tabela 3.6 – Atividade pozolânica com o cimento (Vagheti ,1999)

	Cinza Volante	Silica ativa	Cinza C. Arroz	Cimento
% água p/ consistência normal	108	150	110	100
pozolanidade c/cimento (%)*	77	60**	92	100

*% da resistência à compressão relativa ao cimento de referência

** resultado anômalo porque as superfícies BET da SA estão entre as da CCA e CV. Pode ter acontecido dispersão insuficiente na mistura.

Os difratogramas de Raios-X, mostrados na Figura 3.3, apresentam os principais minerais detectados no ensaio, para as três pozolanas utilizadas na pesquisa. A SA apresentou-se amorfa; os minerais quartzo, hematita e mulita foram encontrados para a CV e, para a CCA, os minerais quartzo e cristobalita.

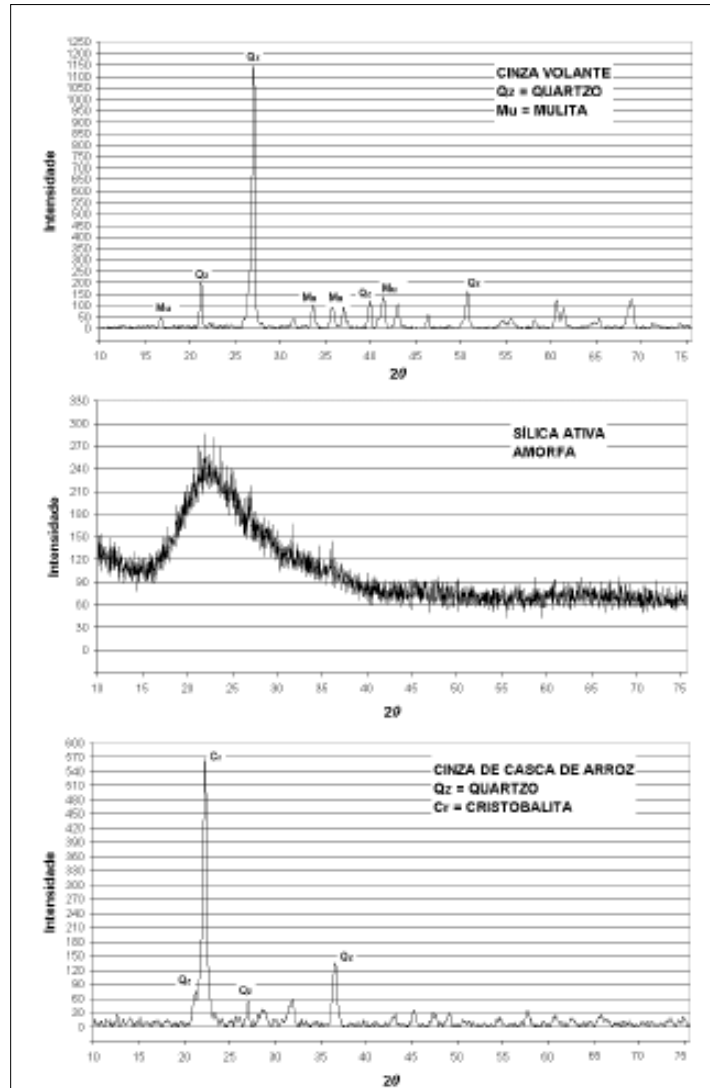


Figura 3.3 Difratoograma de Raios-X das pozzolanas (Vagheti 1999).

3.2.3 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi areia do rio Vacacaí, natural e quartzosa, lavada e peneirada na peneira #6,3 mm para limpeza de impurezas. Posteriormente, foi seca em estufa a 110°C . A areia utilizada possui uma granulometria contínua, conforme Figura 3.3, favorecendo a consistência e a trabalhabilidade do concreto.

3.2.4 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado foi pedra britada de rocha basáltica, com partículas na maioria de forma equidimensional e diâmetro máximo de 19 mm. A pedra foi lavada e seca ao ar ambiente. A distribuição granulométrica da brita é mostrada na Figura 3.4 e suas propriedades físicas na Tabela 3.7.

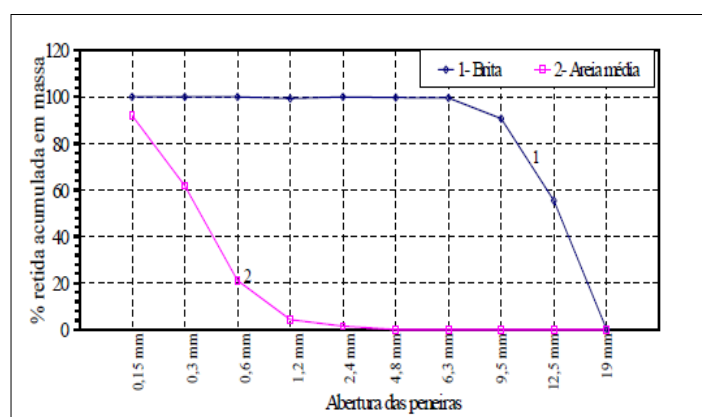


Figura 3.4 Composição granulométrica dos agregados (Vaghetti 1999).

Tabela 3.7 – Propriedade dos agregados (Vaghetti ,1999).

PROPRIEDADES DOS AGREGADOS		
Peneiras	Brita (%)	Areia Média (%)
12,5	55	-
9,5	91	-
6,3	100	-
4,8	100	-
2,4	100	2
1,2	100	4
0,6	100	21
0,3	100	62
0,15	100	92
Módulo de finura	6,91	1,81
Dim. Max Caract. (mm)	19,00	1,20
Massa específica (Kg/dm ³)	2,46	2,61
Massa unitária (Kg/dm ³)	1,32	-
Absorção de água	3,01	-
Índice de forma	2,73	-

A partir do gráfico, observam-se curvas mais inclinadas, favorecendo uma granulometria contínua, tanto para a brita, quanto para a areia média fina. Tal fato resulta em uma melhor consistência e trabalhabilidade para o concreto. Com relação à forma dos grãos, o índice de forma de 2,73 para o agregado graúdo mostra-se dentro do especificado pela NBR 7211:1993, que não deve ser superior a 3,00.

3.2.5 Aditivo

O aditivo usado para conferir a trabalhabilidade desejada aos concretos foi o “Sikament”, produto da empresa Sika S/A. É um aditivo superplastificante isento de cloretos, à base de naftaleno, do tipo F da ASTM C494. O teor de sólidos foi 32,5%, a densidade 1,18 kg/dm³ e o pH= 7,68.

3.3 Moldagens e Dosagem dos Concretos

Conforme Vaghetti (1999), os concretos foram dosados pelo método experimental, buscando atingir a melhor trabalhabilidade e coesão das misturas. Para os níveis de resistência pretendidos, o autor fixou as relações a/ag em 0,35; 0,45 e 0,55. A dosagem das pozolanas nos concretos deu-se em dois níveis de substituição de igual massa de cimento: normal e alto. No entanto, devido ao elevado grau de carbonatação das misturas com teores altos de adição, optou-se por trabalhar, nesta pesquisa, apenas com os teores normais de adições, uma vez que os tais teores apresentam uma melhor avaliação visual das profundidades carbonatadas.

Considerou-se como nível normal as taxas de substituição geralmente empregadas em pesquisas e mesmo em obras, segundo relatos da literatura (até 25% para a cinza volante e CCA, e 10% para a sílica ativa). Em geral, as taxas normais são aquelas que propiciam resultados adequados, com bom desempenho quanto à durabilidade e à resistência dos concretos.

As moldagens dos corpos de prova foram realizadas nos meses de julho a agosto de 1997, no Laboratório de Materiais e Construção Civil da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Essa pesquisa objetivou verificar a influência dos teores normais e elevados 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 CPs destinados aos ensaios de carbonatação natural foram acondicionados para o processo de cura de úmida por 7 dias, posteriormente, os CPs 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, 2, 4 e até o presente, 14 anos. A Figura 3.5 apresenta o acondicionamento dos corpos de prova, após 14 anos de idade.



Figura 3.5 - Acondicionamento dos corpos de prova com 14 anos de idade.

A presente pesquisa teve como objetivo estudar a carbonatação de um concreto de referência e cinco misturas com adição de pozolanas, sendo três misturas binárias e duas ternárias, conforme os teores apresentados na Tabela 3.8. Os traços, com teores acima de 25% de pozolanas, não puderam ser avaliados, porque apresentaram carbonatação total ao longo da seção transversal dos corpos de prova.

Tabela 3.8 - Proporcionalamento das adições pozolanas

POZOLANAS	TEOR DE ADIÇÃO
Cinza Volante (CV)	25%
Silica Ativa (AS)	10%
Cinza de Casca Arroz (CCA)	25%
CV + S.A	15 + 10%
CV + CCA	10 + 15%

O quadro 3.1 apresenta as quantidades de materiais por metro cúbico de concreto utilizado nas moldagens dos corpos de prova

Tipo Mistura	a/ag	Cimento kg/m³	CV kg/m³	SA kg/m³	CCA kg/m³	AREIA kg/m³	PEDRA kg/m³	ÁGUA kg/m³	ADITIVO l/m³
REF	0.344	539				582	1035	178	7.01
	0.436	394				733	1040	168	3.94
	0.565	307				810	1032	172	1.54
S.A 10%	0.345	482		54		557	1049	169	16.05
	0.413	356		40		720	1060	155	8.3
	0.562	275		31		795	1039	167	4.59
CV 25%	0.340	445	148			433	1050	181	20.16
	0.451	290	97			683	1054	170	4.25
	0.564	228	76			774	1047	167	3.95
CCA 25%	0.356	395			132	516	1063	161	26.32
	0.450	290			97	680	1058	166	7.72
	0.557	228			76	772	1052	165	4.56
CV+S.A (15+10)%	0.334	399	80	53		527	1069	163	14.9
	0.441	291	58	39		686	1058	165	5.81
	0.557	228	46	31		773	1051	165	4.57
CV+CCA (10+15)%	0.345	397	53		79	524	1064	164	17.23
	0.442	291	39		58	686	1058	165	9.16
	0.554	229	31		46	774	1051	165	6.61

Quadro 3.1 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto

3.4 Ensaios de Carbonatação Natural

3.4.1 Profundidade Carbonatada

Com a intenção de verificar a influência das pozolanas frente à carbonatação natural de concreto em longo prazo (ou seja, aos 14 anos de idade), nesta etapa, foi realizada a leitura da profundidade de carbonatação, seguindo os preceitos do RILEM CPC-18 (1988). Os corpos de prova foram rompidos diametralmente, determinando-se, então, a profundidade carbonatada, através do uso de indicador químico, isto é, a partir da aspersão de uma solução composta de 70% de álcool absoluto, 28% de água destilada e 2% de fenolftaleína sobre a superfície do concreto.

A solução é utilizada para caracterizar o pH, sendo um indicativo da zona carbonatada e não carbonatada, que é possível identificar através da mudança de pH. A cor violeta caracteriza um pH alto, maior que doze, e uma faixa incolor, em que o pH se encontra abaixo de nove. A Figura 3.6 apresenta um corpo de prova, após a aspersão da solução de fenolftaleína.



Figura 3.6 - Corpo de prova com a aspersão de fenolftaleína.

Com a imagem, observa-se que a região incolor, a partir da superfície, indica o concreto carbonatado, e seu núcleo, na cor violeta, a área não carbonatada. Após

a aspersão da solução, foi tirada uma foto digital do CP em alta resolução. Posteriormente, com essa imagem, realizou-se a medição da profundidade carbonatada média, com o auxílio dos programas Autocad e da planilha Excel, para realizar o tratamento estatístico dos valores das leituras obtidas.

3.4.2 Coeficientes de carbonatação

Após a determinação das medidas das profundidades de carbonatação, foram realizados os cálculos dos coeficientes de carbonatação para as misturas. Estes indicam a profundidade carbonatada em função do tempo. Para o presente estudo, foi determinado o coeficiente de carbonatação natural expresso em milímetros/ $\sqrt{\text{ano}}$.

Os coeficientes representam uma estimativa da velocidade do fenômeno nos concretos, sendo proporcional à profundidade carbonatada em um determinado período de avaliação. Dessa forma, para um dado tempo, quanto maior o coeficiente, mais rápida a propagação de CO_2 no interior do concreto.

A fim de que se determine os coeficientes de carbonatação natural, foi utilizado procedimento analítico de regressão linear, empregando as profundidades carbonatadas em função da raiz quadrada da idade do ensaio. Os pontos obtidos são alinhados em uma reta de tendência com função identidade do tipo $f(x) = ax+b$, em que o coeficiente angular “a” é considerado o coeficiente de carbonatação.

Para dar consistência aos resultados, foram tomados os coeficientes de 0,5, 1, 2, 4 e 14 anos de idade. A Figura 3.7 apresenta um gráfico como exemplo para visualização da regressão linear e a obtenção dos coeficientes de carbonatação natural.

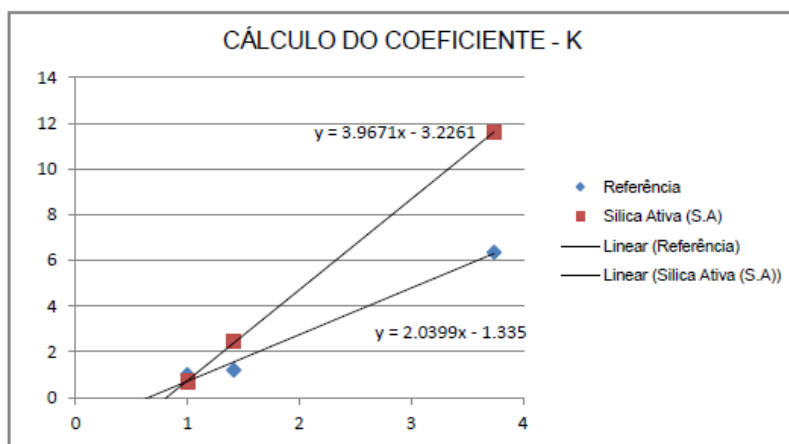


Figura 3.7 - Gráfico para o cálculo do coeficiente de carbonatação (K).

No presente trabalho, são reproduzidos todos os resultados obtidos no ensaio de carbonatação natural por Vagheti (1999) e Isaia, Vagheti e Gastaldini (2002) em curto e médio prazo. Juntamente com os resultados alcançados há 4 anos, analisados e calculados conforme acima se explicitou, existem também os obtidos há 14 anos, para que se possa ter ideia do desenvolvimento desses coeficientes em longo prazo.

3.5 Ensaios de investigação da microestrutura

A terceira etapa foi destinada aos ensaios referentes à caracterização da microestrutura. Foram executados quatro ensaios dos concretos de zonas carbonatadas e não carbonatadas, sendo eles: hidróxido de cálcio remanescente; porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM); difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A fim de analisar o comportamento da carbonatação com a profundidade, analisaram-se três camadas distintas de um mesmo corpo de prova, a partir da superfície externa para o interior, conforme é ilustrado pela Figura 3.8. Foram denominadas as camadas, de acordo com sua respectiva profundidade:

- Camada superficial – CS – localizada a 5 mm da superfície externa do corpo de prova.
- Camada intermediária – CI – localizada entre 5 e 15 mm da superfície externa do corpo de prova.
- Camada não carbonatada – CN – localizada a uma distância superior a 20 mm da superfície externa do corpo de prova.

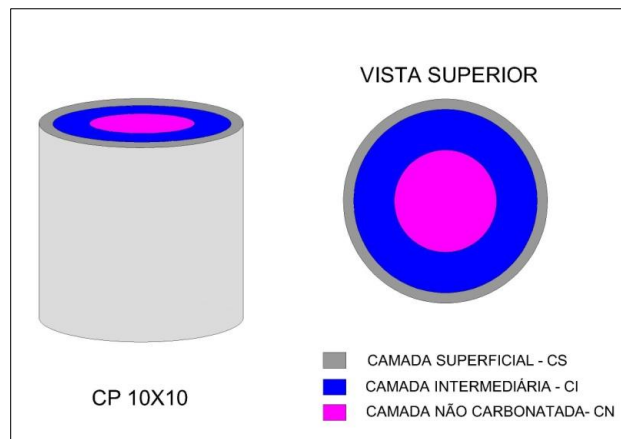


Figura 3.8 - Esquemática das camadas que serão analisadas no ensaio macroestrutural.

Essa divisão dos corpos de prova em camadas permite uma avaliação mais precisa dos efeitos da carbonatação na microestrutura dos compostos hidratados do cimento Portland. A partir dessa análise, foi possível ter conhecimento dos efeitos da carbonatação e da camada de cobertura da armadura, ao longo da exposição ao CO_2 .

3.4.1 Ensaio de teor de hidróxido de cálcio remanescente

O ensaio teve como objetivo identificar a presença da reserva alcalina no interior do concreto. O teor de hidróxido de cálcio (CH), na solução aquosa dos poros do concreto no processo de hidratação do cimento, é um dos principais fatores que influem na velocidade de propagação do fenômeno. Quanto maior o teor de CH,

maior será a reserva alcalina disponível, retardando o avanço da frente de carbonatação.

As amostras foram retiradas de cada camada dos corpos de prova e representou 20 g de pó passante na peneira # 0,075 μm . As amostras foram extraídas, através de furadeira elétrica de bancada com limitador de profundidade, para que o pó fosse extraído somente da camada observada. A Figura 3.9 apresenta a furadeira utilizada e uma amostra do pó extraído.



Figura 3.9 – (A) Furadeira utilizada na extração do pó. (B) Pó extraído para ensaio do teor de hidróxido de cálcio

Posteriormente, o pó foi tratado com álcool absoluto e filtrado com filtro de papel, a fim de paralisar as reações nas amostras. Em seguida, as amostras foram acondicionadas na estufa por 12 horas a 60°C, para depois serem colocadas em recipientes hermeticamente fechados, conforme a Figura 3.10.



Figura 3.10 – Amostra, na forma de pó, acondicionada em recipiente.

Por fim, as amostras foram embaladas e enviadas para o laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, onde foi realizado o ensaio do teor de hidróxido de cálcio remanescente por meio de análise química analítica.

3.4.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O objetivo do ensaio foi analisar as modificações provocadas nas estruturas de poros dos corpos de prova pelo fenômeno da carbonatação. O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é utilizado para determinar o volume e a distribuição do diâmetro médio dos poros na pasta de cimento Portland. Neste método, o mercúrio penetrará nos poros, sob a ação de pressão externa e sem a ação da capilaridade.

Foram extraídas amostras das três camadas em estudo: camada superficial, camada intermediária e camada não carbonatada, com o intuito de analisar a estruturas de poros de cada uma. Dessa forma, pôde-se identificar melhor as modificações da estrutura dos poros das superfícies externas às mais internas.

As amostras para o ensaio foram extraídas na forma de fragmentos, com tamanho aproximado de 5 mm de aresta, retirados da argamassa do concreto dos corpos de prova. Com o auxílio de uma serra, retirou-se uma fatia do corpo de prova e, posteriormente, foram extraídas as amostras com talhadeira e martelo. A Figura 3.11 apresenta o equipamento utilizado para extração das amostras.

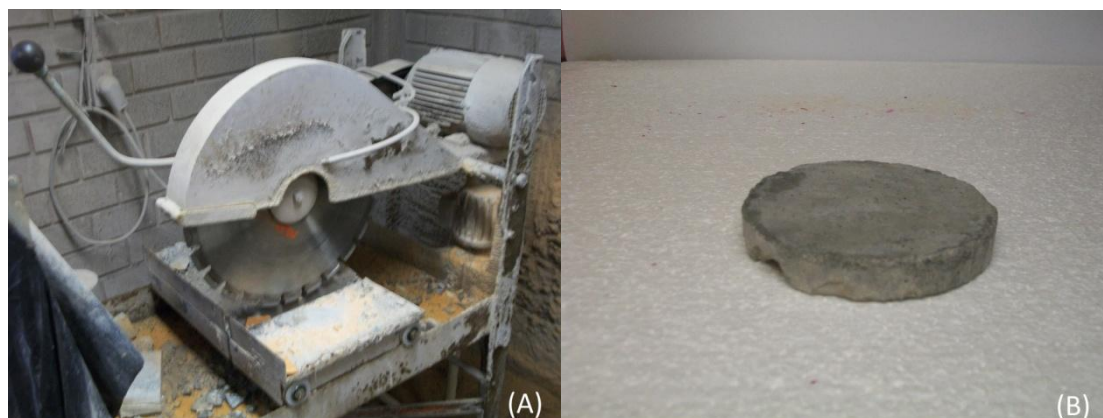


Figura 3.11 – (A) Serra utilizada para corte da fatia do CP. (B) Fatia do CP para extração das amostras.

Com a finalidade de remover a água livre e induzir a paralisação das reações de hidratação e pozolânicas sem correr o risco de alterar a microestrutura do material, as amostras foram imersas em álcool etílico absoluto por 24 horas e secas em estufa a 60°C por um período de 12 horas. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em recipiente hermeticamente fechado (Figura 3.12). O ensaio foi realizado na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

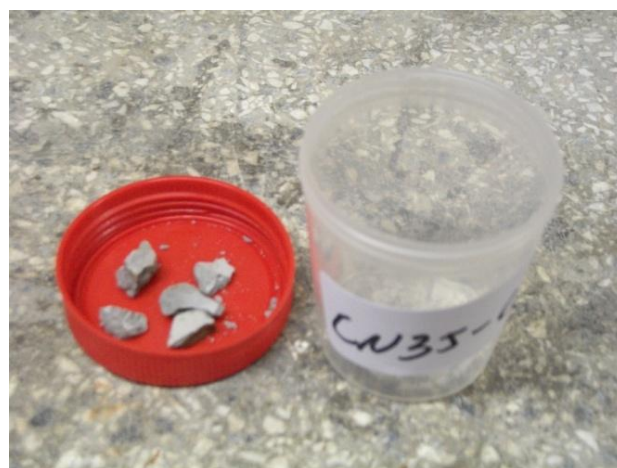


Figura 3.12 Amostra de concreto na forma de fragmentos

3.4.3 Ensaio de difração de Raios-X - (DRX)

Foi realizado o ensaio de difração de raios-X com o objetivo de identificar os picos das fases cristalinas e as alterações proporcionadas pelo fenômeno da

carbonatação. O ensaio de difração de raios-X permite a identificação das fases cristalinas e também as informações sobre a estrutura cristalográfica de amostras e quantificação das fases cristalinas e amostras dos materiais. A Figura 3.13 apresenta o difratometro de raios-X utilizado no ensaio.

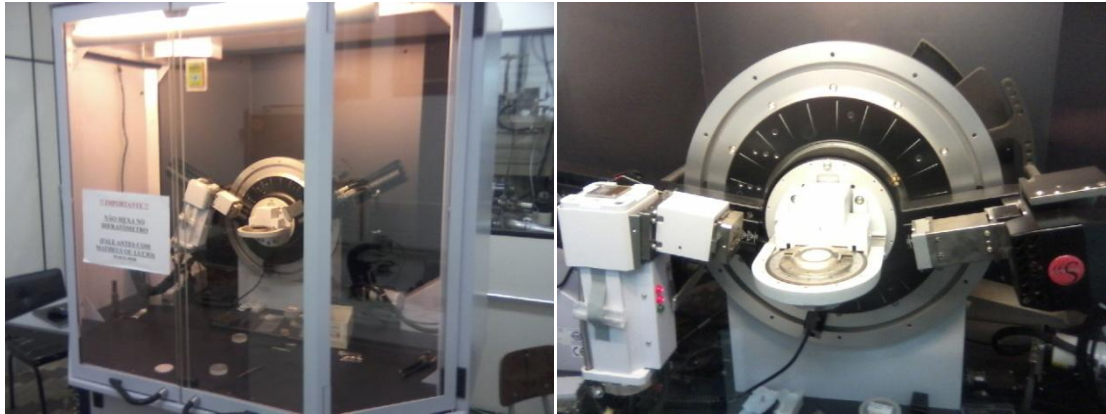


Figura 3.13 – Equipamento utilizado no ensaio de difração de Raios-X

As amostras consistiram-se da forma de pó passante na peneira # 0,075 μm , tendo recebido o mesmo tratamento das amostras para ensaio de hidróxido de cálcio remanescente citado no item 3.4.1. Elas foram ensaiadas no laboratório de magnetismo e de materiais magnéticos (LMMM) do departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura para os traços de concreto, com o intuito de investigar elementos como: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH), etringita (AFt), carbonatos de cálcio (CaCO_3), hidróxido de cálcio (CaOH_2), além de investigar a zona de transição entre a pasta e o agregado e vazios capilares. A partir das imagens do microscópio eletrônico de varredura, é possível obter, para uma imagem em análise, a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), o que permite identificar os

elementos químicos presentes no foco da análise. A Figura 3.14 apresenta o microscópio eletrônico de varredura utilizado na investigação da microestrutura.



Figura 3.14 - Microscópio eletrônico de varredura utilizado na realização dos ensaios.

As amostras para o ensaio consistiram de fragmentos de concreto que foram retirados das três camadas dos corpos de provas. Elas foram extraídas e tratadas, adotando o mesmo procedimento utilizado no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio citado no item 3.4.2. Antes das amostras serem levadas ao microscópio, foram colocadas em uma câmara para metalização da amostra, a qual consiste em revestir com uma fina camada de ouro, a fim de proporcionar interações elétricas necessárias para gerar as imagens quando colocadas no microscópio. Os ensaios de microscopia eletrônica foram realizados no departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria.

CAPÍTULO IV

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentadas as análises dos resultados obtidos e suas respectivas discussões, conforme o programa experimental. Em primeiro lugar, são expostos os resultados relativos aos ensaios de medição das profundidades carbonatadas até 14 anos de idade. Após isso, com os resultados obtidos, anteriormente, nas idades de 0,5, 1, 2 (ISAIA, VAGHETTI E GASTALDINI, 2002) e 4 anos, calcularam-se os coeficientes de carbonatação aos 14 anos de idade.

Em segundo lugar, apresentam-se os resultados e discussões relativas à caracterização da microestrutura dos concretos, por meio dos teores de CH remanescentes, estrutura dos poros por porosimetria, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Mostram-se as combinações dos resultados da carbonatação natural com os ensaios de caracterização da microestrutura e a comparação com os coeficientes de carbonatação acelerada conforme Vaghetti (1999), em cotejo com os dados publicados por Isaia, Vaghetti e Gastaldini (2002) até 2 anos. Por fim, realiza-se a análise dos coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência à compressão axial de 50 e 60 MPa.

4.1 Profundidade Carbonatada a 14 anos

4.1.1 Determinação da profundidade carbonatada

Com o objetivo de verificar a influência das misturas com pozolanas em relação à carbonatação dos concretos, apresentam-se os resultados das profundidades de

carbonatação a 14 anos de idade. A tabela 4.1 e a Figura 4.1 ilustram os resultados obtidos.

Tabela 4.1 – Profundidade de carbonatação a 14 anos de idade (mm)

MISTURA	RELAÇÃO A/ag		
	0,35	0,45	0,55
Referência	0,01*	0,25**	6,35
Silica ativa 10%	0,43	1,00	11,61
Cinza volante 25%	1,72	6,40	14,70
Cinza casca arroz 25%	0,94	4,10	14,04
Cinza volante+silica ativa (15+10)%	0,70	5,05	14,54
Cinza volante + Cinza casca de arroz (10+15)%	2,57	7,92	15,60

* valor adotado em função dos cálculos por regressão estatística de potência (equação de Abrams), para não propiciar erro matemático (= 0,0).

** valor inferido por análises cruzadas de regressões estatísticas para as profundidades medidas até 4 anos e, ainda, por meio das relações entre profundidade carbonatada e relações a/ag.

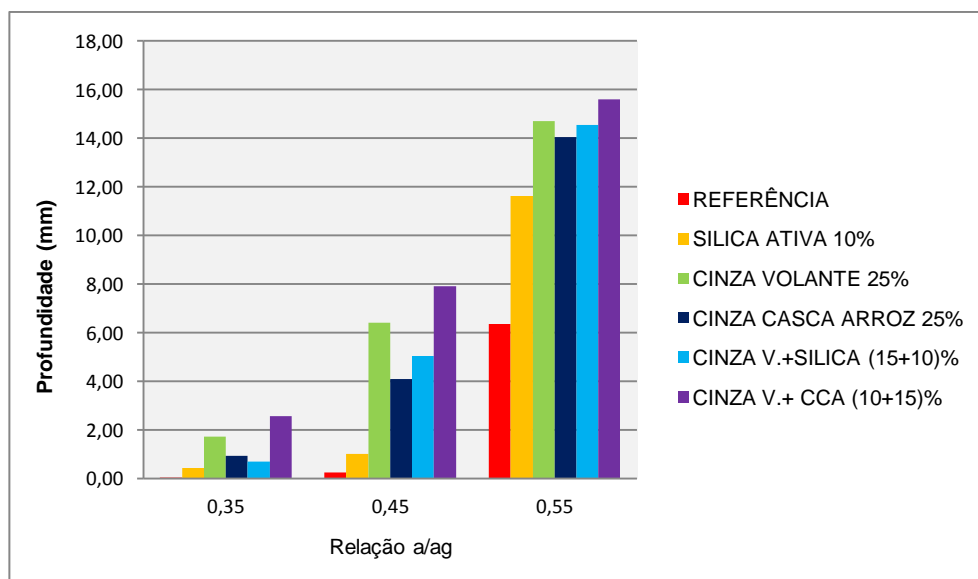


Figura 4.1 – Profundidades carbonatadas a 14 anos de idade

Observa-se que, na relação a/ag 0,35, a carbonatação foi menor que nas relações mais elevadas, após 14 anos de exposição em ambiente natural. E isso já era

esperado, em virtude da maior compacidade das relações a/ag mais baixas. Em todas essas relações a/ag, o concreto de referência apresentou menor profundidade, por causa de seu maior teor de CH, conforme se discutirá adiante. Os resultados encontrados estão de acordo com o conhecimento já consolidado pela bibliografia consultada, uma vez que quanto menor a relação a/ag, maior será a compacidade do concreto e menor a velocidade do avanço da frente de carbonatação. A menor profundidade de carbonatação do concreto de referência, entre todas as misturas ensaiadas, está associada à maior quantidade de CH e aos demais álcalis que o cimento Portland proporciona, porque contém quantidade de CH mais alta para ser consumida pelo CO_2 nas reações de neutralização.

Analisando a relação 0,45, a mistura binária com sílica ativa obteve o melhor desempenho frente à carbonatação para as misturas com adições pozolânicas, ao passo que a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz apresentou maior profundidade de carbonatação, seguida da mistura binária de cinza volante. Nos concretos com relação a/ag 0,55, a mistura binária com sílica ativa também conseguiu o melhor desempenho entre as adições, ou seja: menor profundidade de carbonatação, enquanto a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz alcançou a maior profundidade de carbonatação.

Os resultados obtidos estão em conformidade com o que foi relatado por Isaia (1995), Vagheti (1999), Isaia, Gastaldini e Moraes (2003) e por outros pesquisadores, pois se observa que o efeito sinérgico das misturas ternárias de CV + CCA, nas relações 0,45 e 0,55 ocasionou maior consumo de CH e, conseqüentemente, maior profundidade de carbonatação.

Compreende-se também que ocorre aumento da profundidade de carbonatação em concretos com adições minerais, porque as reações pozolânicas consomem CH e diminuem os teores de hidróxido de cálcio na solução dos poros do concreto. Assim, há aumento da profundidade de carbonatação, pois a difusão do CO_2 nos poros é mais rápida. Isso ocorre por conta da menor quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir, devido ao menor conteúdo de cimento que se origina da inclusão de pozolanas nos traços que se realizam por substituição em igualdade de massa de cimento Portland.

4.2 Coeficientes de carbonatação até 14 anos de idade.

4.2.1 Cálculo dos coeficientes de carbonatação natural até 14 anos de idade

O desenvolvimento do fenômeno ao natural foi avaliado por meio do coeficiente de carbonatação, que indica a profundidade carbonatada em um determinado tempo. Para o presente estudo, calculou-se o coeficiente de carbonatação natural expresso em milímetros/ano^{0,5}. Os coeficientes foram calculados através de regressão linear, conforme descrito no item 3.4.2 do capítulo anterior.

O cálculo dos coeficientes foi realizado a partir das profundidades de carbonatação para as idades de 0,5, 1, 2, 4 e 14 anos, segundo dados publicados por Isaia, Vaghetti e Gastaldini (2002) até 2 anos. A Tabela 4.2 apresenta os valores dos coeficientes de carbonatação para as misturas analisadas.

Tabela 4.2 – Determinação dos coeficientes de carbonatação até 14 anos de idade.

MISTURA	a/ag	PROFUNDIDADES (mm)					COEFICIENTE	
		ANOS					(mm x ano ^{-0,5})	
		0,5	1	2	4	14	Kc	r ²
REFERÊNCIA	0,35	-	-	0,000	0,010	0,015	0,010	0,960
	0,45	-	-	0,000	0,150	0,250	0,100	0,990
	0,55	-	0,500	0,920	1,410	6,350	2,090	0,980
SILICA ATIVA 10%	0,35	-	0,100	0,160	0,180	0,430	0,130	0,990
	0,45	-	0,200	0,260	0,440	1,000	0,310	0,990
	0,55	-	0,550	0,840	1,580	11,610	3,890	0,930
CINZA VOLANTE 25%	0,35	-	0,250	0,670	0,900	1,720	0,550	0,970
	0,45	-	1,420	2,450	2,940	6,400	1,950	0,980
	0,55	1,430	3,350	4,250	7,360	14,700	4,310	0,990
CINZA CASCA ARROZ 25%	0,35	-	0,000	0,250	0,340	0,940	0,330	0,980
	0,45	-	0,530	0,990	1,450	4,100	1,320	0,990
	0,55	2,180	3,060	3,830	5,970	14,040	3,960	0,980
CINZA V.+SILICA (15+10)%	0,35	0,000	0,150	0,300	0,360	0,700	0,210	0,980
	0,45	0,790	0,950	1,350	1,550	5,050	1,420	0,997
	0,55	2,180	3,070	4,760	5,520	14,540	4,420	0,973
CINZA V.+ CCA (10+15)%	0,35	-	0,340	0,760	1,070	2,570	0,820	0,990
	0,45	-	1,170	2,230	3,360	7,920	2,530	0,997
	0,55	2,960	4,050	6,400	8,650	15,600	3,120	0,996

A figura 4.2 ilustra graficamente os coeficientes de carbonatação para melhor visualização do avanço do fenômeno em cada mistura.

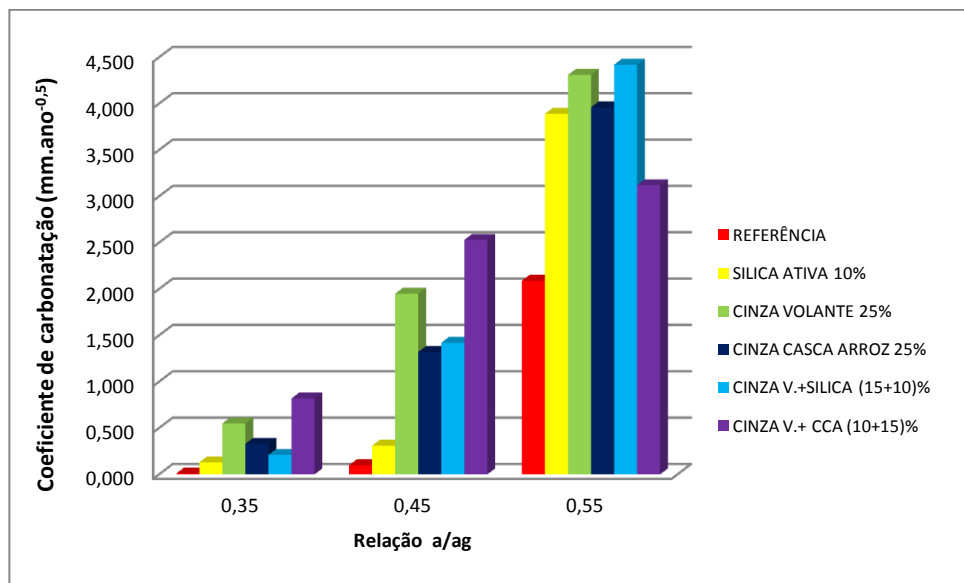


Figura 4.2 – Coeficientes de carbonatação até 14 anos.

A partir da tabela e da figura apresentadas, observa-se que, até 14 anos de idade, os coeficientes crescem, com a relação a/ag, igualmente ao que foi discutido para as profundidades da Figura 4.1. Da mesma forma, o menor coeficiente de carbonatação é do concreto de referência em todas as relações a/ag e, em relação às misturas com adições, o menor coeficiente pertence à mistura binária de sílica ativa (SA), enquanto o maior foi o da mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz para as relações 0,35 e 0,45. Para a relação 0,55, o maior coeficiente de carbonatação foi apresentado pela mistura ternária de cinza volante e sílica ativa.

Conforme explicitado anteriormente, a velocidade de carbonatação é influenciada pela quantidade de hidróxido de cálcio livre no interior do concreto e pela reatividade pozolânica das adições minerais presentes na mistura. A reação pozolânica proveniente das adições, em especial as misturas ternárias, consumiu com maior rapidez a reserva de hidróxido de cálcio existente na solução de poros, deixando o concreto suscetível à carbonatação, o que aumenta a velocidade do fenômeno. Os resultados obtidos encontram-se de acordo com bibliografia consultada, pois Neville (1997) relata que o desenvolvimento das reações pozolânicas induz a uma diminuição nos teores de CH na solução dos poros do concreto, fazendo com que se necessite de menor quantidade de CO₂ para reagir com o CH e formar os carbonatos. Este processo,

consequentemente, aumenta a velocidade de carbonatação, pois a difusão do CO_2 nos poros é mais rápida, devido à menor quantidade de CH disponível para reagir.

O melhor desempenho apresentado pela adição de sílica ativa nas três relações a/ag está relacionado à maior reatividade química e à finura desta adição pozolânica, conforme mostrado no capítulo III no item 3.2.2. Com efeito, observou-se que a sílica ativa apresentou maior área específica e um difratograma completamente amorfo, sem presença de cristais, pois a atividade da adição mineral na pasta de cimento está relacionada, principalmente, à sua área específica e ao seu amorfismo, sendo mais reativa quanto maior a área específica e menor a cristalinidade. Também foi a pozolana que obteve o maior índice de atividade pozolânica com o cimento (ver Tabela 3.6). Nos traços com maior compactidade ($a/ag = 0,35$ e $0,45$), esse comportamento da SA foi mais marcante, porque o efeito físico da maior compactidade sobrepujou o efeito químico das reações com o CH pela maior dificuldade de difusão do CO_2 .

O maior incremento dos coeficientes de carbonatação natural aos 14 anos, para a relação água a/ag 0,55, pode se relacionar a esse maior avanço da velocidade de carbonatação, uma vez que a estrutura dos poros é mais aberta; facilitando, assim, o ingresso do CO_2 para o interior da matriz cimentícia. Sobre isso, nota-se acréscimo acentuado do K_c da mistura com SA, em relação à $a/g = 0,45$, devido à disponibilidade de mais espaço para a formação de CH e de CO_2 para as reações pozolânicas e de neutralização.

A partir das figuras 4.3, 4.4 e 4.5, pode-se observar o desenvolvimento da carbonatação natural ao longo dos anos, observando-se também os maiores coeficientes de carbonatação natural para relação a/ag 0,55. Quanto mais distantes as retas do eixo da abscissa, maior é a velocidade do fenômeno. Os gráficos apresentados foram utilizados no cálculo dos coeficientes de carbonatação (tangente da reta).

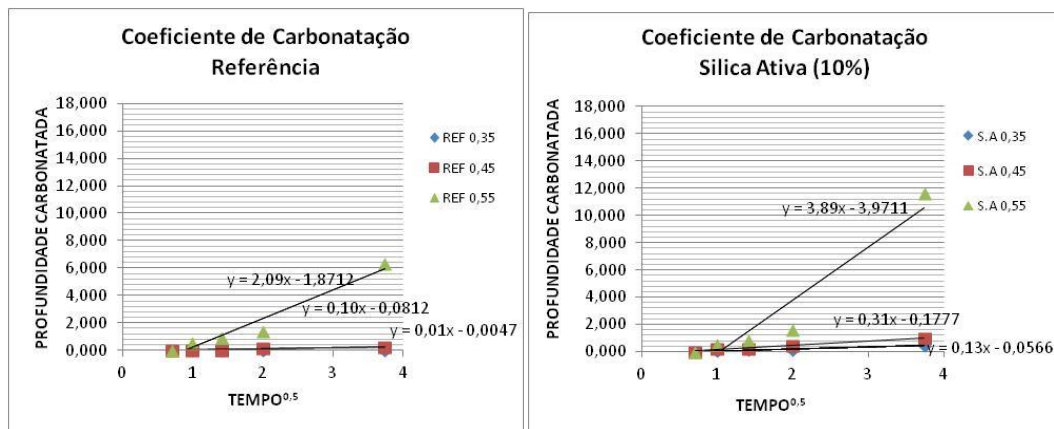


Figura 4.3 – Coeficientes de carbonatação para os concretos de referência e sílica ativa.

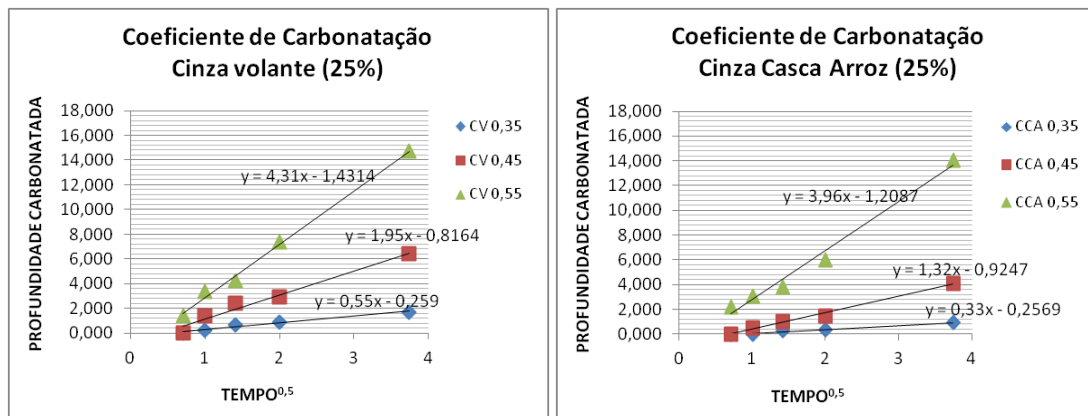


Figura 4.4 - Coeficientes de carbonatação para os concretos com cinza volante e cinza de casca de arroz.

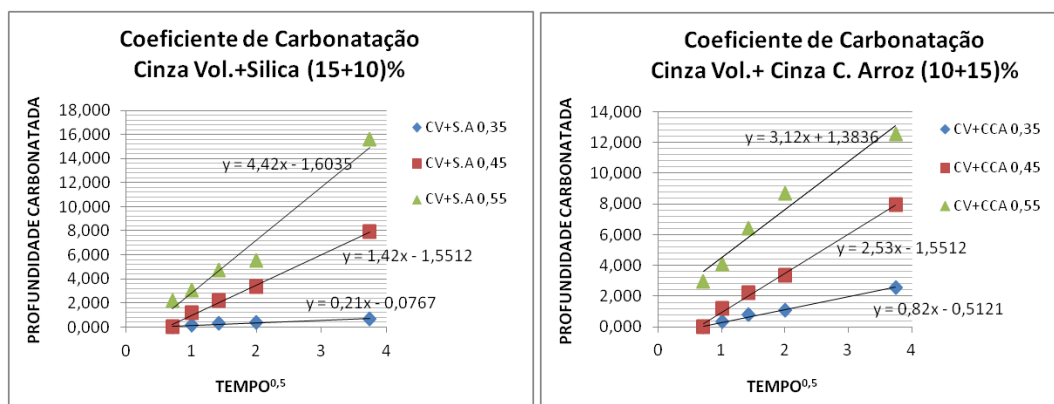


Figura 4.5 - Coeficientes de carbonatação para os concretos com cinza volante e cinza de casca de arroz.

A partir da análise comparativa dos gráficos, observa-se a semelhança da distribuição das retas em cada figura. Assim, para o concreto de referência e a sílica ativa, as retas dos gráficos, para as relações 0,35 e 0,45, apresentam baixas declividades, estando bem próximas ao eixo das abscissas e, conseqüentemente, revelando baixos coeficientes de carbonatação natural a 14 anos.

Observa-se também a semelhança dos gráficos para as misturas binárias de cinza volante e cinza de casca de arroz na figura 4.4 e das misturas ternárias na figura 4.5. Além disso, é possível identificar nos gráficos o maior avanço da frente de carbonatação para as misturas com relação a/ag 0,55, devido à maior porosidade das misturas (maior declividade das retas).

Do mesmo modo, Possan (2004), analisando concretos com adição de sílica ativa com teores entre 0 e 20% de substituição, com idade de ensaio de sete anos, constatou que, para a relação a/ag de 0,30, não obteve carbonatação. Todavia, para a relação 0,80, obteve-se um avanço da frente de carbonatação, apresentando profundidades, entre 10 e 15 mm.

Vieira (2003) estudou concretos, com e sem adição de sílica ativa, expostos à carbonatação natural em ambiente não protegido das intempéries durante sete anos. As relações água/aglomerante medidas foram de 0,30, 0,45 e 0,80, e apenas a maior delas apresentou espessura carbonatada.

Pauletti (2009), em sua análise estatística sobre carbonatação natural com idade de 58 meses (quase 5 anos), apresentou as variáveis que mais influenciaram na velocidade de carbonatação, sendo o fator de maior influência a relação a/c , seguida do tipo de cimento, do ambiente de exposição e, por fim, do tempo de cura.

Martinelli Jr. (2010), analisando concreto com adição de CCA e de referência, também constatou que os traços de referência apresentaram menores profundidades de carbonatação, devido à maior quantidade de CH resultante das reações de hidratação do cimento. Para os traços que continham CCA, as profundidades de carbonatação cresceram à medida que houve o aumento do teor de substituição do cimento por CCA (de 15 para 25%) e, a diminuição da finura (CCA moída x natural).

4.2.2 Evolução dos coeficientes de carbonatação com o tempo

Com o objetivo de verificar a influência do tempo sobre a carbonatação natural, elaboraram-se estudos comparativos com os coeficientes de carbonatação, para a idade de dois anos, encontrados por Isaia, Vagheti e Gastaldini (2001) e os coeficientes até 14 anos de idade. De forma a equalizar as duas metodologias utilizadas, os coeficientes de carbonatação natural a dois anos de idade foram recalculados, excluindo-se o tempo zero, com profundidade zero, iniciando a contagem das profundidades carbonatadas a partir da idade do primeiro ensaio de carbonatação natural: 0,5 ano. A Tabela 4.3 apresenta os coeficientes utilizados na análise da evolução.

Tabela 4.3 - Coeficientes de carbonatação a 2 e até 14 anos de idade.

MISTURAS	a/ag	Kc a 2anos (mm.ano^{-0,5})	Kc a 14anos (mm.ano^{-0,5})
REFERÊNCIA	0,35	0,00	0,01
	0,45	0,00	0,10
	0,55	1,28	2,09
SILICA ATIVA 10%	0,35	0,22	0,13
	0,45	0,35	0,31
	0,55	1,15	3,89
CINZA VOLANTE 25%	0,35	0,95	0,55
	0,45	3,39	1,95
	0,55	3,86	4,31
CINZA CASCA ARROZ 25%	0,35	0,37	0,33
	0,45	1,38	1,32
	0,55	2,30	3,96
CINZA V.+SILICA (15+10)%	0,35	0,42	0,21
	0,45	0,80	1,42
	0,55	3,67	4,42
CINZA V.+ CCA (10+15)%	0,35	1,07	0,82
	0,45	3,11	2,53
	0,55	4,91	3,12

As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam essa comparação para a relação 0,35, 0,45 e 0,55.

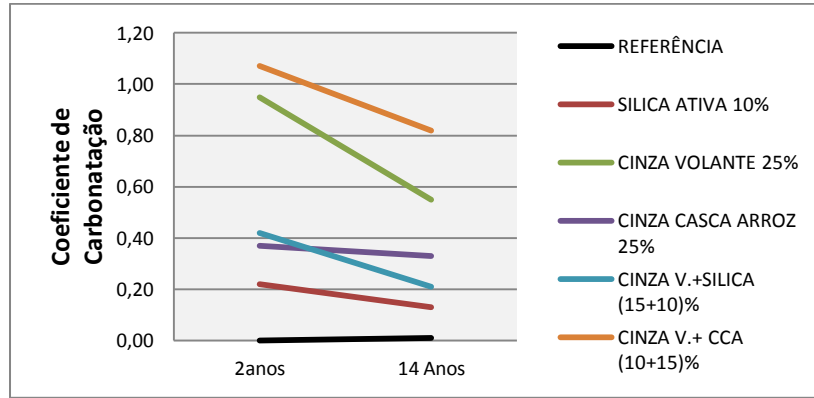


Figura 4.6 – Comparação dos coeficientes de carbonatação aos 2 e 14 anos para a/ag 0,35.

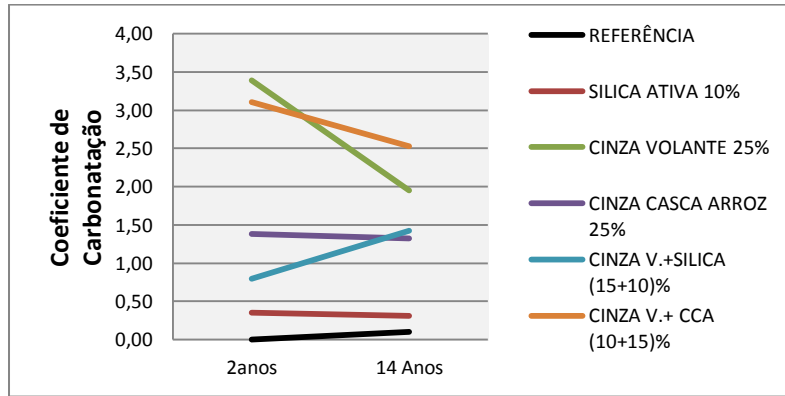


Figura 4.7 – Comparação dos coeficientes de carbonatação aos 2 e 14 anos para a/ag 0,45.

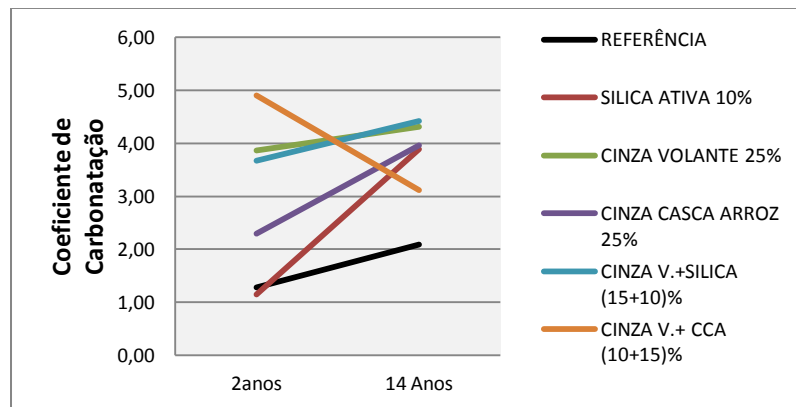


Figura 4.8 – Comparação dos coeficientes de carbonatação aos 2 e 14 anos para a/ag 0,55.

Conforme se pôde constatar nas Figuras 4.6 a 4.8, com o aumento do tempo de 2 para 14 anos de idade, ocorreu um decréscimo nos coeficientes de carbonatação para as misturas com relação a/ag 0,35. Para a relação a/ag 0,45, observa-se que o decréscimo dos coeficientes de carbonatação ocorreu para todas as misturas, com exceção da ternaria de cinza volante e sílica ativa. Os maiores acréscimos dos coeficientes de carbonatação foram constatados na relação a/ag 0,55, em que todas as misturas, exceto a mistura de sílica ativa, obtiveram aumento na velocidade carbonatação de 2 para 14 anos.

Assim, ressalta-se que, para relações a/ag mais baixas, a tendência da velocidade de carbonatação é diminuir ao longo do tempo, conforme proposto por Neville (1997) e Parrot (1987). Nessas relações, a carbonatação do concreto, segundo uma curva exponencial, tende a desacelerar no tempo. Inicialmente, a profundidade de carbonatação aumenta com grande rapidez, prosseguindo de modo mais lento e tendendo a uma profundidade máxima. Seguindo esse raciocínio para as relações mais elevadas, como 0,55, que apresenta maior porosidade, os coeficientes de difusão de CO_2 são mais elevados, obtendo maiores profundidades de carbonatação com o passar do tempo. Observa-se que, a 14 anos de idade, o fenômeno ainda não atingiu sua profundidade máxima de carbonatação.

A tendência ao estacionamento do fenômeno para as relações a/ag mais baixas pode ser explicada pela hidratação crescente do cimento, que aumenta, gradativamente, a compacidade do concreto, além da deposição dos próprios produtos decorrentes da carbonatação, principalmente, o carbonato de cálcio (CaCO_3). Estes colmatam os poros superficiais, dificultando, ao longo do tempo, a penetração de CO_2 para o interior do concreto (HELENE, 1986).

4.2.3 Coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência para 14 anos

De forma a levar em conta a relação entre resistência à compressão e durabilidade, foi realizada uma comparação correlacionando as propriedades de

resistência e durabilidade dos concretos em estudo. Essa comparação se deu a fim de buscar um melhor entendimento da viabilidade do uso de adições pozolânicas em estruturas reais frente à carbonatação de concreto em longo prazo. Para avaliar a evolução dos coeficientes de carbonatação, realizou-se essa análise para os coeficientes 14 anos de idade. Com isso, optou-se por concretizar a abordagem de resistência para níveis de resistência de 50 MPa e 60 MPa, faixa que contempla todos as relações a/ag das misturas selecionadas, devido à grande amplitude dos resultados de resistência à compressão aos 28 dias.

Para igualar as resistências das misturas, foi utilizado o método da regressão através de uma função exponencial, relacionando os coeficientes de carbonatação das respectivas misturas e sua resistência à compressão a 28 dias, para os níveis de resistência de 50 e 60 MPa, por meio de interpolação. Empregou-se regressão exponencial, porque a maioria das propriedades do concreto seguem a lei de Abrams, cuja equação é utilizada para relacionar a resistência à compressão com as respectivas relações a/ag . No presente estudo, correlacionou-se diretamente $f_c \times K_c$. Feito isso, calcularam-se, para cada mistura, as equações de Abrams ($f_c \times a/ag$) com o intento de determinar as relações a/ag que conferiram os níveis de resistência de 50 e 60 MPa, respectivamente.

A Tabela 4.4 apresenta as resistências à compressão axial dos corpos de prova a 28 dias, as quais foram obtidas por Vaggetti (1999). A tabela ainda revela os coeficientes de carbonatação aos 14 anos, calculados anteriormente.

Tabela 4.4 – Resistências à compressão axial a 28 dias (MPa) (VAGHETTI, 1999) e coeficientes de carbonatação aos 14 anos de idade ($\text{mm.ano}^{-0,5}$).

MISTURAS	TEOR DE ADIÇÃO	$a/ag= 0.35$		$a/ag= 0.45$		$a/ag= 0.55$	
		f_c	K_c	f_c	K_c	f_c	K_c
Referência	0%	68,6	0,01	60,8	0,10	45,9	2,09
Sílica Ativa (S.A)	10%	78,5	0,13	75,6	0,31	58,8	3,89
Cinza Volante (CV)	25%	60,6	0,55	44,5	1,95	39,1	4,31
Cinza de Casca Arroz (CCA)	25%	74,1	0,33	58,8	1,32	50,0	3,96
CV + S.A	15 +10%	84,6	0,21	64,9	1,42	51,7	4,42
CV + CCA	10 + 15%	60,4	0,82	50,6	2,53	37,3	3,12

A Tabela 4.5 apresenta os coeficientes de carbonatação natural aos 14 anos para os níveis de resistência à compressão axial a 28 dias de 50 e 60 MPa, constatando, entre parênteses, as relações a/ag necessárias para que cada mistura atinja esses dois patamares de resistência.

Tabela 4.5 – Resistências à compressão axial a 28 dias (MPa) (VAGHETTI, 1999) e os coeficientes de carbonatação aos 14 anos de idade ($mm.ano^{-0,5}$).

MISTURA	TEOR DE ADIÇÃO	Kc		Kc		r^2 fc x Kc
		50 MPa	a/ag	60 MPa	a/ag	
Referência	0%	0,90	0,52	0,09	0,43	0,99
Silica ativa (SA)	10%	*	*	3,29	0,55	0,99
Cinza Volante (CV)	25%	1,38	0,43	0,55	0,35	0,98
Cinza de Casca Arroz (CCA)	25%	3,66	0,54	1,32	0,45	0,99
CV + SA	15 + 10%	5,36	0,55	2,11	0,49	1,00
CV + CCA	15 + 10%	1,81	0,44	1,04	0,36	0,80

* Este valor extrapolou muito a amplitude da faixa de estudo (a/ag 0,35 a 0,55).

Observa-se que, em igualdade de resistência à compressão axial, as relações a/ag variam de acordo com o tipo e o teor de pozolana contidos na mistura, sendo que aquelas as quais possuem maior atividade química e maior finura também são as que apresentam melhor desempenho. Por conta disso, as resistências à compressão fixadas com relações a/ag são mais elevadas, como é o caso da SA 10% ou CV + SA (15+10)%. Evidentemente, à medida que o nível de resistência à compressão aumenta, a relação a/ag e os coeficientes de carbonatação diminuem. A Tabela 4.5 mostra que os coeficientes de carbonatação são dependentes das relações simultâneas entre vários parâmetros, como: consumo de cimento da mistura (teor de CH remanescente), da quantidade e teor de pozolana utilizada (reatividade química e finura que influenciam por meio de efeitos químico e físico) que resultam em uma estrutura dos poros diferenciada para cada uma das situações específicas dessas misturas.

Em relação ao concreto de referência, verifica-se que as misturas com adições pozolânicas, para um mesmo nível de resistência, apresentaram coeficientes de carbonatação superiores ao concreto de referência. Tal fato se associa à maior reserva alcalina proporcionada pelo cimento Portland e também pelo maior consumo de CH oferecido pelas reações pozolânicas, quando as misturas são adicionadas. Dentre as misturas com adições pozolânicas, constatou-se que, para os dois níveis de resistência analisados, a mistura binária de cinza volante obteve o melhor desempenho, apresentando velocidade de carbonatação igual à metade da correspondente à CCA, em virtude da menor relação a/ag. Mesmo comportamento pode ser creditado às misturas ternárias de CV+CCA, porque apresentaram maior compacidade que as de CV+SA, provavelmente, pela maior porosidade interna da CCA em relação à SA.

4.2.4 Previsão da profundidade carbonatada.

A partir da determinação dos coeficientes de carbonatação natural, para os níveis de resistência em estudo, é possível fazer uma previsão da profundidade carbonatada em função do tempo de exposição. Isso ocorre através da fórmula $x = K \cdot \sqrt{t}$, conforme detalhado no item 2.1.6 do capítulo II. Assim, utilizando essa fórmula, realizou-se a previsão da profundidade carbonatada em milímetros para os concretos em igualdade de resistência a 60 MPa, considerando a vida de 40 e 60 anos. A tabela 4.6 apresenta a previsão da profundidade de carbonatação, concebendo o coeficiente de carbonatação natural aos 14 anos.

Tabela 4.6 - Profundidade carbonatada potencial aos 40 e 60 anos.

Mistura	a/ag	Kc (14 anos) mm.ano ^{-0,5}	Profundidade carbonatada	
			40 Anos (mm)	60 Anos (mm)
REFERÊNCIA	0,43	0,09	0,6	0,7
SILICA ATIVA 10%	0,55	3,29	20,8	25,5
CINZA VOLANTE 25%	0,35	0,55	3,5	4,3
CINZA CASCA ARROZ 25%	0,45	1,32	8,4	10,2
CINZA V.+SILICA (15+10)%	0,49	2,11	13,3	16,3
CINZA V.+ CCA (10+15)%	0,36	1,04	6,6	8,1

As idades de 40 e 60 anos foram estabelecidas através NBR 15575-1:2008, que regulamenta o desempenho dos edifícios habitacionais de até 05 pavimentos. De acordo com essa norma, a vida útil das estruturas é estabelecida através da vida do projeto (VUP): 40 anos representa a vida útil mínima e 60 anos a vida útil superior.

Também foram considerados os preceitos da NBR 12655:2006 e da NBR 6118:2007, que preconiza o cobrimento das armaduras de concreto em função da classe ambiental. Dessa forma, considerando a estrutura de concreto em ambiente abrigado – na classe de agressividade II –, em ambiente urbano, o cobrimento mínimo recomendado seria de 20 mm para concreto armado em lajes. Analisando a tabela 4.6, observa-se que apenas o concreto de sílica ativa não seria recomendável para essa estrutura, considerando-se uma VUP de 60 anos, ao passo que, para uma VUP de 40 anos, todas as misturas poderiam ser aplicadas. Ressaltando-se que, para o nível de resistência de 60 MPa, a mistura SA teve uma relação a/ag de 0,55 (a mais elevada entre as demais), o que resultou em maior profundidade carbonatada nessa idade. O menor cobrimento estabelecido pela norma é de 20 mm, para lajes em classe de agressividade I. Assim, apenas a mistura de sílica ativa não seria passível de aplicação, pois apresentou uma profundidade carbonatada superior aos 20mm, para VUP de 40 anos.

Analisando a viabilidade técnica de aplicação das misturas estudadas para o nível de resistência de 60 MPa, é possível observar que o concreto de referência apresentou o melhor desempenho entre todas as misturas. No entanto, considerando os concretos com relações a/ag de 0,35 a 0,50, todas as misturas com adições

apresentam viabilidade técnica de aplicação em obras correntes. Ressalta-se que esse tipo de análise é meramente potencial e comparativa, visto que outros fatores ambientais influem na carbonatação, conforme abordado no item 2.1.3 do Capítulo II.

4.3 Carbonatação Natural X Carbonatação Acelerada

Um dos objetivos desta pesquisa é relacionar os ensaios de carbonatação acelerada com os naturais. Devido à extensão do tempo de duração dos ensaios de exposição natural, achar parâmetros indicativos da carbonatação reais das estruturas de concretos e compará-los com ensaios de curta duração são fundamentais para avaliar a eficiência dos ensaios acelerados. Dessa forma, tomaram-se os resultados dos coeficientes de carbonatação obtidos por Vaghetti (1999) para a resistência de 60 MPa. Na época, os concretos analisados receberam pré-cura ao ar de 28 dias e foram acondicionados em uma câmara de carbonatação com 10% de CO₂ em volume. As leituras de profundidades carbonatadas foram realizadas em 4, 8, 12, e 16 semanas com aspersão de fenolftaleína.

Os coeficientes de carbonatação acelerada para o nível de resistência de 60 MPa foram calculados pela regressão exponencial, conforme detalhado anteriormente. A Tabela 4.7 apresenta os resultados dos coeficientes de carbonatação acelerada e a relação entre os coeficientes de carbonatação natural aos 14 anos.

Tabela 4.7 - Carbonatação acelerada versus natural para 60 MPa.

Mistura	Teor de adição	a/ag	Kc acelerada 28 dias* 60 MPa	Kc natural 14 anos 60 MPa	Kc acelerada/ Kc natural
Referência	0%	0,43	0,35	0,09	3,9
Silica ativa (SA)	10%	0,55	3,95	3,29	1,2
Cinza Volante (CV)	25%	0,35	1,07	0,55	1,9
Cinza de Casca Arroz (CCA)	25%	0,45	1,77	1,32	1,3
CV + S.A	15 +10%	0,49	3,74	2,11	1,8
CV + CCA	15 + 10%	0,36	0,61	1,04	0,6

* tempo de pré-cura ao ar

As Figuras 4.9 e 4.10 ilustram a relação obtida entre os coeficientes de carbonatação acelerada e natural para o nível de resistência de 60 MPa.

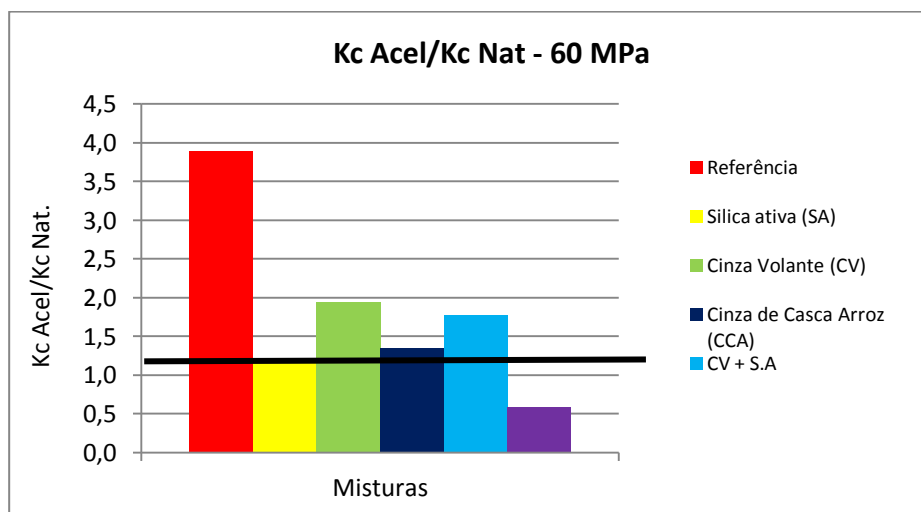


Figura 4.9 – Relação entre os ensaios de carbonatação acelerada e natural a 14 anos de idade.

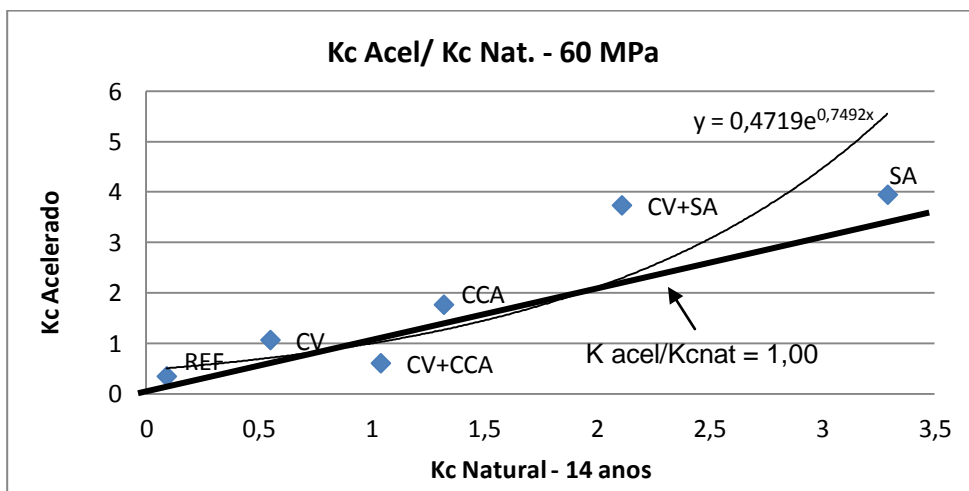


Figura 4.10 – Oscilação encontrada entre os ensaios de carbonatação acelerada e natural a 14 anos de idade em relação à unidade.

As relações Kc acelerado/Kc natural menores que 1,0 mostram que a carbonatação, nos ensaios naturais, teve uma progressão de forma mais rápida,

quando comparada com ensaios acelerados. Além disso, deve-se considerar que, ao se comparar resultados de ensaios de carbonatação realizados em câmara climatizada e em condições naturais ambientais, tem-se a possibilidade de se obter dispersões mais ou menos acentuadas, tendo em vista a quantidade de fatores que influem nos dois processos.

A partir da Figura 4.9 e da Tabela 4.7, entre as misturas com adições pozolânicas, compreende-se que apenas a mistura ternária de cinza volante com cinza de casca de arroz (15+10)% obteve uma maior progressão do fenômeno no ensaio ao natural, além da referência. Contudo, para as misturas ternárias de cinza volante com sílica ativa (15+10)% e cinza volante, obteve-se uma relação próxima a dois: ou seja, a velocidade de propagação do fenômeno no ensaio acelerado foi maior que ao natural. As misturas de sílica ativa e cinza de casca de arroz apresentaram uma relação próxima a um: isto é, a velocidade propagada no ensaio natural tende a ser mesma no ensaio acelerado, quando $1 \text{ semana}^{0,5} = 1 \text{ ano}^{0,5}$.

Em relação ao concreto de referência, observa-se que ele teve a maior relação entre os ensaios acelerado e natural, cuja propagação foi três vezes maior no acelerado. Tal ocorrência está relacionada com as reações de hidratação do cimento portland, pois à proporção que a idade avança, serão maiores o grau de hidratação do cimento e a densificação da matriz e menor a taxa de penetração de agentes agressivos. Ressalta-se que, para os concretos com adições minerais, a velocidade de propagação no ensaio acelerado foi menor que para as misturas com adições pozolânicas. Tal fato pode estar relacionado com o aumento do grau de compacidade proporcionado pelas adições minerais. As adições minerais oferecem refinamento dos poros capilares e dos grãos, aumentando a tortuosidade dos capilares e elevando a compacidade da estrutura cimentícia pela formação do C-S-H secundário de baixa densidade e também pelo efeito físico, denominado de efeito filler, que consiste no preenchimento dos vazios da pasta cimentícia.

Dentre a bibliografia consultada, no que se refere à relação dos ensaios acelerado e natural, destacam-se os estudos de Ho e Lewis (1987). Estes realizaram ensaio acelerado com 4% de CO_2 a 23°C e 50% de umidade relativa, tendo obtido a relação de 1 semana em câmara condicionada equivalente a 1 ano de ensaio natural

nas mesmas condições ambientais. Da mesma forma, Dhir et al. (1989) também estudaram carbonatação acelerada em câmara climatizada com 4% de CO₂, 50% de U.R. e 20°C de temperatura por 20 semanas e comparada com carbonatação natural com corpos de prova expostos em ambiente de laboratório abrigado durante 4 anos. Disso, concluíram que 1 semana na câmara de carbonatação equivale a 15 meses (1,2 anos) de exposição ao ambiente natural $K_{c,acel.}/K_{c,nat} = 0,8$.

Para os mesmos concretos em estudo, Isaia, Vagheti e Gastaldini (2002) analisaram a relação entre os ensaios natural e acelerado para nível de resistência de 70 MPa. Os autores consideraram os acelerados em câmara condicionada com 10% de CO₂, 23°C e introduzidos após cura ao ar por 28 dias, com leituras da profundidade de carbonatação após 4, 8, 12 e 16 semanas; já os de carbonatação natural após 0,5, 1 e 2 anos de exposição ao ambiente do laboratório. Os coeficientes de carbonatação calculados, a partir dos ensaios acelerados e naturais até dois anos, mostraram que a relação entre ambos se aproxima da equivalência $1.semana^{-0,5} = 1.ano^{-0,5}$ em média, para teores de pozolanas iguais ou inferiores a 25%.

Comparando os resultados obtidos com a literatura pesquisada, observa-se que, à medida que a idade aumenta, os coeficientes de carbonatação natural tendem a se estabilizar, aumentando, assim, a relação entre os ensaios e fazendo com que a velocidade de propagação da carbonatação acelerada seja maior que no ensaio natural. Nota-se ainda que os valores de relação encontrados são maiores que 1,0, exceto para a mistura ternária de cinza volante com cinza de casca de arroz (15+10)%. Esse comportamento também pode estar relacionado com o teor de CO₂ utilizado nos ensaios, cuja concentração de CO₂ da época foi de 10%. Ao contrário disso, na bibliografia consultada, os teores não ultrapassam 5%. A Figura 2.6 do capítulo II mostra que existe uma relação linear entre as profundidades carbonatadas e os tempos multiplicados pelas concentrações molares de CO₂, mostrando que o aumento do teor do anidrido carbônico no meio ambiente acelera a taxa de carbonatação e, por consequência, também do seu coeficiente.

Portanto, as diferenças de condições dos ensaios acelerados e de exposição ambiental modificam a microestrutura do concreto, principalmente, a estrutura dos poros. Juntamente com as diferenças de concentrações de CO₂, resultam em

diferenças nas profundidades carbonatadas, quando são comparados ensaios acelerados e naturais.

4.4 Teor de Hidróxido de Cálcio Remanescente

4.4.1 Verificação do teor de hidróxido de cálcio

A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos no ensaio do teor de hidróxido de cálcio remanescente.

Tabela 4.8 - Teor de hidróxido de cálcio remanescente (%).

MISTURA	a/ag	CAMADA		
		CS	CI	CN
REFERÊNCIA	0,35	*	*	*
	0,45	*	*	*
	0,55	0,45	1,63	2,14
SILICA ATIVA 10%	0,35	1,13	1,37	1,72
	0,45	0,62	1,10	1,19
	0,55	0,48	0,80	0,83
CINZA VOLANTE 25%	0,35	1,32	1,43	1,54
	0,45	0,33	1,01	1,31
	0,55	0,06	0,24	1,07
CINZA CASCA ARROZ 25%	0,35	0,95	0,98	1,28
	0,45	0,53	0,80	0,77
	0,55	0,09	0,12	0,48
CINZA V.+SILICA (15+10)%	0,35	0,71	0,80	1,01
	0,45	0,65	0,74	1,28
	0,55	0,12	0,30	0,33
CINZA V.+ CCA (10+15)%	0,35	1,23	1,25	1,49
	0,45	0,27	0,80	1,07
	0,55	0,09	0,09	0,48

* não determinado por falta de amostra

Para melhor comparar os teores de hidróxido de cálcio remanescentes em cada camada, apresentam-se, na Figura 4.11, os valores encontrados para os ensaios realizados via química analítica. Para o concreto de referência, foi verificado o teor de hidróxido de cálcio apenas para a a/ag 0,55, devido à falta de corpos de prova para as relações 0,35 e 0,45.

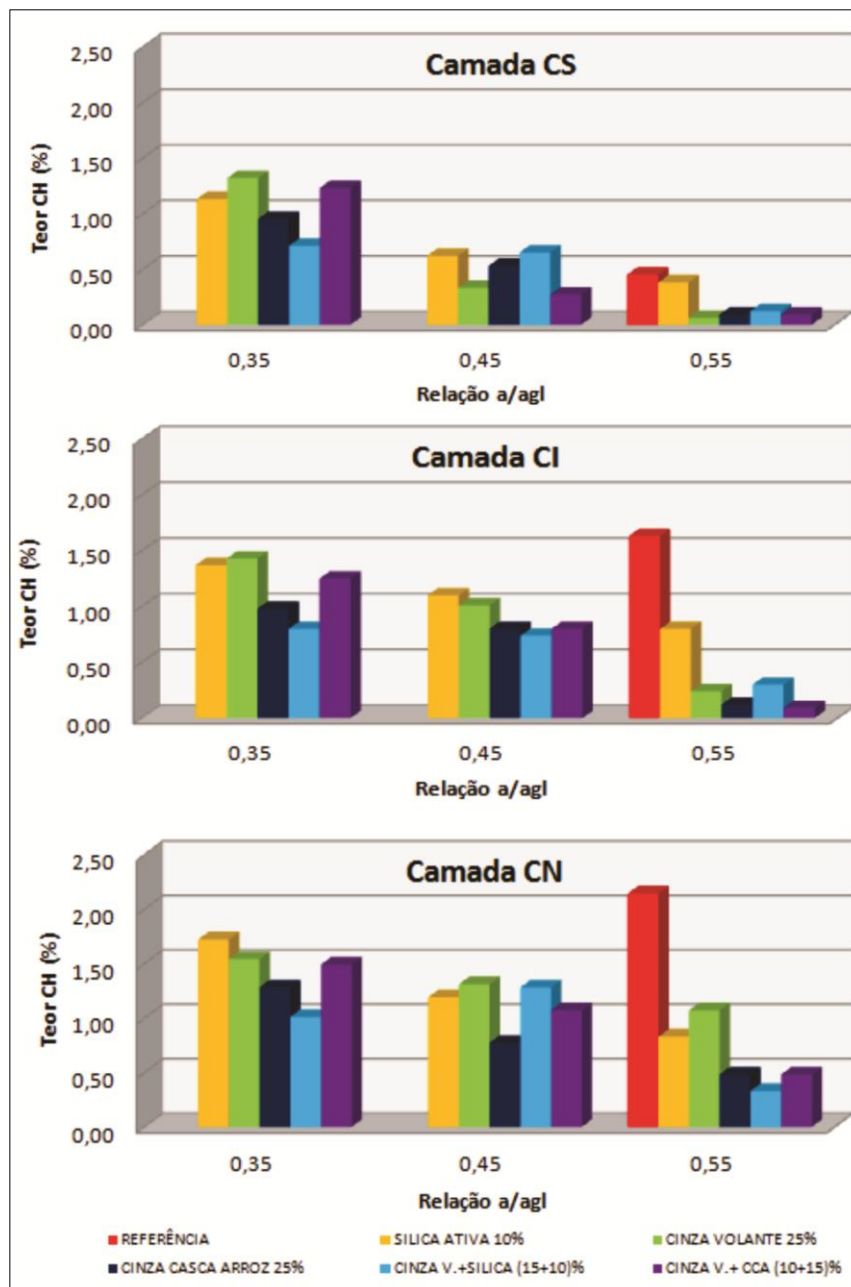


Figura 4.11 – Teor de hidróxido de cálcio nas camadas.

Observa-se que, na camada CS, foi obtido o menor teor de CH remanescente, sendo o teor do hidróxido crescente a medida com que se analisam as camadas mais internas do corpo de prova CI e CN. Isso se associa ao avanço da frente de carbonatação, pois o fenômeno se propaga da superfície externa para a interna do concreto, consumindo a reserva alcalina (CH) à proporção que a frente de carbonatação avança.

Dala Lana (2005) e Cadore (2008), analisando concretos com adições minerais e cal hidratada, também constataram uma diminuição dos teores de CH em camadas superficiais do concreto, em virtude da maior propagação das reações de carbonatação mais próximas à superfície.

Analisando os resultados com base nas relações a/ag , para as misturas com adições pozolânicas, mostra-se que a relação 0,35 obteve o menor consumo de hidróxido de cálcio. Além disso, a relação 0,45 também apresenta um menor consumo de hidróxido de cálcio, quando comparada à relação 0,55. Isso ocorreu por conta da maior profundidade e dos maiores coeficientes de carbonatação apresentados pela relação 0,55. Sendo assim, houve um maior consumo de hidróxido de cálcio pelas reações de neutralização do concreto. Ainda convém salientar que as profundidades carbonatadas e os coeficientes de carbonatação estão atrelados à porosidade da pasta, pois quanto maior a a/ag , mais fácil será o ingresso do CO_2 na matriz cimentícia.

Assim, os dados apresentados estão em conformidade com a literatura pesquisada (PARROT, 1987; PAPADAKIS, VAYENAS E FARDIS, 1991; HO E LEWIS, 1987; ISAIA 1995); tais dados evidenciam que, com o aumento da carbonatação, tem-se uma diminuição dos teores de hidróxido de cálcio. Contudo, a ocorrência da reação pozolânica, contribuiu para a diminuição dos teores de CH e para as misturas com adições pozolânicas, quando comparadas ao concreto de referência, o que também foi verificado por Isaia (1995), Vagheti (1999), Hoppe (2002), Kulakowski (2002), Dala Lana (2005) e Cadore (2008).

Destaca-se que, em todas as camadas analisadas e para todas as relações a/ag , o concreto de referência apresentou maior teor de hidróxido de cálcio, ou seja, possuiu maior reserva alcalina. Essa ocorrência concorda com a bibliografia consultada, pois o cimento Portland comum possui maior reserva de CH que cimento com adições

minerais. Em razão disso, em pastas com cimento Portland puro, a difusão do CO_2 é mais lenta, pois o gás precisa rebaixar o pH e reagir com o CH presente, em maior quantidade, para avançar e consumir o hidróxido de cálcio.

A Figura 4.12 apresenta todos os resultados agrupados em um só gráfico para melhor comparação e entendimento do que foi explicitado.

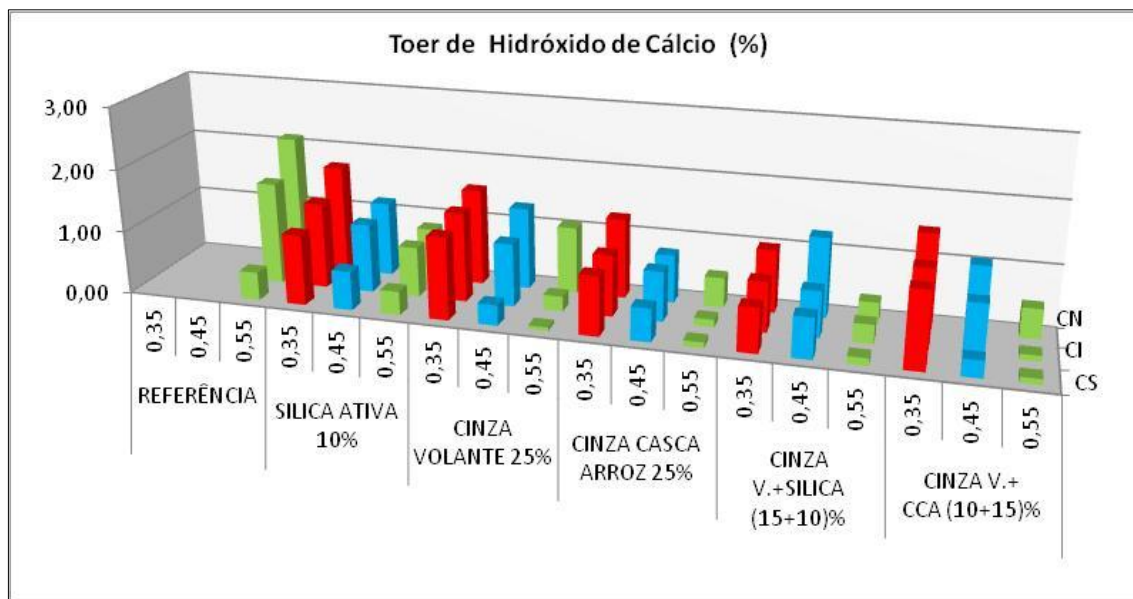


Figura 4.12 – Teor de hidróxido de cálcio nas camadas CS, CI e CN para as três relações a/ag estudadas.

A partir da análise da Figura 4.15, pode-se verificar que os menores teores de CH encontram-se na camada CS e aumentam à medida que a camada se aprofunda para o interior do corpo de prova. A propósito das relações a/ag, observa-se que as misturas ternárias de cinza volante e sílica ativa e cinza volante e cinza de casca de arroz possuem os menores teores de CH para as misturas binárias; a mistura de cinza de casca de arroz, por seu turno, teve os menores teores de CH.

4.3.2 Teor de hidróxido de cálcio X consumo de cimento

Um fator preponderante na análise do teor de hidróxido de cálcio é a quantidade de cimento utilizada na composição da mistura. Conforme mencionado anteriormente, quanto maior o consumo de cimento, maior será o teor de CH da mistura, visto que são compostos interdependentes da estequiometria das reações de hidratação. A Tabela 4.9 e a Figura 4.13 a seguir apresentam o teor de hidróxido de cálcio remanescente da camada intermediária para cada mistura, juntamente com o consumo de cimento por metro cúbico das misturas para as três relações água/aglomerante. Optou-se por tomar os valores da camada intermediária, ou seja, entre 5 e 15mm da superfície externa do CP.

Tabela 4.9 - Teor de Hidróxido de Cálcio x Consumo de cimento para camada CI

MISTURA	a/ag	CIMENTO kg/m ³	TEOR (%)
REF	0,35	539	*
	0,45	394	*
	0,55	307	1,63
S.A 10%	0,35	482	1,37
	0,45	356	1,10
	0,55	275	0,80
CV 25%	0,35	445	1,43
	0,45	290	1,01
	0,55	228	0,24
CCA 25%	0,35	395	0,98
	0,45	290	0,80
	0,55	228	0,12
CV+S.A (15+10)%	0,35	399	0,80
	0,45	291	0,74
	0,55	228	0,30
CV+CCA (10+15)%	0,35	397	1,25
	0,45	291	0,80
	0,55	229	0,09

* Não determinado por falta de amostra

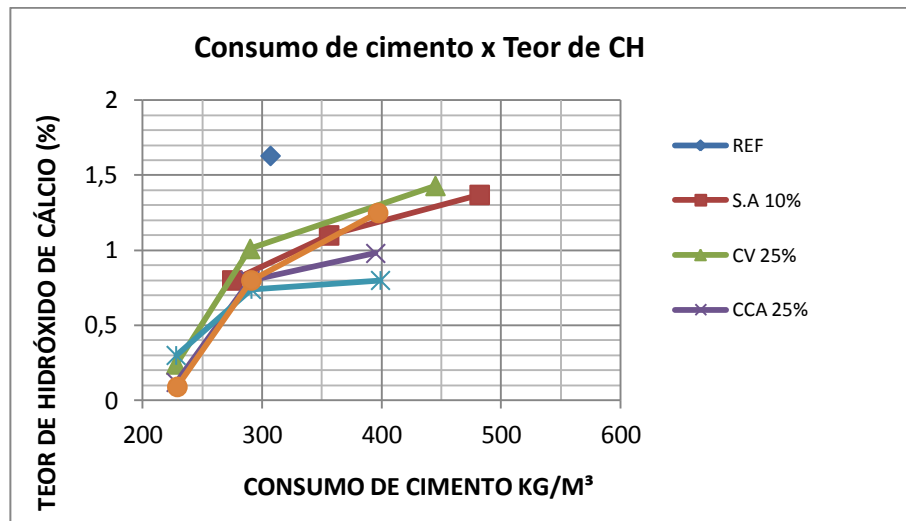


Figura 4.13 – Teor de hidróxido de cálcio X Consumo de cimento.

Destaca-se, na Figura 4.13, que o primeiro ponto da reta representa a relação 0,55, o segundo a relação 0,45 e o terceiro ponto a relação 0,35. A figura demonstra que quanto maior o consumo de cimento, maior o teor de hidróxido de cálcio remanescente. Observa-se também um comportamento semelhante para as misturas com adições pozolânicas, em que as retas estão agrupadas, enquanto o ponto do concreto de referência se apresentou distante das demais, pelo menos na relação 0,55.

Para as misturas com adições, realça-se que a reação pozolânica induziu a uma diminuição dos teores de hidróxido de cálcio, mesmo para aqueles que possuem consumos de cimento mais elevados. A mistura de cinza de casca de arroz e a ternária de cinza volante sílica ativa apresentaram os menores teores de hidróxido de cálcio, observando-se um amortecimento no teor de CH para as misturas com consumo de cimento próximo aos 400 kg/m³. Para essas duas misturas com maior reatividade pozolânica, o aumento do consumo de cimento não correspondeu ao maior saldo de CH, porque ainda houve sílica amorfa suficiente para reagir com o acréscimo de hidróxido de cálcio proveniente das reações de hidratação.

No que se refere à relação a/ag, observa-se que menor será o teor de hidróxido de cálcio, quanto maior a relação a/ag. Por conta disso, o gráfico comprova a influência do tipo e da quantidade de cimento na propagação do fenômeno de carbonatação, por intermédio do teor de CH disponível para as reações de neutralização.

4.4.3 Teor de Hidróxido de cálcio X coeficientes de carbonatação natural aos 14 anos

Outra análise de importante relevância no estudo de concretos carbonatados é a do teor de hidróxido de cálcio com os coeficientes de carbonatação natural aos 14 anos de idade. Aabaixo, a Figura 4.14 apresenta tal análise.

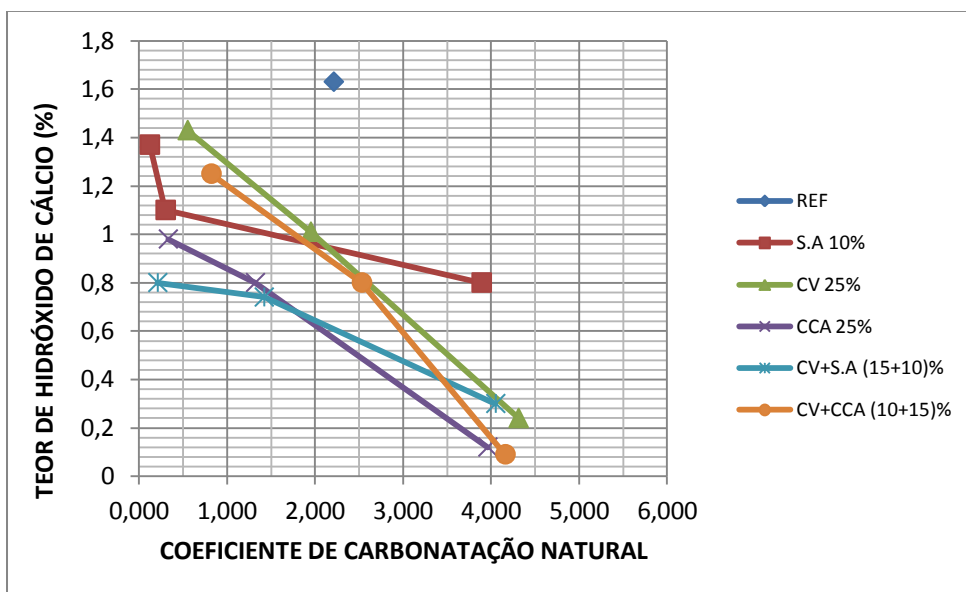


Figura 4.14 – Teor de hidróxido de cálcio X coeficientes de carbonatação natural a 14 anos

Como se observa na figura 4.14, o teor de hidróxido de cálcio remanescente decresce à medida que os coeficientes de carbonatação aumentam. O primeiro ponto da reta corresponde à relação a/ag 0,35, o segundo a relação a/ag 0,45 e o terceiro a/ag 0,55, sendo o teor de CH maior e os coeficientes menores para relações a/ag mais baixas. Isso ocorre por conta da menor permeabilidade das misturas com a/ag menores, em que a propagação do fenômeno também é menor. Comparando as misturas de referência com as misturas com adições pozolânicas, nota-se que as misturas com adições pozolânicas apresentam menores teores de hidróxido de cálcio e, conseqüentemente, maiores velocidades de propagação do fenômeno, sem que a mistura de cinza de casca de arroz e a ternária de cinza volante e sílica ativa

obtivessem o pior desempenho entre elas. A mistura SA na relação $a/ag = 0,55$ apresentou o maior teor de CH em relação às demais, para um mesmo Kc devido a sua maior compacidade.

4.4.4 Teor de hidróxido de cálcio x coeficiente de carbonatação para $f_c = 60$ MPa

A Tabela 4.10 mostra as correlações estatísticas entre os teores de CH remanescentes e os respectivos coeficientes de carbonatação para a resistência à compressão axial de 60 MPa. Primeiramente, foram realizadas as regressões exponenciais entre a/ag x CH, para as misturas que necessitaram de interpolação, obtendo-se coeficientes de determinação r^2 muito fortes. A seguir, nas equações obtidas, introduziram-se as relações a/ag que conferiram o patamar de resistência à compressão de 60 MPa, conforme consta na Tabela 4.5; conseguindo-se, desse modo, os teores de CH para esse nível de resistência. A Tabela 4.10 reproduz ainda os valores de Kc retirados da Tabela 4.5.

Tabela 4.10 - Correlação entre CH e Kc para 60 MPa

MISTURA	TEOR DE ADIÇÃO	a/ag 60 MPa	CH 60 MPa	Kc 60 MPa	r^2 a/ag x CH
Referência	0%	0,43	2,26 *	0,09	0,99
Silica ativa (SA)	10%	0,55	0,80	3,29	**
Cinza Volante (CV)	25%	0,35	1,43	0,55	**
Cinza de Casca Arroz (CCA)	25%	0,45	0,80	1,32	**
CV + S.A	15 +10%	0,49	0,51	2,11	0,81
CV + CCA	15 + 10%	0,36	1,24	1,04	0,87

* valor inferido por análises cruzadas de regressões estatísticas entre a/ag , CH e Kc (idem 2ª observação da Tabela 4.1)

** sem regressão porque os valores de a/ag são do próprio ensaio

A Figura 4.15 apresenta a correlação entre CH x Kc para 60 MPa por meio de regressão exponencial. Observa-se que a equação $Kc = 8,539 \times e^{-0,953CH}$ ($r^2 = 0,91$)

estabelece uma forte correlação entre essas duas variáveis, o que já era esperado, visto que o coeficiente de carbonatação depende fortemente do teor de CH presente na pasta cimentícia. Constata-se que, nessa correlação, não importaram o tipo e o teor de pozolana, visto que todos os traços estão aglutinados na mesma amostragem, e a influência das adições minerais é levada em consideração indiretamente pelo consumo de CH pelas reações pozolânicas.

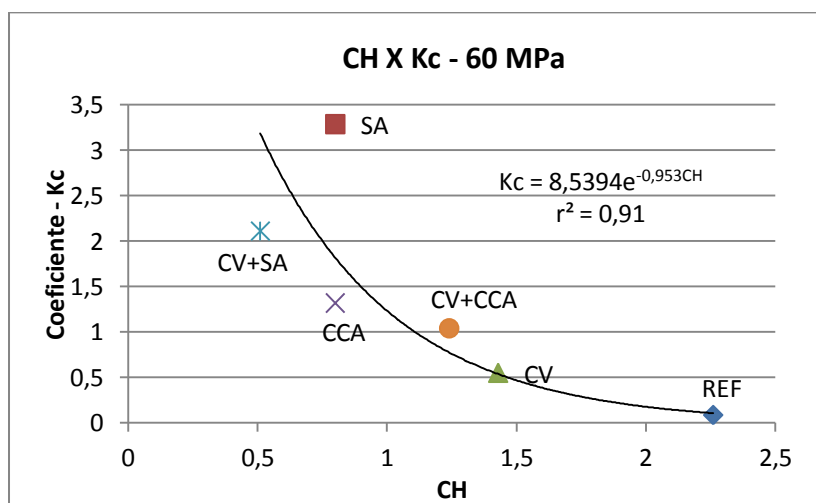


Figura 4.15 – Hidróxido de cálcio X Kc natural para 60 MPa.

Esta é mais uma evidência de que a análise de resultados, não somente da carbonatação, mas de outras propriedades da durabilidade, deve ser realizada, preferencialmente, em igualdade de resistência à compressão axial e não de relação a/ag . Isso, tendo em vista as distintas estruturas de poros das pastas de cada traço em particular, para uma mesma a/ag , quando se alteram o tipo e/ou a quantidade da pozolana das diversas misturas em estudo.

4.5 Difração de Raios-X (DRX)

4.5.1 Análise dos Difractogramas

A análise dos resultados de difração de raios-X teve por objetivo identificar os principais compostos da hidratação do cimento, das reações de pozolânicas e das reações da carbonatação. As fases cristalinas dos compostos foram identificadas e analisadas nos difratogramas, segundo Guide to Compounds of Interest in Cement and Concrete Research (HIGHWAY RESEARCH BOARD, sd). Listam-se os principais compostos que foram evidenciados nos difratogramas através de seus picos primários e secundários.

- Hidróxido de cálcio (CH), nas distâncias interplanares de 0.263 nm e 0.490nm, determinado no eixo das abscissas dos difratogramas nos ângulos ($34,09^\circ$ e $18,09^\circ$);
- Carbonato de cálcio – CaCO_3 , proveniente das reações de carbonatação e, eventualmente, de outras fontes, sendo identificado na distância interplanar de 0,304 nm com ângulo 2θ de $29,40^\circ$. São considerados, nos difratogramas, apenas esse pico por apresentar intensidade de 100% na referida distância;
- Silicato de cálcio Hidratado (C-S-H), nas distâncias interplanares 0,307 nm e 0,280nm com ângulos determinados pelos ângulos 2θ $29,06^\circ$ e $31,93^\circ$ respectivamente
- Trisulfoaluminato de cálcio hidratado, denominado de etringita, com distâncias interplanares de 0,388nm e 0,561nm com ângulos 2θ de $22,90^\circ$ e $15,79^\circ$, respectivamente;
- Aluminato tetracálcio hidratado (C_4AH), variação da etringita, identificado na distância interplanar de 0,245nm com ângulo 2θ de $36,6^\circ$.

As Figuras 4.16 a 4.21 apresentam os difratogramas de cada mistura analisada, sendo exibidos os picos dos compostos da camada superficial (CS) carbonatada e os picos dos compostos da camada não carbonatada (CN), de forma a identificar as alterações provocadas na microestrutura pela ocorrência do fenômeno da carbonatação. Salienta-se ainda que, para o concreto de referência, apenas foi realizado o ensaio de DRX para a relação 0,55.

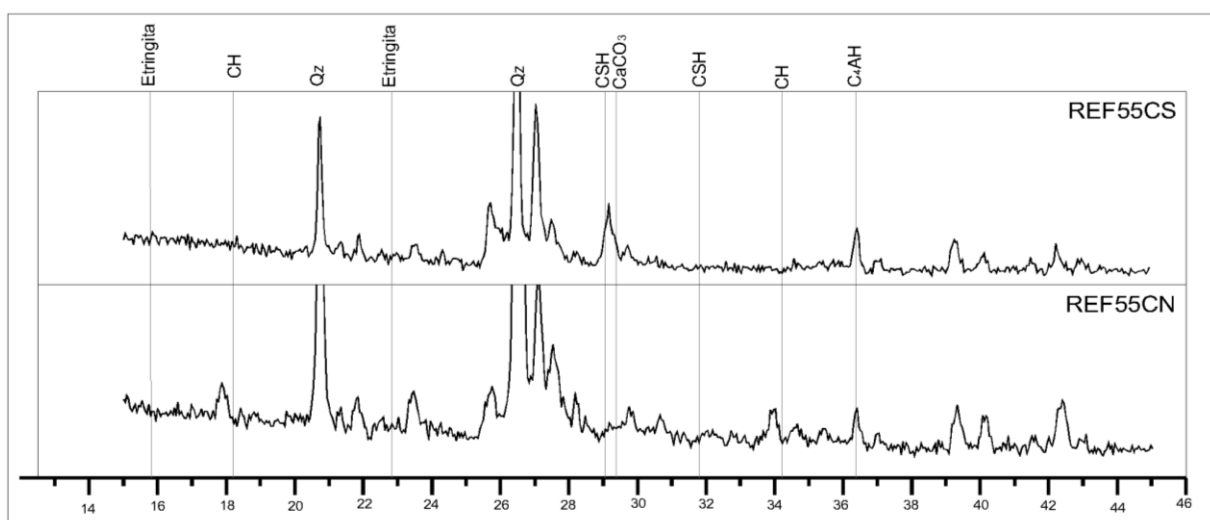


Figura 4.16 – Difratograma para mistura de referência com relação a/ag 0,55.

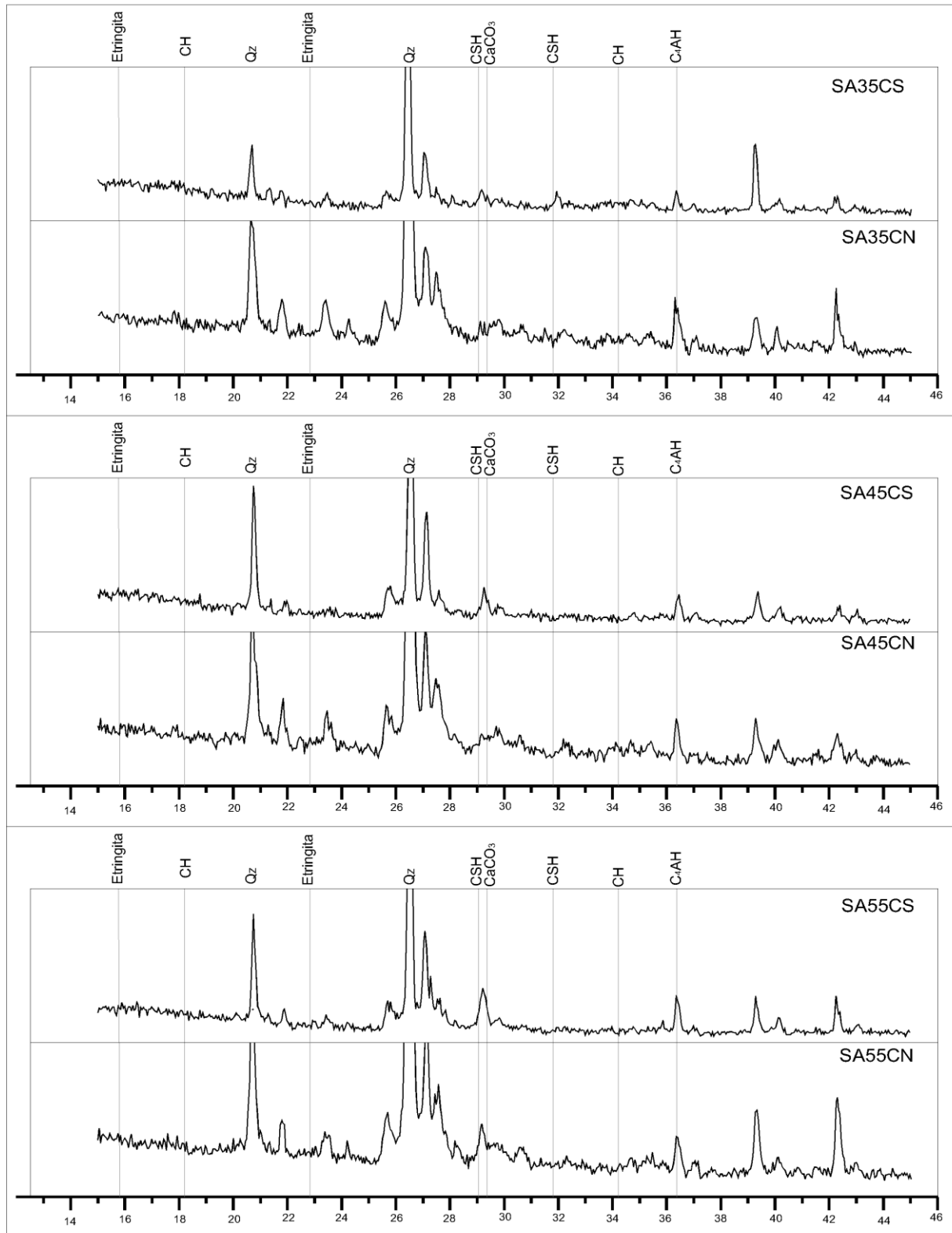


Figura 4.17 – Difratoograma para mistura de sílica ativa.

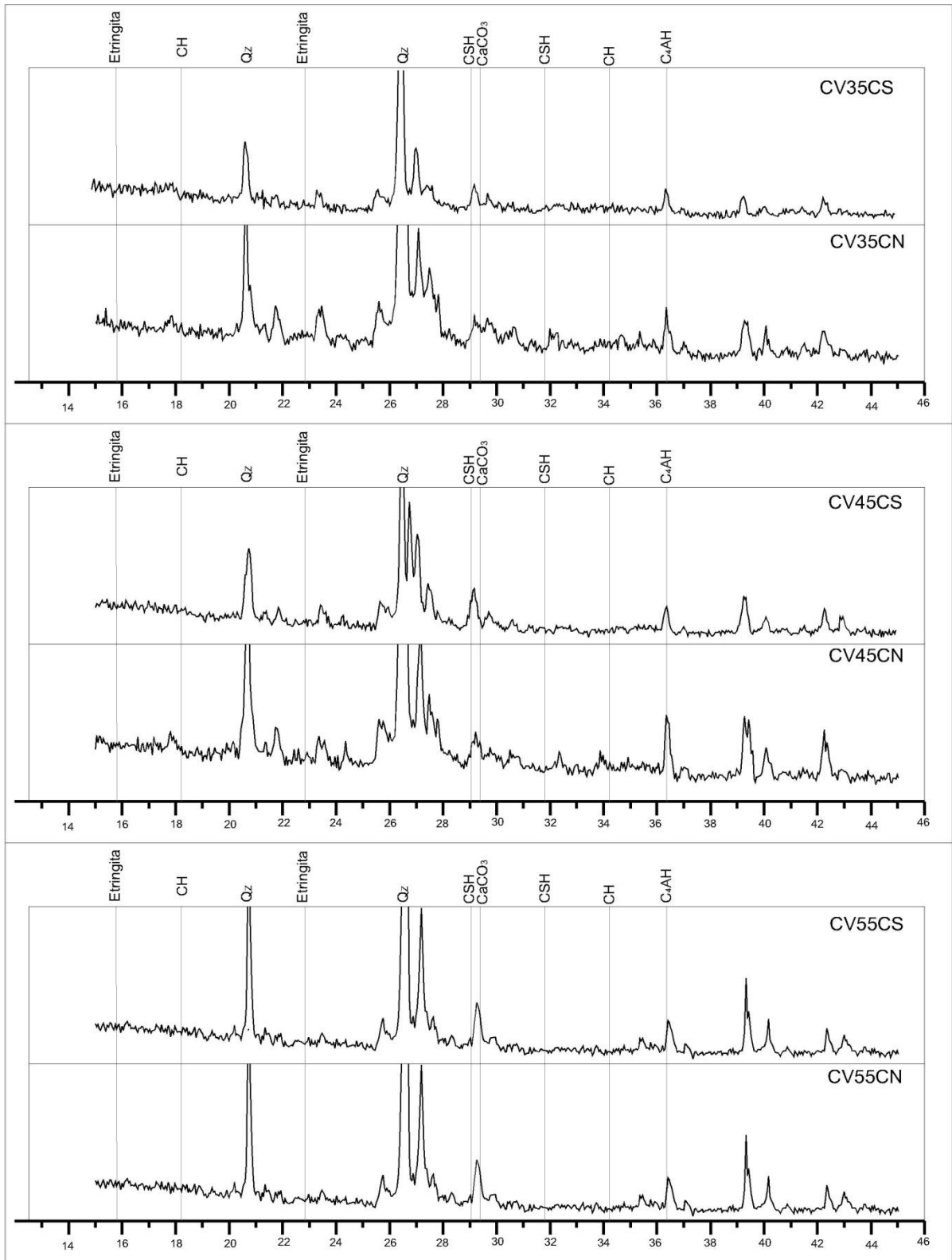


Figura 4.18 – Difratoograma para mistura de cinza volante.

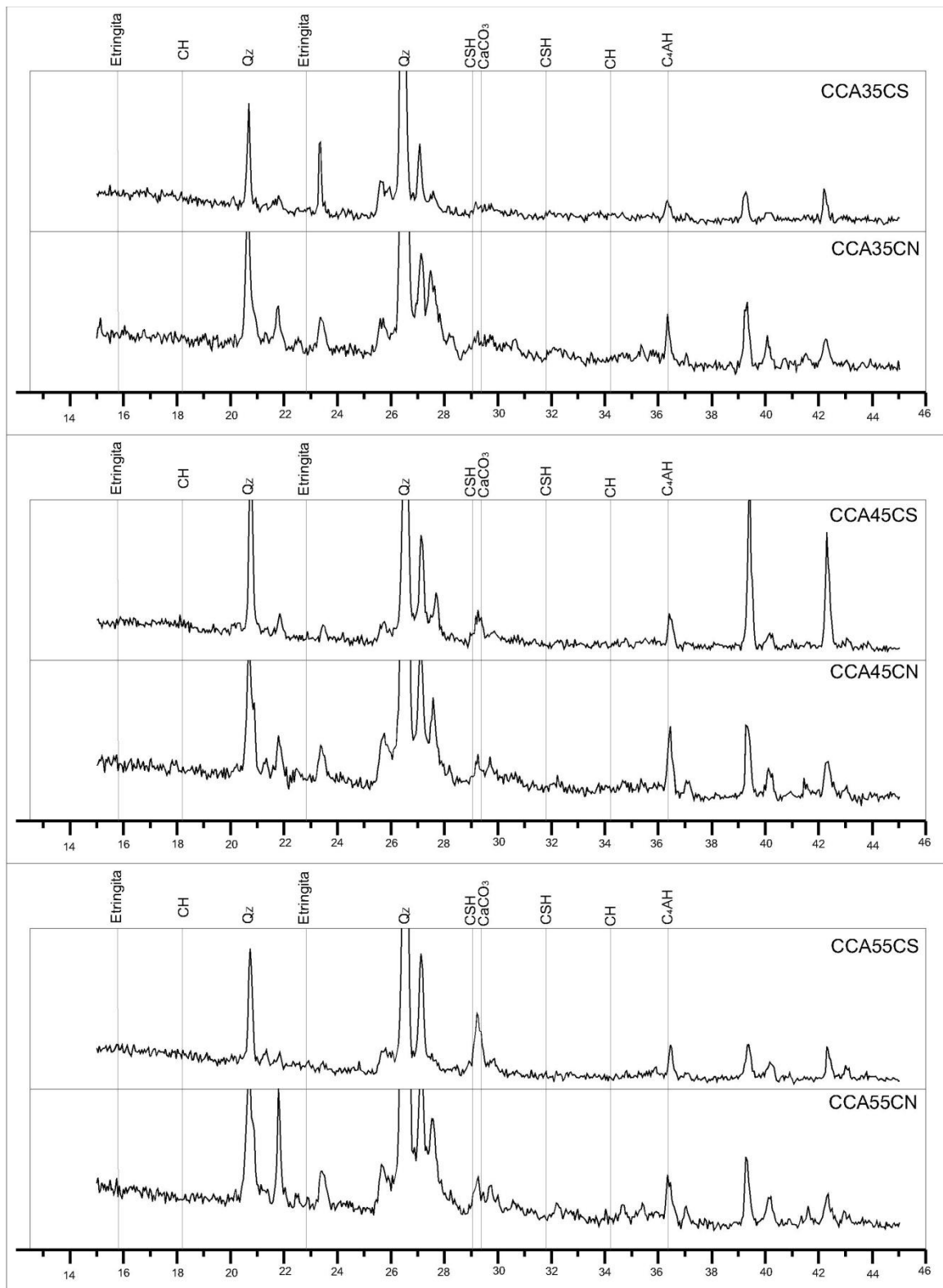


Figura 4.19 – Difratoograma para mistura de cinza de casca de arroz.

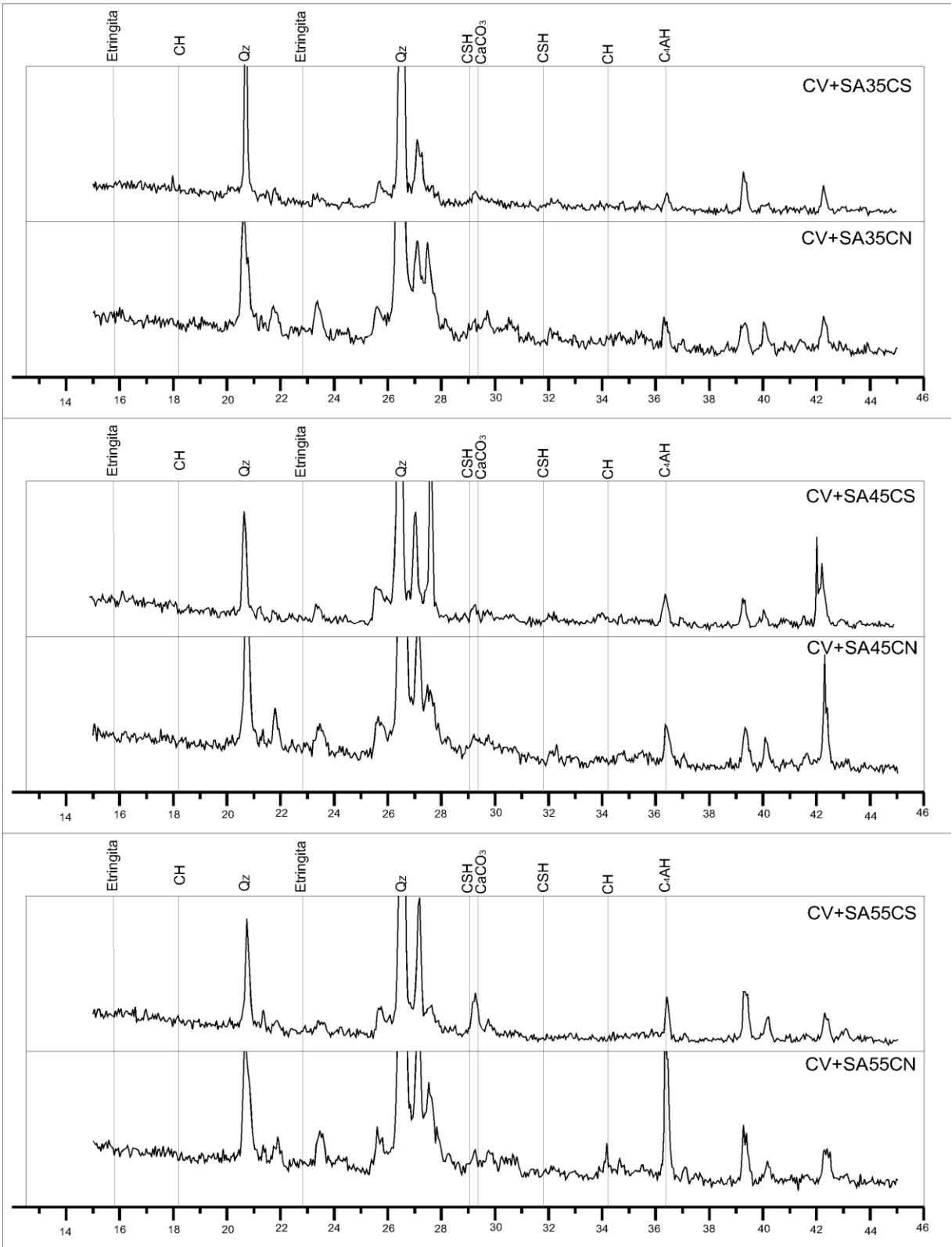


Figura 4.20 – Difratoograma para mistura de cinza volante e sílica ativa.

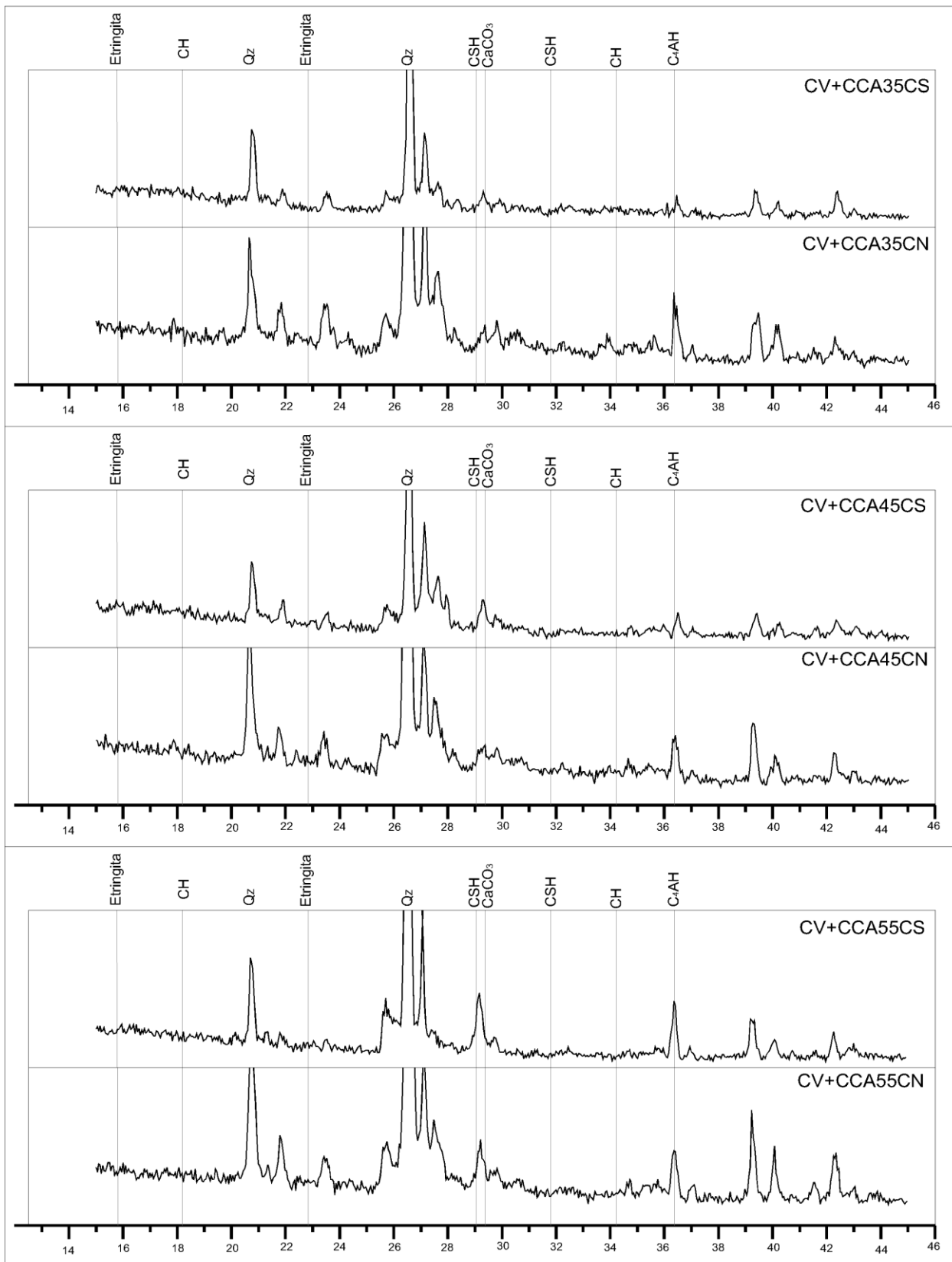


Figura 4.21 – Difratoograma para mistura de cinza volante e cinza de casca de arroz.

A partir dos difratogramas expostos, analisados por comparação entre a camada superficial carbonatada e a não carbonatada, evidencia-se a diminuição do pico de carbonato de cálcio CaCO_3 na camada não carbonatada. A atenuação dos picos desse composto, na camada superficial, é proveniente da reação de carbonatação ocasionada na camada superficial do concreto. Além disso, observa-se também um aumento nos picos de silicato de cálcio hidratado na camada não carbonatada, o que demonstra que as reações de carbonatação na camada superficial carbonataram o C-S-H ali presente. Do mesmo modo, constata-se um aumento nos picos do aluminato tetracálcio (C_4AH), evidenciando que a carbonatação consumiu o cálcio presente no composto, assim carbonatando um composto polimorfo da etringita. Em análise em especial, tanto na etringita, quanto no hidróxido de cálcio, devido à baixa intensidade dos picos do composto, não se pode verificar diminuição ou atenuação da superfície externa para a interna, sendo essa comparação analisada, quantitativamente, no próximo tópico.

Analisando-se as misturas através da relação a/ag, observa-se que o composto carbonato de cálcio CaCO_3 , como principal produto da carbonatação, tende a crescer com o aumento da relação a/ag. Isso ocorre devido ao maior avanço da carbonatação nos concretos com maior relação a/ag, estando relacionado esse fato com o aumento de porosidade das misturas e com mais espaço para alojamento desses compostos. Conforme mostrado pelos difratogramas, à medida que ocorre um aumento da relação a/g, observa-se um aumento dos compostos provenientes da hidratação do cimento C-S-H, etringita e aluminato tetracálcio (C_4AH), devido ao maior espaço para reagir, ocorrendo uma aumento do grau de hidratação.

Os picos de CH do concreto de referência são superiores, quando comparados a todos os concretos com adições pozolânicas propostos. Os difratogramas confirmam o maior consumo de CH nos concretos com adições pozolânicas, ocasionado pela reação pozolânica proporcionada pelas adições. Observa-se também uma redução do pico de CaCO_3 , quando comparado às demais misturas da relação 0,55, o que se deve a uma menor carbonatação no concreto de referência, estando de acordo com as medidas de profundidade e do coeficiente de carbonatação para mistura de referência.

4.5.2 Análise quantitativa

A Tabela 4.11 apresenta uma análise quantitativa do ensaio de difração de Raios-X, demonstrando a intensidade (counts) dos picos dos principais compostos analisados. Para essa verificação, foram analisadas a camada superficial (CS) e a camada não carbonatada (CN). Também foram analisados os compostos: CH, CaCO₃, C-S-H e a etringita, apresentando os valores de seus picos primários, devido a sua maior intensidade. Isso não ocorreu, entretanto, para a etringita, em que se observou um pico com intensidade 80%, por conta do intervalo de ângulo 2θ analisado. As figuras 4.22 e 4.23 apresentam a intensidade do pico de hidróxido de cálcio para a camada CS e CN.

Tabela 4.11 – Intensidades dos picos dos compostos analisados (counts).

MISTURA	a/ag	CH		CaCO ₃		C-S-H		Etringita	
		CS	CN	CS	CN	CS	CN	CS	CN
REFERÊNCIA	0,35	*	*	*	*	*	*	*	*
	0,45	*	*	*	*	*	*	*	*
	0,55	44	154	146	148	99	140	89	148
SILICA ATIVA 10%	0,35	67	120	164	93	81	131	70	148
	0,45	64	125	170	114	72	149	72	150
	0,55	48	95	199	133	102	188	89	179
CINZA VOLANTE 25%	0,35	78	128	180	125	79	180	78	133
	0,45	49	120	175	145	94	207	91	165
	0,55	34	108	188	153	91	177	101	176
CINZA CASCA ARROZ 25%	0,35	62	119	162	70	64	170	79	142
	0,45	53	116	173	123	94	154	75	153
	0,55	45	87	202	150	136	192	98	178
CINZA V.+SILICA (15+10)%	0,35	59	123	176	86	69	149	65	158
	0,45	51	113	183	116	74	156	71	160
	0,55	38	106	191	151	85	168	93	163
CINZA V.+ CCA (10+15)%	0,35	52	136	151	94	80	135	59	154
	0,45	43	116	171	118	112	157	81	156
	0,55	39	113	217	141	151	164	90	169

* Não identificado, por falta de amostra

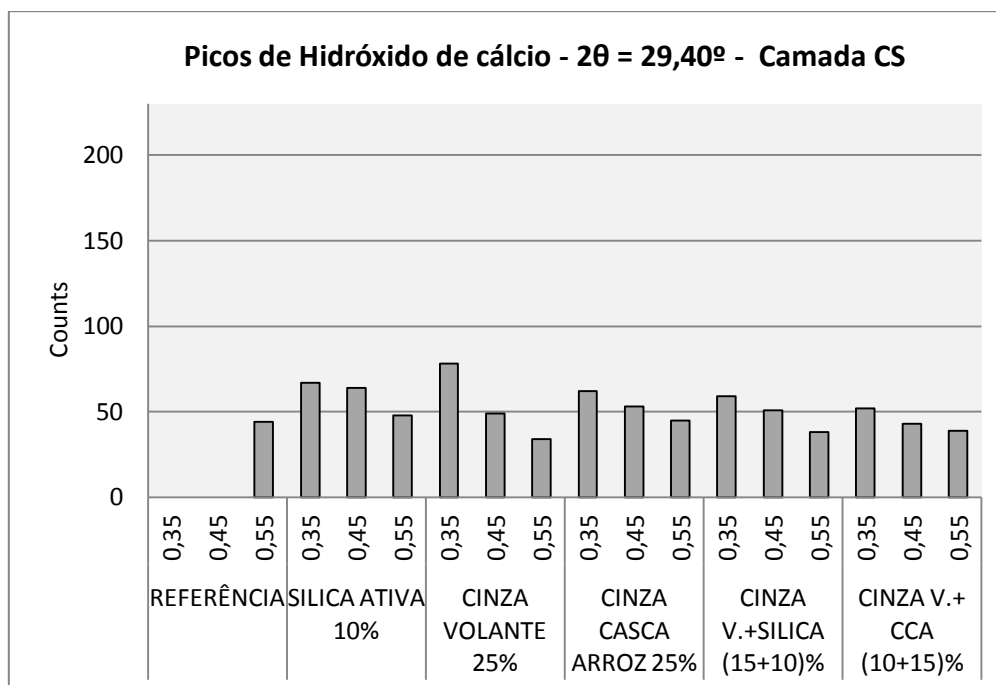


Figura 4.22 – intensidade do Pico primário de CH na camada CS.

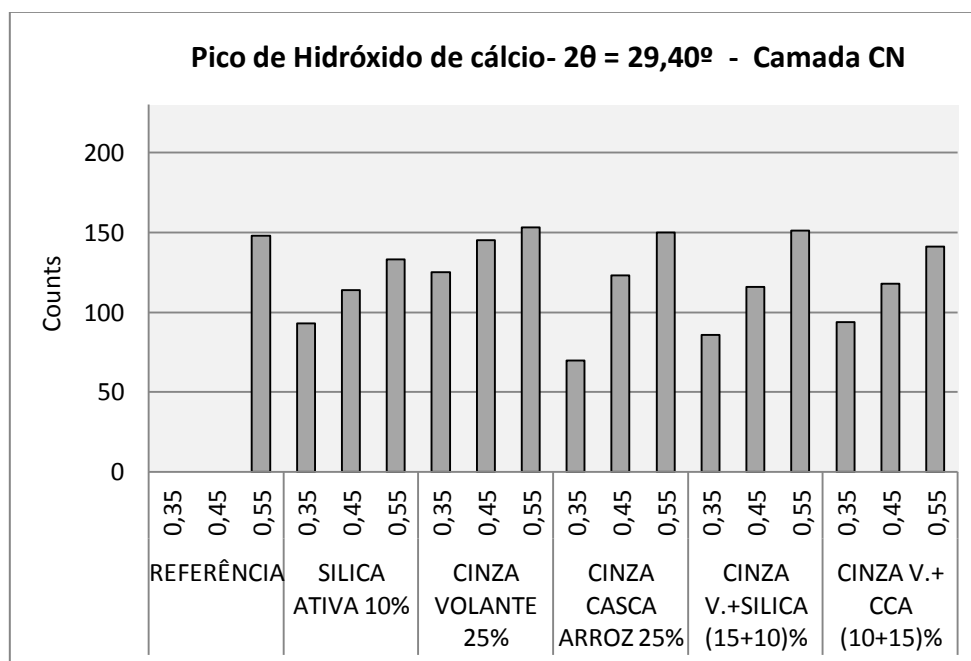


Figura 4.23 – intensidade do Pico primário de CH na camada CN.

A partir dos gráficos 4.24 e 4.25 acima, comparando a camada carbonatada (CS) e a camada não carbonatada (CN), fica evidente que os picos de CH na camada não carbonatada são nitidamente maiores. Tal fato é justificado pela incidência da carbonatação com profundidades menores que 20mm, provocando um consumo da reserva alcalina do concreto mais próximo à superfície, pois a reação consome o hidróxido de cálcio livre e outros álcalis, assim como dos próprios compostos hidratados, que vão sendo dissolvidos à medida que a frente de carbonatação avança.

Analisando, em especial, a camada CS, observa-se o seguinte: com o aumento da relação a/ag , os picos de CH tendem a diminuir devido à maior carbonatação apresentada nas relações a/ag maiores. Isso se justifica, em virtude da menor permeabilidade apresentada nas relações mais elevadas, como a 0,55, ocorrendo um maior avanço da frente de carbonatação e consumindo o CH presente na estrutura de poros.

Na camada não carbonatada CN, mostra-se que ocorreu um aumento dos picos de CH, à medida que se aumenta a relação a/ag . Essa tendência está associada ao maior espaço para os produtos de hidratação do cimento reagirem em relações a/ag mais elevadas, precipitando maior quantidade de CH. Como não ocorreu carbonatação nessas camadas, tem-se um incremento nesses picos. Observa-se ainda que as misturas de sílica ativa e cinza volante apresentaram picos de CH maiores que as misturas binárias de cinza de casca de arroz e as ternárias de cinza volante com sílica ativa e cinza volante com cinza de casca de arroz. Tal ocorrência pode estar relacionada ao efeito de defloculação e nucleação ocasionado pela SA e CV, o que induz à maior hidratação do cimento e, logo, ao maior teor de CH remanescente, em relação à CCA e às misturas ternárias.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam o pico primário de carbonato de cálcio para as misturas e camadas analisadas.

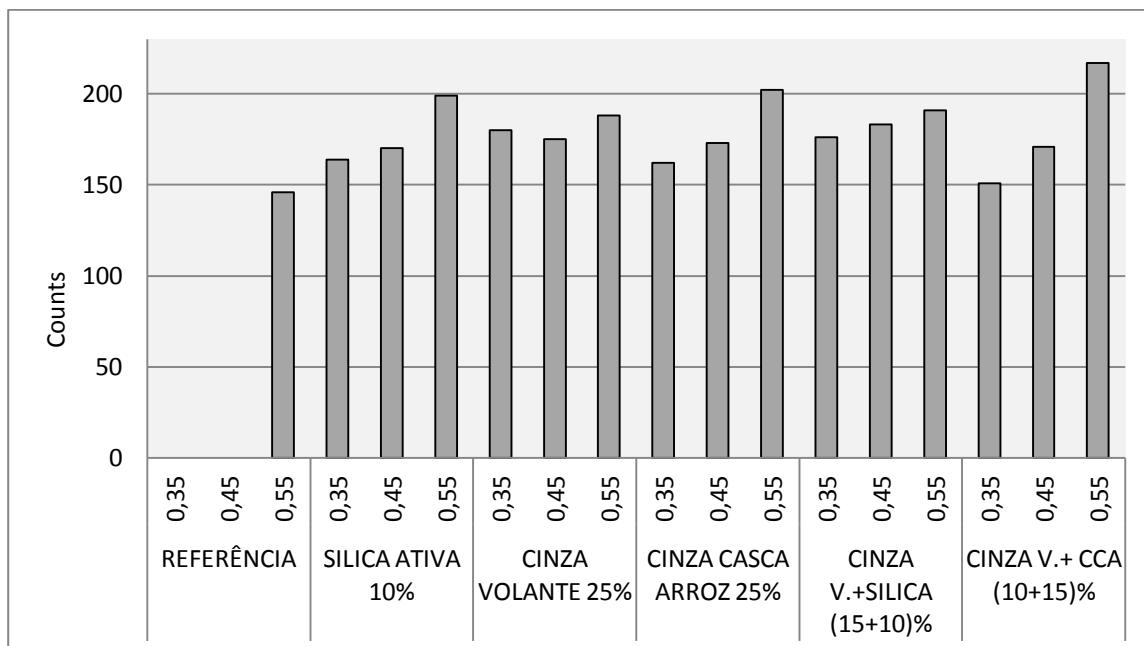


Figura 4.24 – Intensidade do pico primário de CaCO_3 na camada CS.

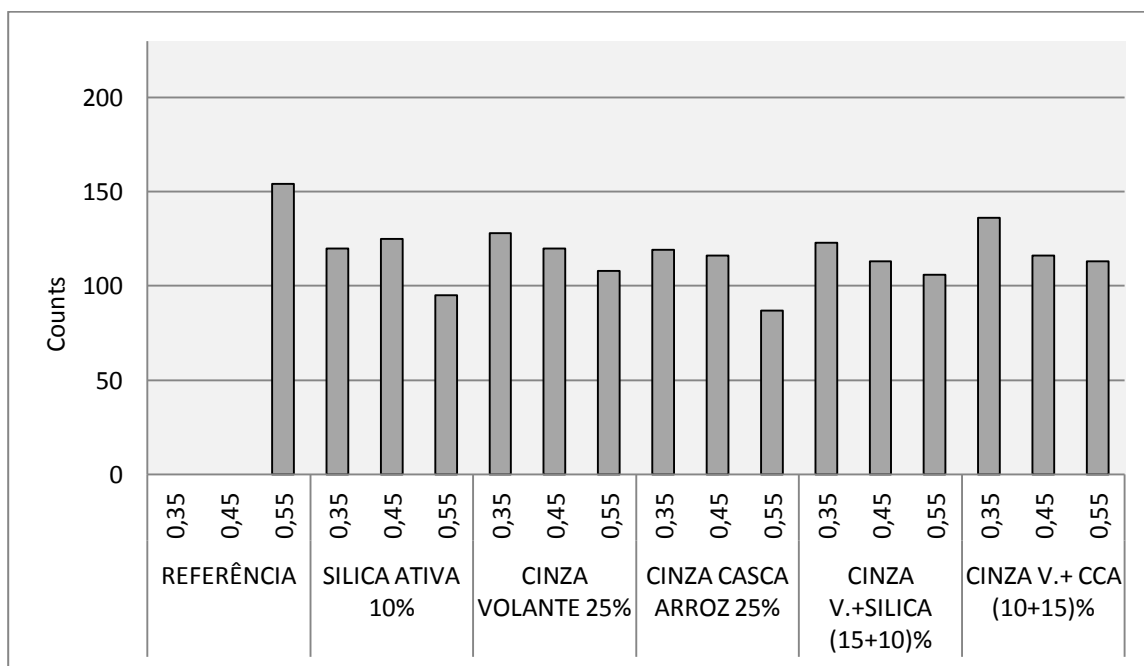


Figura 4.25 – Intensidade do pico primário de CaCO_3 na camada CN.

Para os picos primários de carbonato de cálcio, como o principal produto da reação de carbonatação, observa-se que, na camada CS, os picos tiveram uma maior

intensidade. Como citado anteriormente, isso ocorreu por conta da maior intensidade de carbonatação na camada mais próxima da superfície. Compreende-se que ocorre um aumento da intensidade do pico de CaCO_3 com o aumento da relação a/ag, exceto para a mistura binária de cinza volante, por causa da maior carbonatação nas relações a/g mais elevadas, como é o caso da 0,55.

O carbonato de cálcio presente na camada não carbonatada não é, em primeira instância, proveniente das reações de carbonatação do concreto, sendo oriundo do próprio teor de cálcio presente na composição química do cimento e de eventuais reações de carbonatação do próprio cimento ainda dentro do saco ou ainda durante as operações de mistura. Na camada CN, observa-se: à proporção que se aumenta a relação a/ag, os picos de CaCO_3 diminuem, estando esse comportamento relacionado ao teor de cimento de cada mistura, que diminui à medida que a relação a/ag aumenta.

As Figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 apresentam a influência do fenômeno da carbonatação nos compostos de hidratação do cimento, analisando, em especial, o C-S-H e a etringita.

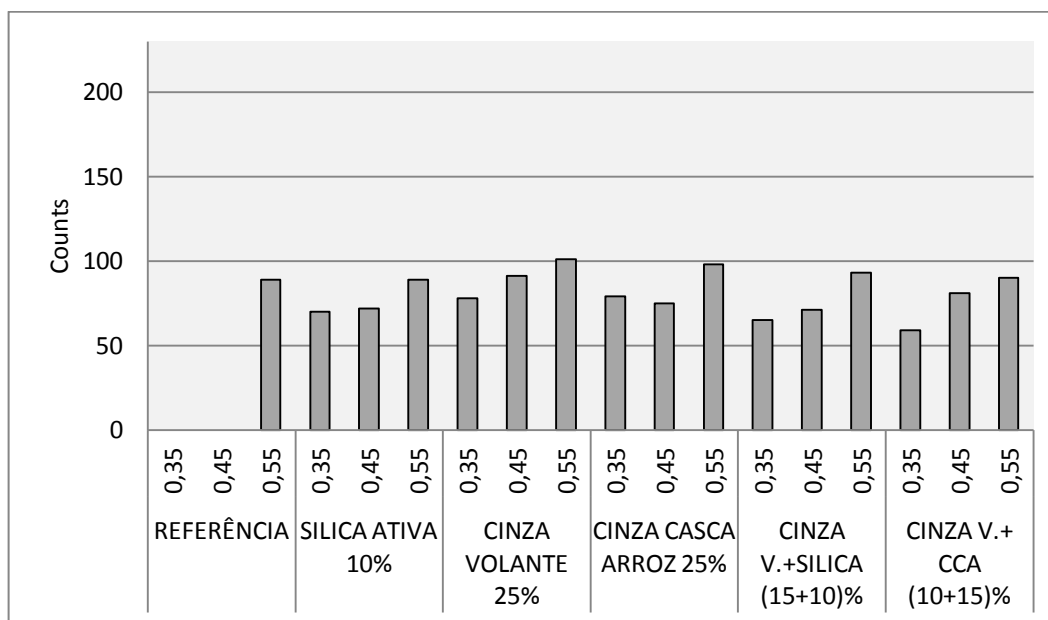


Figura 4.26 – Intensidade do pico primário de CSH na camada CS.

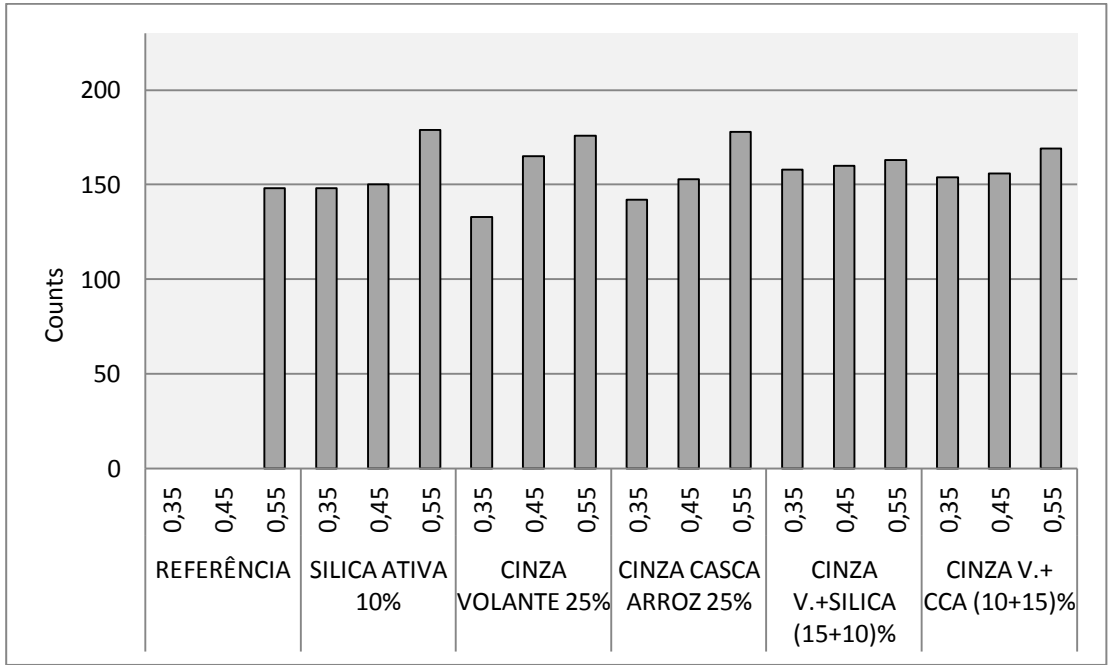


Figura 4.27 – Intensidade do pico primário de C-S-H na camada CN.

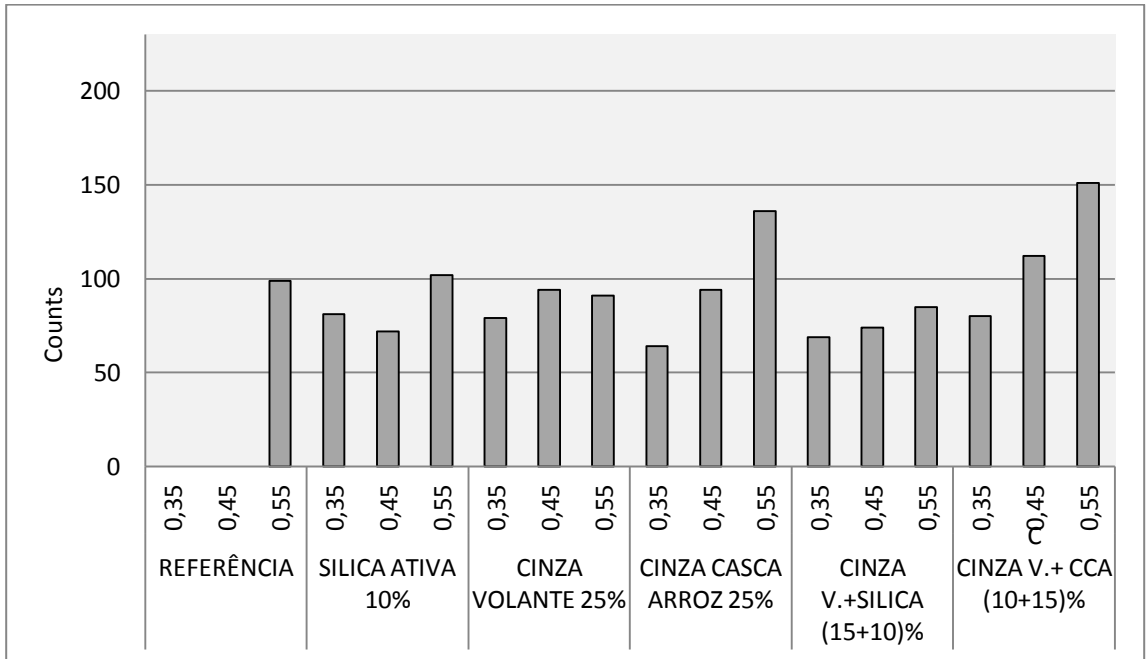


Figura 4.28 – Intensidade do pico de etringita na camada CN.

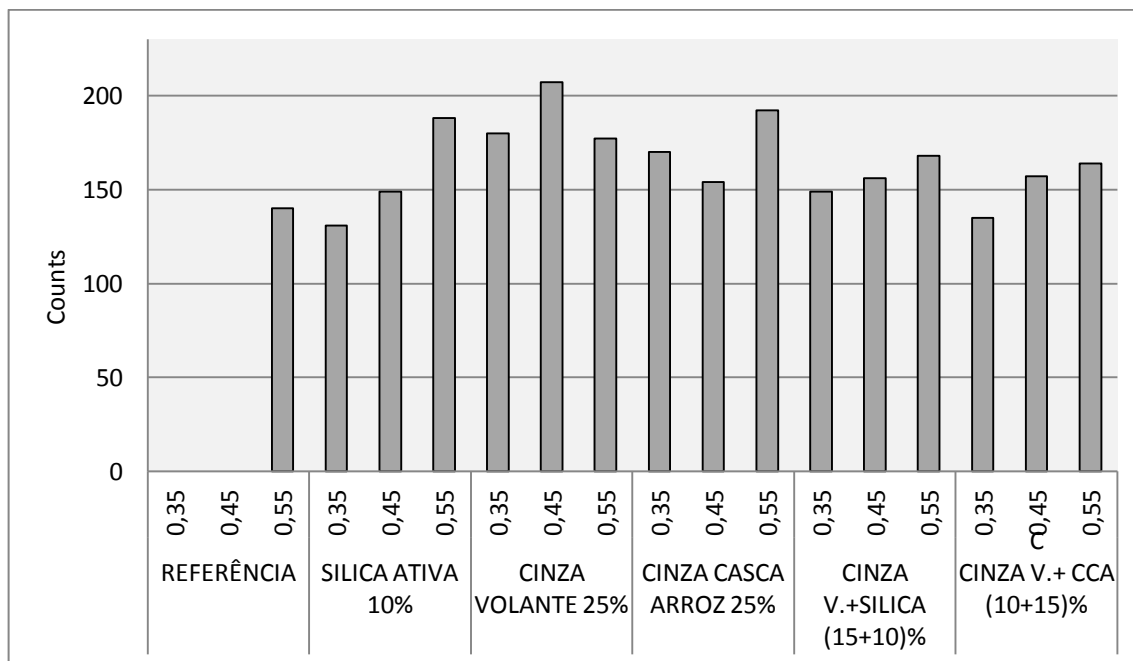


Figura 4.29 – Intensidade do pico de etringita na camada CN.

Analisando os gráficos acima, observa-se que a C-S-H e a etringita apresentam picos de menor intensidade na camada superficial CS. Assim, evidencia-se que o fenômeno da carbonatação influenciou nos produtos oriundos da hidratação do cimento, consumindo não apenas o CH livre, mas também o C-S-H e a etringita nas reações de neutralização.

Analisando os picos de C-S-H, verifica-se que, ao aumentar a relação a/gl, há um aumento da intensidade dos picos, o que é justificado pelo maior espaço disponível para a hidratação do cimento, proporcionando uma maior quantidade C-S-H na mistura. Esse fato também ocorre na etringita, visto que são produtos da hidratação do cimento. Assim, quanto maior o espaço para a hidratação, maior será o seu grau e maior a quantidade dos produtos da hidratação, principalmente por se tratar de compostos de maior dimensão.

Em suma, a investigação da microestrutura por difração raios-X está em consenso com a bibliografia consultada. Isaia (1995), Castro (2003), Silva (2007) e Hoppe (2008) analisaram a influência da carbonatação de concretos com adições minerais e sem adições. Através de ensaios acelerado e natural, evidenciaram que os

picos CH são mais representativos em misturas não carbonatadas, quando comparadas a misturas carbonatadas, relacionando essa ocorrência ao consumo de CH proporcionado pelas reações de carbonatação. Por fim, os autores ainda mostraram que a intensidade do pico também está relacionada com o teor e com a reatividade pozolânica de cada adição.

Os autores destacam que picos de CaCO_3 , principal produto da carbonatação, como já era esperado, possuem maior intensidade nas pastas carbonatadas e tendência ao aumento, quando se incrementa a porosidade do concreto.

No que diz respeito aos produtos hidratados do cimento, os mesmos autores descrevem que, conforme o avanço da carbonatação, ocorre uma diminuição dos picos de C-S-H e que isso está associado à carbonatação desses compostos, sendo o consumo proporcional ao tempo de exposição do CO_2 . Isso tudo, importante marcar, está de acordo com as equações de carbonatação citadas no item 2.1.1 e nos trabalhos de Schröder e Smolczyk (1969), Bakker (1988) e Papadakis, Vayenas e Fardis (1991). Observa-se também que, ao aumentar a relação a/ag , cresce a intensidade do pico de C-S-H, devido à maior disponibilidade para hidratação dos cimentos. Esse fato também foi verificado por Brizola (2007). Estudando a camada de cobrimento de concretos com cinza volante, escória de alto forno e cal, o autor também identificou um acréscimo dos picos de C-S-H, em relações a/ag mais elevadas, devido à maior disponibilidade de espaço para formação dos produtos hidratados do cimento.

4.6 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

4.6.1 Volume total intrudido por camada

. Os parâmetros analisados foram: o volume total de mercúrio intrudido, a distribuição dos tamanhos dos poros e o diâmetro crítico dos poros. Apresenta-se, nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32, o volume total intrudido para cada relação a/ag .

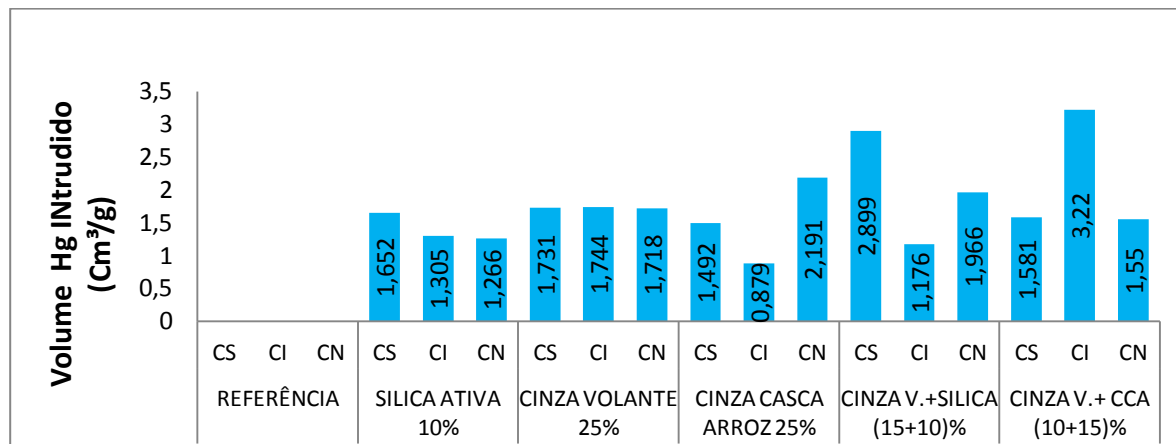


Figura 4.30 – Volume total intrudido para relação a/ag 0,35.

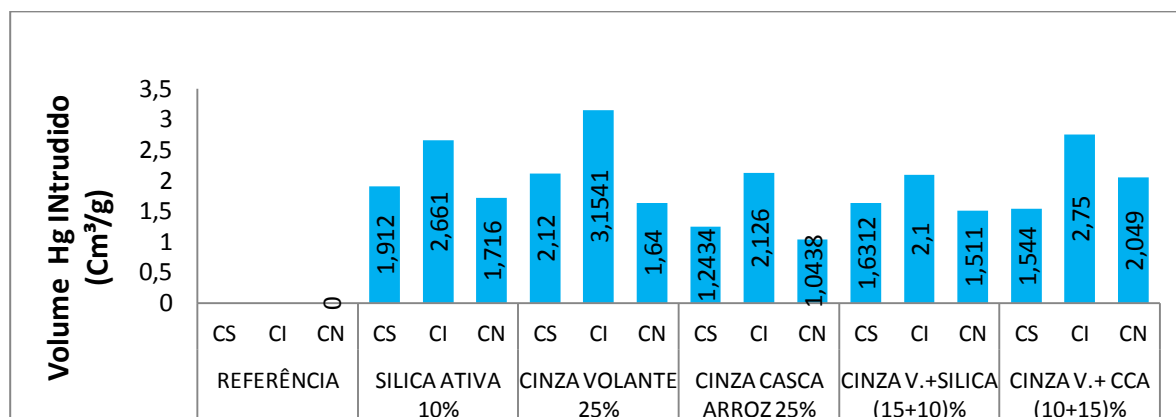


Figura 4.31 – Volume total intrudido para relação a/ag 0,45.

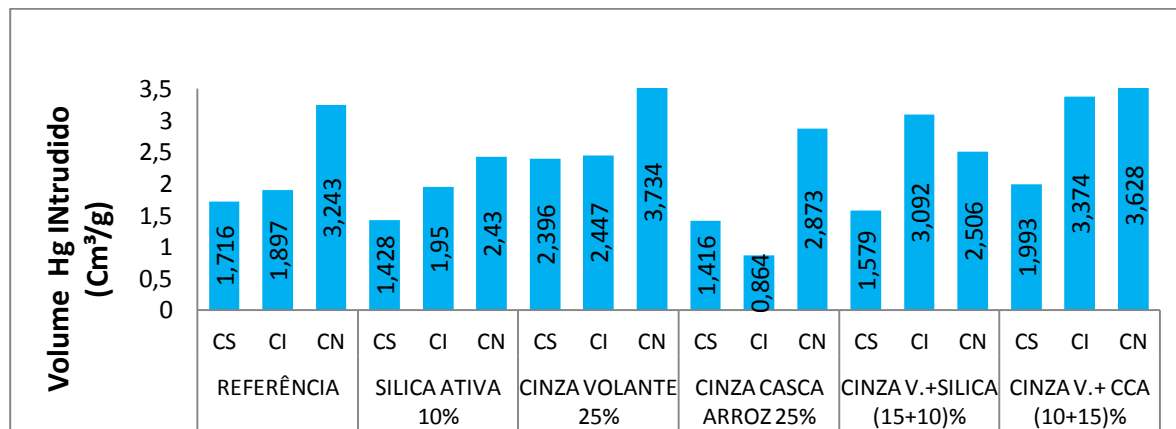


Figura 4.32– Volume total intrudido para relação a/ag 0,45.

Compreende-se que, com o aumento da relação a/ag de 0,35 para 0,45, o volume de mercúrio intrudido foi maior em todas as misturas, mostrando que a porosidade total das amostras com relação 0,45 é superior a amostras com relação 0,35, como já era esperado. No entanto, a porosidade total da relação 0,55 não é sempre superior à porosidade da relação 0,45, sendo que as misturas binárias de casca de arroz e cinza volante apresentam um volume de mercúrio intrudido menor que suas respectivas misturas com uma menor relação água/aglomerante. Esse fato pode estar associado ao maior avanço da frente de carbonatação nas misturas com a/ag 0,55, uma vez que, quanto maior a carbonatação, maior será a precipitação de carbonato de cálcio CaCO_3 nos poros do concreto na região carbonatada; diminuindo, dessa forma, a porosidade do concreto, em especial em camadas mais próximas a superfície. Suryavbanshi e Swamy. (1997) encontraram um decréscimo na porosidade total e no diâmetro crítico, ao passar da camada 0-5mm para a camada entre 5-25mm. Esse decréscimo na porosimetria também foi constatado por Brizola (2007), analisando camadas de revestimento mais internas da matriz cimentícia.

O volume dos compostos de carbonato de cálcio, após a carbonatação, apresenta-se maior do que a de hidróxido de cálcio antes do fenômeno, preenchendo, portanto, o volume de poros disponível nas misturas com relação a/ag mais elevada, como a 0.55.

Através dos resultados obtidos, pode se constatar também que, na relação a/ag de 0,55, o concreto de referência apresentou uma maior porosidade em relação às misturas com adições pozolânicas, exceto a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz. Dessa forma, os resultados obtidos mostram que as adições contribuem para o refinamento dos poros, através do efeito químico da reação pozolânica e do efeito físico, reafirmando o que está exposto na literatura consultada.

Brizola (2007), estudando misturas com diferentes teores de adição de cinza volante, escória de alto forno e cal hidratada, observou que o volume total intrudido aumentou, à medida que se aumenta a relação a/g. Porém, esse aumento foi mais significativo para os concretos sem adições. Kulakowski (2002), analisando o volume de poros total acumulado, em concretos com teores de 0 a 20% de sílica ativa, cujos diâmetros situam-se entre 0,01 e 0,006 mm. Possivelmente, isso ocorra, em virtude da

transformação da fração de hidróxido de cálcio em silicato de cálcio hidratado, o que aumenta os poros de gel.

4.6.2 Distribuição do tamanho dos poros

Outra forma de avaliar qualitativamente a porosidade do concreto é através da determinação da distribuição dos poros. Concretos que apresentam maior porosidade possuem maior quantidade de macroporos, todavia concretos com menor porosidade, ou seja, menos permeável, apresentam quantidade maior de mesoporos e microporos.

A distribuição do tamanho dos poros foi realizada através do volume intrudido, seguindo a classificação feita por Mindess e Young (1981), na qual se dividem os capilares em: grandes/macroporos ($\varnothing > 50\text{nm}$), médios/mesoporos ($10\text{nm} < \varnothing < 50\text{nm}$) e pequenos /microporos ($\varnothing < 10\text{nm}$). As Figuras 4.33, 4.34 e 4.35 apresentam a distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag.

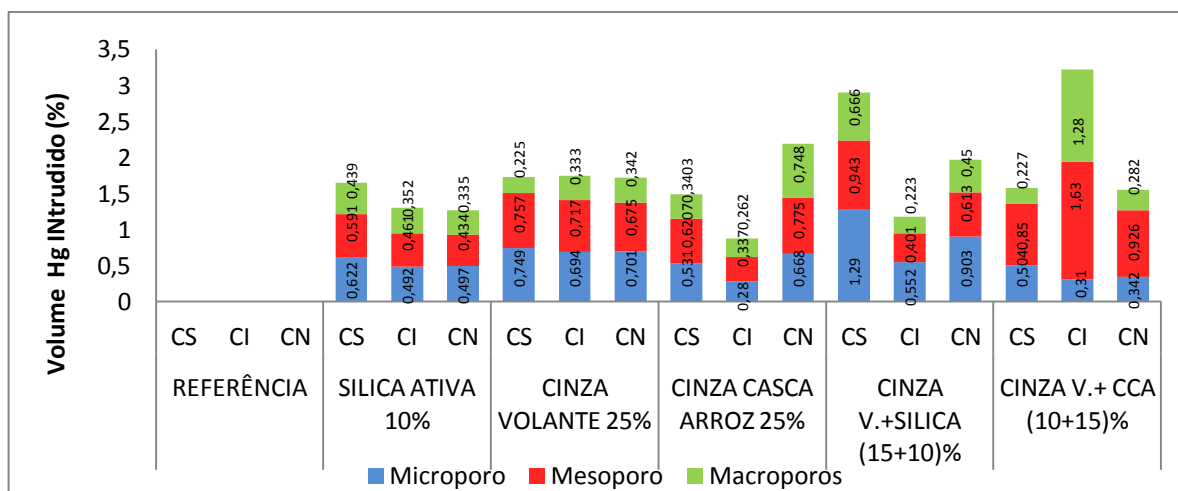


Figura 4.33 – Distribuição no tamanho dos poros para a/ag 0,35.

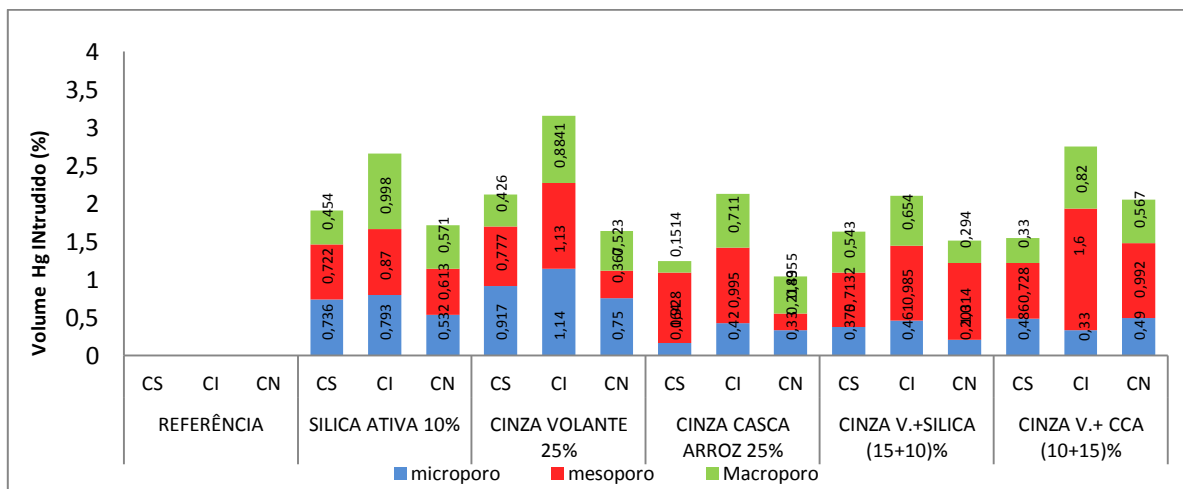


Figura 4.34 – Distribuição no tamanho dos poros para a/a/g 0,45.

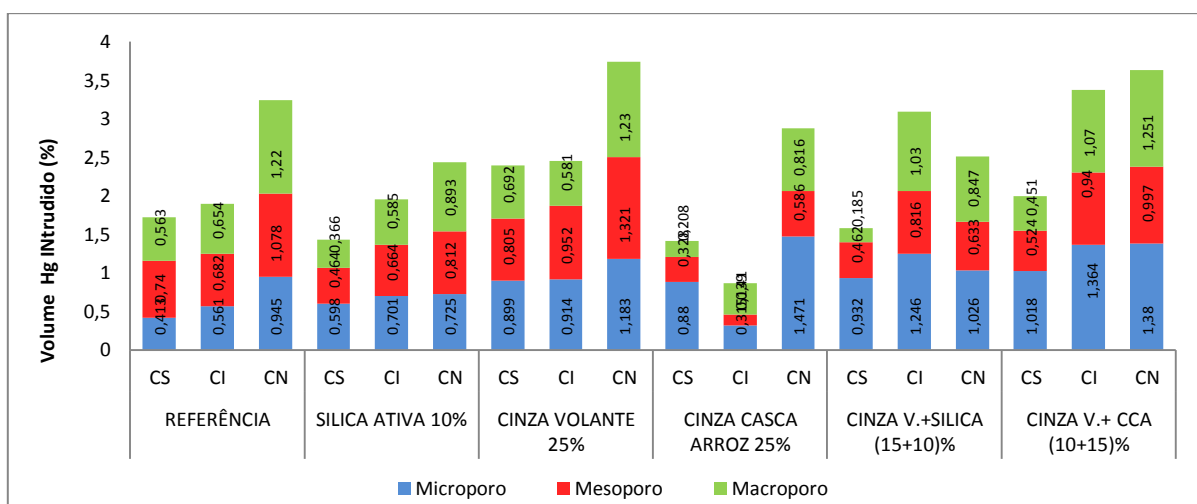


Figura 4.35 – Distribuição no tamanho dos poros para a/a/g 0,55.

No que diz respeito à distribuição dos poros, pode-se observar as relações a/a/g 0,35 e 0,45 são constituídas por, em sua maior parte, de mesoporos ($10\text{nm} < \varnothing < 50\text{nm}$). Analisando, em especial, a relação a/a/g 0,35, observa-se que um maior número de microporos, quando comparado com a relação 0,45, esse fato está associado à maior quantidade de água incorporada na mistura com a/a/g 0,45.

Para a relação 0,55, a quantidade de macroporos e mesoporos foi muito semelhante. No entanto, a relação apresentou uma maior quantidade microporos. Essa ocorrência também foi evidenciada por Duart (2008), pois suas misturas com 15% de

cinza de casca de arroz moída em relações a/ag mais elevadas apresentaram uma maior quantidade de microporos. Nos traços em estudo, esses microporos se encontram, principalmente, na camada superficial CS, conforme também foi evidenciado na relação 0,45. Esse fato associa-se à precipitação de CaCO_3 presente nos poros do concreto na região carbonatada. Os resultados estão de acordo com Neville (1997) e Parrot (1987), pois a rede de poros que se modifica ao longo do tempo, em função da precipitação dos carbonatos, forma uma barreira física, limitando a velocidade de carbonatação do concreto.

4.6.3 Diâmetro crítico dos poros

O diâmetro dos poros é determinado através do cálculo de seu diâmetro crítico, segundo Mehta e Monteiro (1994), os vazios capilares posicionam no intervalo entre $0,01 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$. Portanto, os vazios capilares presentes nas pastas analisadas estão próximos ao limite inferior do intervalo. Os valores do diâmetro crítico são retirados das curvas do diâmetro dos poros x volume cumulativo de mercúrio, através do ponto de interseção das duas retas tangentes sobrepostas nas curvas, conforme explicita a Figura 4.36.

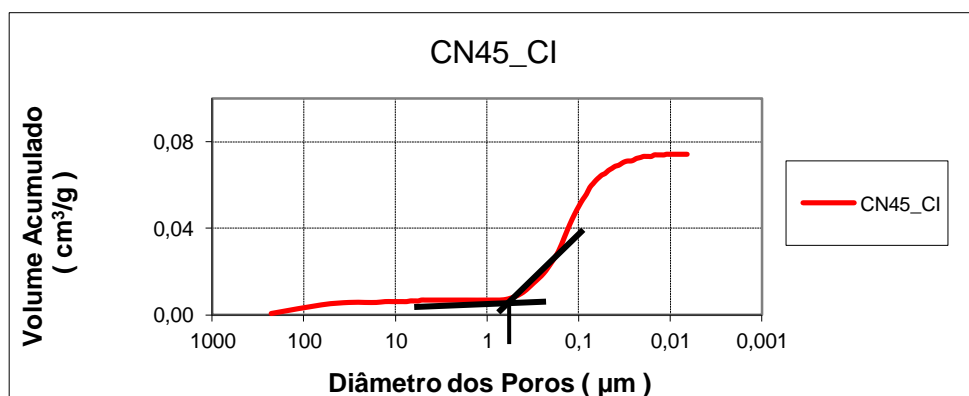


Figura 4.36 - Método de determinação do diâmetro crítico para as amostras com cinza volante e $a/ag=0,45$.

As Figuras 4.37, 4.38 e 4.39, a seguir, apresentam o diâmetro crítico das amostras em estudo.

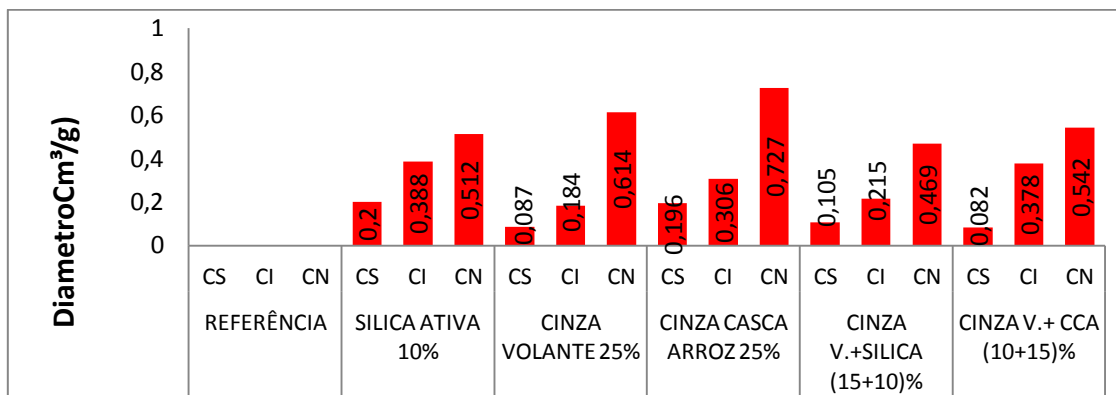


Figura 4.37 – Diâmetro crítico dos poros para a/ag 0,35.

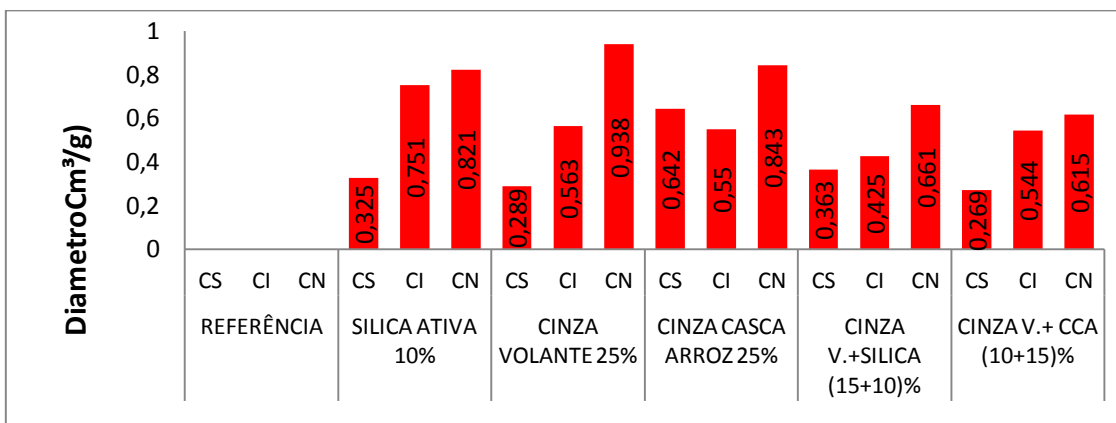


Figura 4.38 – Diâmetro crítico dos poros para a/ag 0,45.

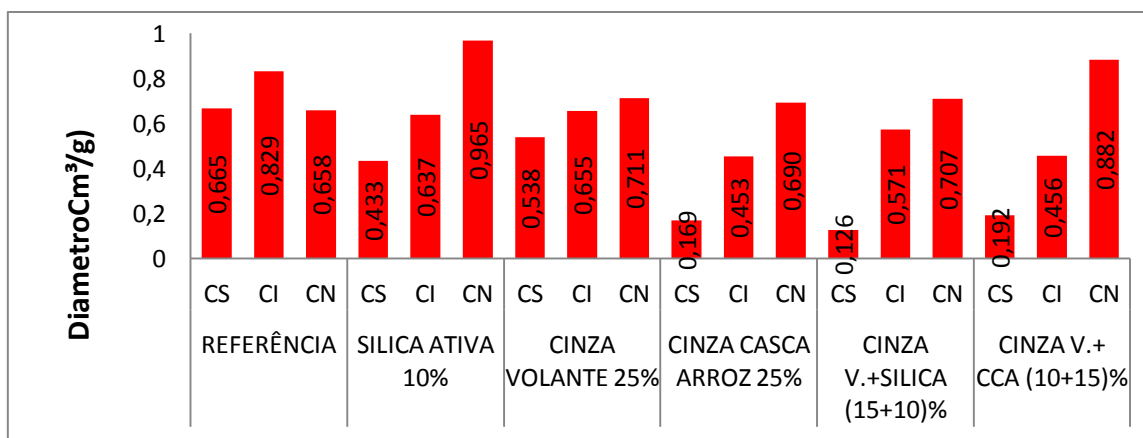


Figura 4.39 – Diâmetro crítico dos poros para a/ag 0,55.

A partir da análise do diâmetro crítico, pode-se observar que as misturas, com relação 0,35, obtiveram os menores diâmetros e que o tamanho dos diâmetros foi aumentando, à medida que se aumentam as relações a/ag. Compreende-se também que, para todas as misturas, o diâmetro crítico da camada superficial obteve valores menores que das camadas CI e CN. Isso se deu, porque a camada CS encontra-se mais próxima da superfície e, conseqüentemente, ocorre a precipitação dos carbonatos, após as reações de neutralização, diminuindo, desse modo, a porosidade da pasta, conforme mencionado anteriormente.

A carbonatação se caracteriza por aumentar o volume de poros abaixo de 30 nm e por reduzir o volume acima desse diâmetro. Esta tendência foi observada em todos os concretos estudados, segundo Hoppe (2002). Do mesmo modo, pode-se observar que o fenômeno de carbonatação diminui o diâmetro crítico dos poros na camada mais externa do corpo de prova (CS), estando de acordo com a literatura consultada. Segundo Bakker (1988), Parrot (1987) e Neville (1997), a presença de carbonatos de cálcio modifica a estrutura dos poros, diminuindo a permeabilidade do concreto ao longo do tempo.

Observa-se que os diâmetros críticos das misturas com relação a/ag = 0,35 são inferiores às mais elevadas, o que era esperado, em virtude da maior compactidade das pastas cimentícias, considerando os menores valores para as misturas de cinza volante e a ternária de cinza volante sílica ativa. Na relação 0,45, a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz também apresentou o menor diâmetro crítico, seguido da mistura de cinza volante. Esse comportamento, em relação à mistura ternária, pode estar associado à combinação dos efeitos químico e físico potenciais de cada mistura, os quais combinados melhoram o refinamento dos poros das misturas.

Nas misturas com adições da relação 0,55, é possível constatar que os diâmetros críticos das misturas ternárias de cinza volante com sílica ativa e cinza de casca de arroz e da binária de cinza volante apresentaram um diâmetro crítico inferior ao da relação 0,45, provavelmente, devido à maior propagação da carbonatação nessa camada.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da microestrutura pela microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo principal identificar a morfologia de compostos provenientes das reações de carbonatação e da hidratação do cimento, dando ênfase aos compostos como os carbonatos de cálcio (CaCO_3), hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Devido grande quantidade micrografias realizadas apresenta-se apenas as mais relevantes para o interesse desta pesquisa, sendo que as modificações da microestruturas foram mais evidentes para relação a/gl 0,55 presentes principalmente nas camada próximas a superfície (CS).

Analisando concreto de referencia com a/ag 0,55, mesmo com a propagação da carbonatação, foi evidenciada a presença cristais de hidróxido de cálcio parcialmente carbonatado ao longo da estrutura de poros e nas fissuras do concreto de referencia conforme apresenta-se na figura 4.40. Essa ocorrência está associada ao maior teor de hidróxido cálcio apresentado pelo concreto de referência. A figura 4.40 apresenta a micrografia de um poro do concreto de referencia com relação a/ag 0,55 com a presença de cristais de hidróxido de cálcio em reação com o CO_2 junto as microfissuras.

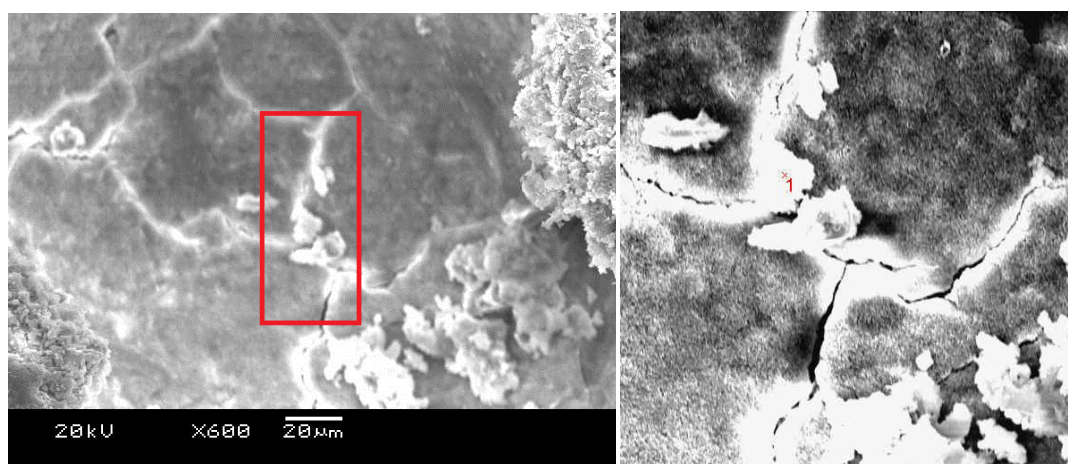


Figura 4.40 – Micrografia de um poro do concreto de referência, presença de hidróxido de cálcio nas figuras. (ampliação 600x e 6500x)

O espectro do ponto 1 representado na micrografia é representado na figura 4.41 que segue.

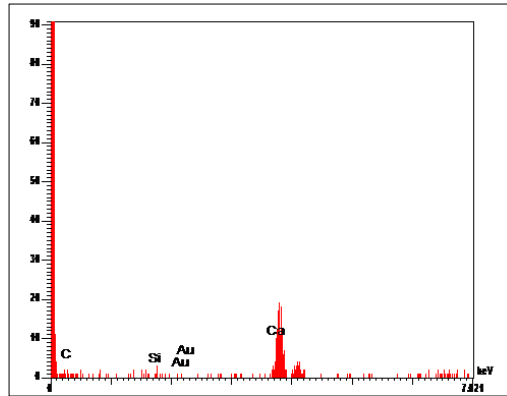


Figura 4.41 – Espectro para o ponto 1 indicado na imagem, presença de hidróxido de cálcio em carbonatação nas figuras.

No concreto de referência foram identificadas morfologias típicas de cristais de CASH (silicato de cálcio hidratado polimórfico) carbonatado ao longo da microestrutura, conforme se ilustra na Figura 4.42 e representa-se no espectro (EDS) ao lado. O formato hexagonal do grão, juntamente com o EDS leva a conclusão que se trata de CASH em carbonatação

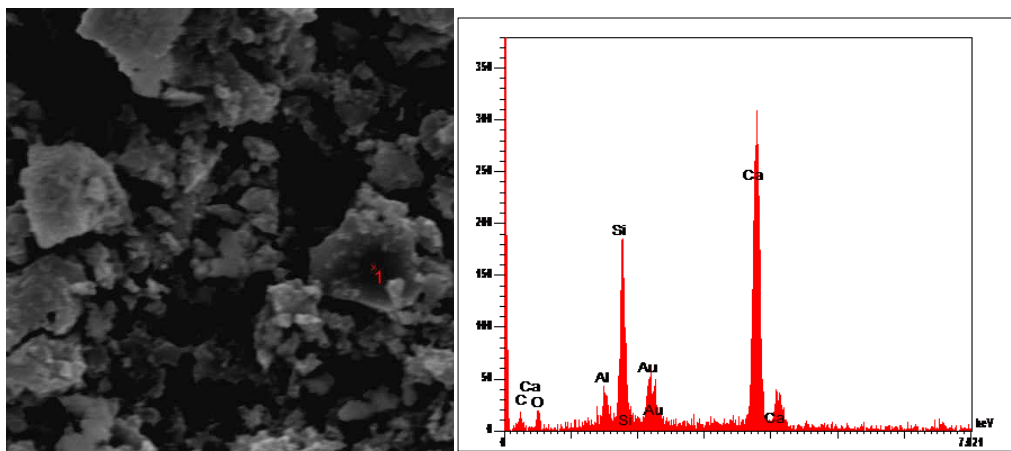


Figura 4.42– Micrografia do concreto de referência juntamente com o espectro para o ponto 1 indicado na imagem, com CASH carbonatado . (ampliação 6000x).

Da mesma forma, no concreto de sílica ativa com a/ag 0,55 evidencia-se a presença de hidróxido de cálcio dispersos na sua microestrutura, estando bem formados com uma morfologia hexagonal, deixando evidente que as reações de carbonatação aos a 14 anos de idade ainda não consumiram todo hidróxido de cálcio livre, demonstrando a vagarosidade das reações de carbonatação natural. A figura 4.43 ilustra a presença de CH no concreto com sílica ativa.

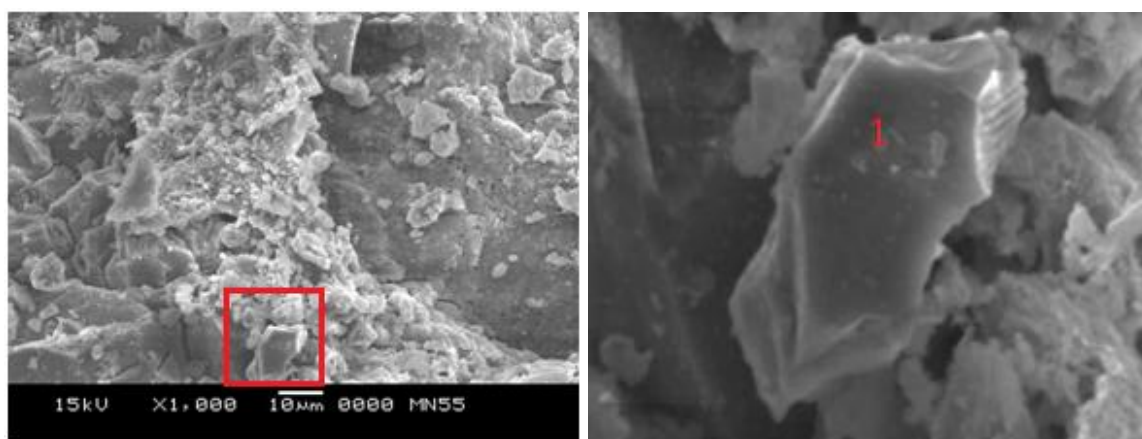


Figura 4.43 – Micrografia do concreto de sílica ativa, identificação do cristal de CH . (ampliação 1000x e 4500x)

A figura 4.44 representa o espectro (EDS) para ponto demarcado acima, apresentando o cálcio como composto dominante.

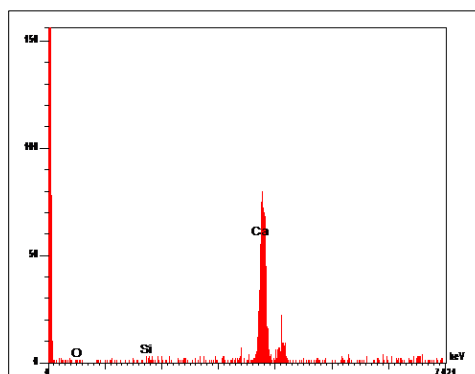


Figura 4.44 – Espectro do hidróxido de cálcio presente na mistura de sílica ativa.

No concreto com cinza volante, nas relações a/ag 0,45 e 0,55 foram evidenciados a presença de cristas de CASH na estrutura de poros, apresentando morfologia hexagonal. Não foram identificados cristais de hidróxido de cálcio ao longo da estrutura, indicando que as reações pozolanicas consumiram os grandes cristais, tornando-os imperceptíveis. A figura 4.45 ilustra a presença de CASH carbonatado para o concreto de cinza volante.

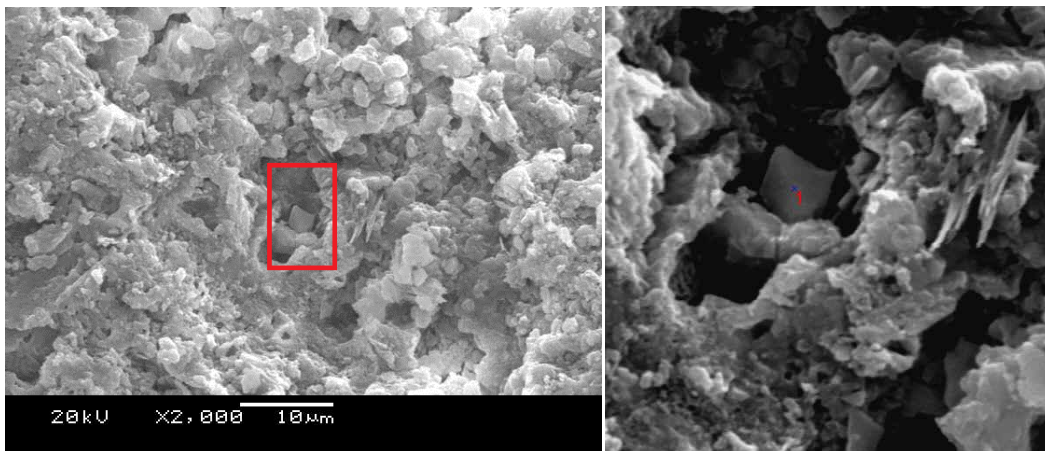


Figura 4.45 – Micrografias do concreto de cinza volante evidenciando a presença de CaCO_3 enclausurado no poro do concreto. (Ampliação 2000x e 7300x)

A figura 4.46 apresenta o espectro (EDS) para o ponto referenciado na figura 4.45.

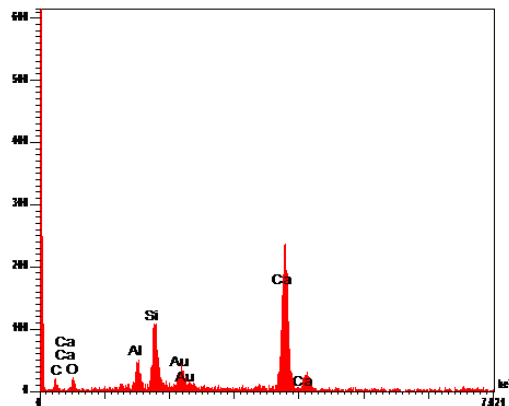


Figura 4.46 – Espectro de CaCO_3 na mistura de cinza volante com a/ag 0,55.

Analisando a mistura com cinza de casca de arroz, não encontrou-se cristais de hidróxido de cálcio dispersos na microestrutura e nos poros, provavelmente devido ao consumo destes compostos pelas reações pozolânicas. A Figura 4.47 apresenta novamente um cristal de CASH carbonatado, na mistura de cinza de casca de arroz com a/ag 0,55, evidenciando que as reações de carbonatação consumiram o hidróxido de cálcio livre e estão carbonatando os compostos hidratados do cimento.

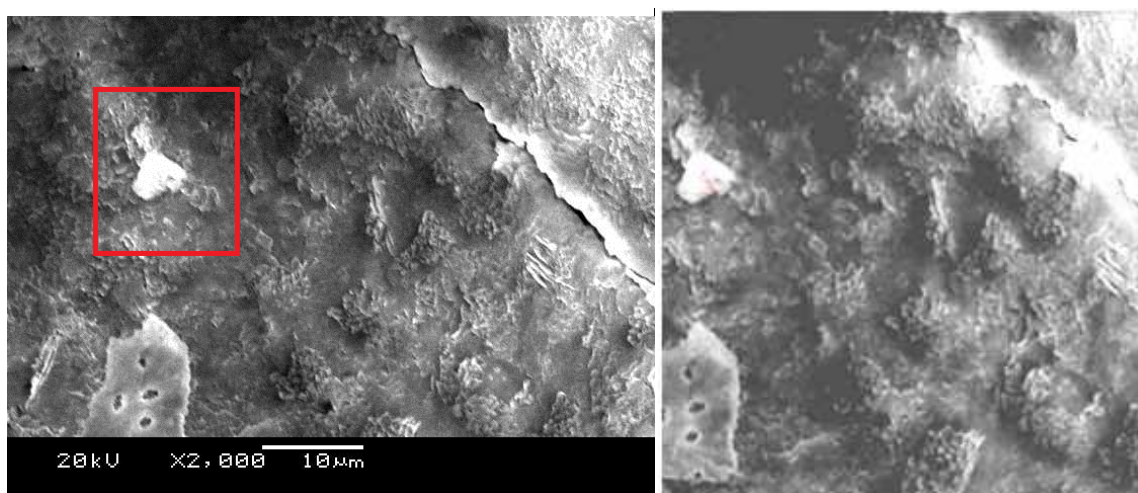


Figura 4.47 – Micrografias do concreto com cinza de casca de arroz evidenciando a carbonatação do C-S-H (Ampliação 2000x e 7300)

A Figura 4.48 demonstra o espectro do CASH carbonatado na microestrutura do concreto com cinza de casca de arroz com a/ag 0,55.

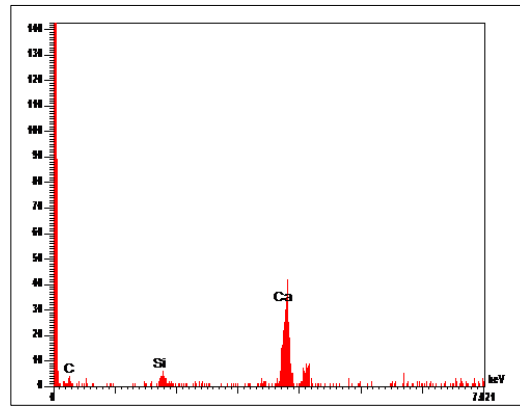


Figura 4.48 – Espectro de CASH carbonatado na mistura de cinza de casca de arroz com a/ag 0,55.

Analisando a microestrutura da mistura ternária de cinza volante e sílica ativa, nas três relações a/ag, constatou-se o consumo dos cristais de hidróxido de cálcio devido às reações pozolânicas, pois não foi possível evidenciar a presença desses cristais durante a varredura. Da mesma forma que a mistura de cinza de casca de arroz foi constatado uma estrutura morfológica de CASH carbonatado, para a mistura com a/g 0,55. Assim, evidenciando que as reações de neutralização estão carbonatando os compostos hidratados do cimento. A Figura 4.49 demonstra a micrografia da microestrutura da mistura ternária de cinza volante e sílica ativa com a/ag 0,55 juntamente com seu respectivo EDS.

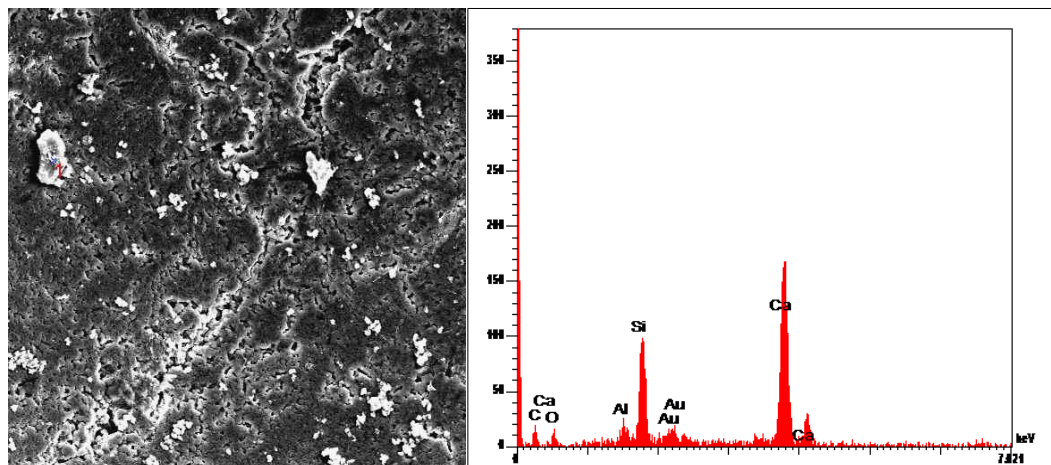


Figura 4.49 – Micrografias do concreto com cinza volante e sílica ativa juntamente com o EDS evidenciando a carbonatação do C-S-H (Ampliação 2000x)

Para a mistura de cinza volante e cinza de casca de arroz não foram evidenciados cristais de hidróxido de cálcio perceptíveis na sua microestrutura. Observou-se um comportamento semelhante nas misturas ternárias, onde foram encontrados estrutura de CASH carbonato. Verificando a influência da carbonatação nos compostos de hidratação do cimento. A figura 4.50 apresenta a micrografia da microestrutura da mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz com a/ag 0,55 juntamente com seu respectivo EDS

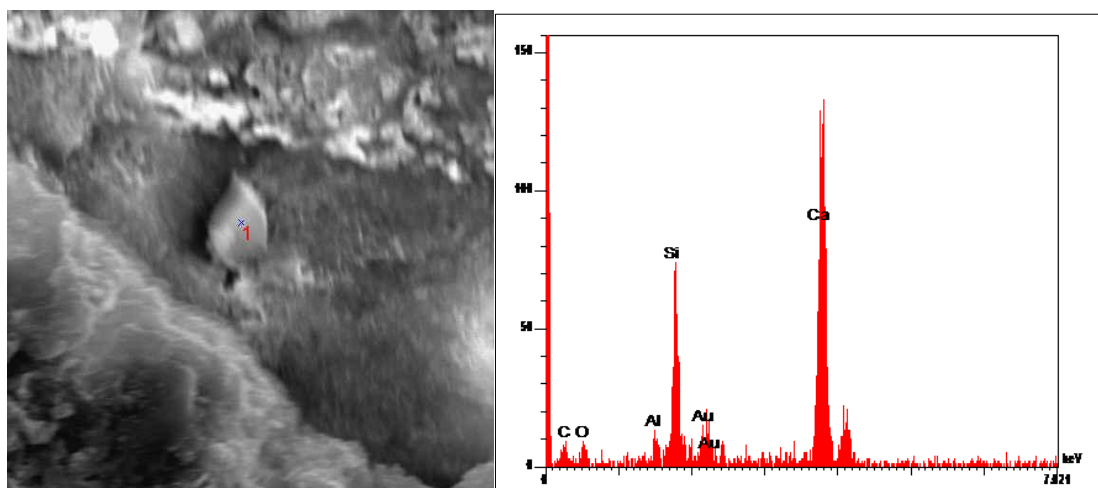


Figura 4.50 – Micrografias do concreto com cinza volante e cinza de casca de arroz juntamente com o EDS evidenciando a carbonatação do C-S-H. (Ampliação 1000x)

Contudo, com base nas micrografias e espectrogramas verificados, foi possível constatar pelo microscópio eletrônico de varredura que existe coerência entre os resultados apresentados nos ensaios da verificação da profundidade carbonatada e avanço da frente de carbonatação, com o ensaio do teor de hidróxido de cálcio e também a com difração de raios-X. Desta forma, a microscopia eletrônica vem complementar de forma qualitativamente a influência que o fenômeno de carbonatação exerce sobre a microestrutura de concretos com e sem adições pozolânicas.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta as conclusões obtidas ao longo da pesquisa e baseadas nos resultados encontrados, apresentando respostas aos questionamentos levantados nos objetivos específicos desta dissertação.

5.1 Profundidade carbonatada e coeficientes de carbonatação a 14 anos.

A partir da análise dos resultados da profundidade carbonatada e dos coeficientes de carbonatação a 14 anos, pode-se constatar que, nas misturas estudadas, quanto maior a relação a/ag, mais rápida a propagação da carbonatação. Essa variável está relacionada à compacidade do concreto, ou seja, quanto maior a porosidade, mais rápido o ingresso do CO₂ na matriz cimentícia.

Na análise entre as profundidades carbonatadas e os respectivos coeficientes de carbonatação a 14 anos de exposição das misturas com pozolanas, observou-se que, para as relações água aglomerante 0,35 e 0,45, as misturas de sílica ativa (10%) apresentaram menor profundidade de carbonatação, estando esse fato relacionado com a finura e pela maior reatividade apresentada por essa adição mineral. Em contraponto, a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz obteve a maior profundidade carbonatada e o maior coeficiente de carbonatação para a/ag 0,35 e 0,45, em vista do efeito sinérgico entre ambas. Para as misturas com relação 0,55, observou-se comportamento distinto das outras relações a/g menores, devido à porosidade mais aberta. O menor coeficiente de carbonatação pertenceu à mistura ternária de cinza volante e de cinza de casca de arroz, em oposição às relações 0,35 e 0,45. Isso se deu, provavelmente, por conta do mesmo efeito de sinergia entre ambas que, para maiores espaços de formação dos compostos pozolânicos, apresentou maior obturação dos vazios que as demais.

Quando se comparou o concreto de referência da relação 0,55 com as misturas com adições, ficou evidente que o desenvolvimento das reações pozolânicas diminuiu os teores de hidróxido de cálcio na solução dos poros do concreto. Conseqüentemente, ocorreu um aumento da velocidade de carbonatação natural, verificado, principalmente, nas misturas ternárias, pois a difusão do CO_2 nos poros, é inversamente proporcional à quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir. Assim, o concreto de referência apresentou menor coeficiente de carbonatação, devido à maior reserva alcalina que o cimento Portland proporcionou, por conta da maior quantidade de CH a ser consumido pelo CO_2 nas reações de carbonatação.

5.2 Evolução dos coeficientes de carbonatação em igualdade de relação a/ag.

A evolução dos coeficientes de carbonatação, ao longo do tempo, demonstrou maior ou menor velocidade de propagação nas datas ensaiadas, dependendo da mistura e da relação a/ag. Pode-se constatar que, para as relação a/ag 0,35, os coeficientes de carbonatação tenderam a apresentar decréscimo com o passar dos anos de exposição ao CO_2 , desacelerando, com o passar do tempo, segundo uma curva exponencial. Inicialmente, a profundidade de carbonatação aumentou com grande rapidez, prosseguindo mais lentamente e tendendo, assintoticamente, a uma profundidade máxima. Para a relação 0,45, também foi constatado um decréscimo dos coeficientes para todas as misturas, com exceção da ternária de cinza volante e de sílica ativa.

O estacionamento do fenômeno para as relações a/ag mais baixas, como a 0,35 e 0,45, pode ser creditado à hidratação crescente do cimento, aumentando a compacidade do concreto. Para as misturas com relação a/ag 0,55, possivelmente, devido a sua porosidade mais aberta, observou-se um acréscimo nos coeficientes de carbonatação a 14 anos de idade, indicando que ainda não foi atingido sua velocidade máxima de carbonatação.

5.3 Coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência à compressão de 50 e 60 MPa.

A análise dos coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência aos 50 e 60 MPa constatou que a relação a/ag variou de acordo com a finura e com a reatividade da adição pozolana. Ficou evidente que, à medida que aumentou o nível de resistência à compressão, a relação a/ag diminuiu, e os coeficientes de carbonatação decresceram, o que já era esperado. No entanto, as relações a/g não foram mandatárias nessa análise, pois os coeficientes de carbonatação em igualdade de resistência estiveram relacionados a fatores simultâneos, como: teor de pozolana, combinação dos efeitos químicos e físicos proporcionados por cada mistura e teor de hidróxido de cálcio remanescente, ou seja, maior ou menor disponibilidade da reserva alcalina.

Dentre as misturas com pozolanas, observou-se que, para os dois níveis de resistência analisados, a mistura binária de cinza volante obteve o melhor desempenho. Isso, possivelmente, por conta da sua baixa relação a/ag 0,43 e 0,35, para 50 e 60MPa, respectivamente; fato que também aconteceu para mistura de CV+CCA, a qual apresentou um desempenho satisfatório, devido a sua baixa relação a/ag 0,44 e 0,36 para 50 e 60 MPa. Verificou-se ainda que as misturas com pozolanas, para um mesmo nível de resistência à compressão, apresentaram coeficientes de carbonatação superiores ao concreto de referência, estando essa ocorrência associada à maior reserva alcalina proporcionada somente pelo cimento Portland.

Ressalta-se ainda que, em igualdade de resistência à compressão axial, as relações a/ag variaram de acordo com o tipo e com o teor de pozolana contida na mistura. Assim, a variação da carbonatação foi influenciada pelas propriedades características de cada adição; destas, aquelas que possuíam mais atividade química e maior finura apresentaram níveis de resistência mais elevados. Logo, a a/agl para as resistências à compressão fixadas em 50 e 60 MPa foram mais altas, como é o caso da SA 10%, que, para 50 MPa, apresenta uma relação a/gl de 0,55 e, para 60 MPa, ficando bem acima do limite superior da pesquisa.

5.4 Carbonatação Natural X Carbonatação Acelerada em igualdade de resistência de 60 MPa.

Através da relação entre K_c acelerado/ K_c natural, pode-se constatar que, entre as misturas com adições pozolânicas, a mistura ternária de cinza volante com cinza de casca de arroz (15+10)% obteve uma maior progressão da carbonatação no ensaio ao natural, possuindo uma relação entre os ensaios menor que 1,0. No entanto, para as misturas ternárias de cinza volante com sílica ativa (15+10)% e para a binária, a cinza volante obteve uma relação próxima a dois, ou seja, a velocidade de propagação, no ensaio acelerado, foi quase duas vezes maior que ao natural. Nas misturas que apresentaram uma relação próxima a 1,0, a velocidade, no ensaio natural, tendeu a ser a mesma no ensaio acelerado, sendo 1 semana^{0,5} = 1 ano^{0,5}, sendo observado esse comportamento para as misturas binárias de sílica ativa e cinza de casca de arroz. O concreto de referência, por sua vez, apresentou a maior relação entre os ensaios acelerado e natural, sendo três vezes maior no ensaio acelerado. A causa disso pode estar relacionada com o maior teor de CH, a taxa mais alta de CO₂ em comparação ao ambiente natural e uma das maiores porosidades medidas pelo volume de Hg intrudido, o que facilita a difusão do anidrido carbônico em teores mais elevados que o normal.

Da mesma forma, para as misturas pozolânicas, constatou-se: à medida que a idade se elevou, os coeficientes de carbonatação natural tenderam a se estabilizar, aumentando a relação entre os dois tipos de ensaios e fazendo com que a velocidade de propagação da carbonatação acelerada fosse maior que no ensaio natural. Para as misturas que tiveram uma relação próxima ou maior que 2,0, a justificativa pode ser a mesma do concreto referência, isto é: o teor de CO₂ utilizado, nos ensaios acelerados da época, foi de 10%, enquanto, na bibliografia consultada, os teores, atualmente, não ultrapassam 5% e, no ambiente natural, 0,04%.

5.5 Investigação da Microestrutura

5.5.1 Teor de hidróxido de cálcio

Constatou-se que, à proporção que aumentou a relação a/ag , os teores de hidróxido de cálcio remanescente diminuíram, devido ao maior avanço da carbonatação propiciado pelo aumento da porosidade das misturas e, principalmente, pelo menor teor de cimento Portland nessas misturas.

O concreto de referência na a/ag 0,55 apresentou maior teor de CH, quando comparado às misturas com adições pozolânicas. Isso foi evidenciado pela maior reserva alcalina do cimento Portland e proporcionado pelo consumo de cimento mais elevado.

Para as misturas com pozolanas, ficou evidente a diminuição dos teores de CH remanescentes, quando comparados ao concreto de referência. Essa diminuição está atrelada às reações pozolânicas que consomem o CH para formação de CSH secundários e ao menor teor de clínquer dessas misturas.

Os teores de CH, nas camadas CS, CI e CN, mostraram que, na camada CS, por estar mais próxima à superfície, ocorreu diminuição dos teores de CH. Já próximos do interior do corpo de prova, esses teores tenderam a aumentar. Essa ocorrência está relacionada com a maior concentração de CO_2 nas camadas superficiais do corpo de prova, diminuindo a sua difusão, à medida que as profundidades crescem a partir da superfície.

Da correlação entre o teor de hidróxido de cálcio e os coeficientes de carbonatação para o nível de resistência de 60 MPa, pode-se verificar que essa correlação não dependeu do tipo e do teor de pozolana. Nesse caso, a influência das adições foi levada em consideração indiretamente pelo consumo de CH das reações pozolânicas. Assim, evidencia-se que a análise de resultados deve ser realizada em igualdade de resistência à compressão axial, considerando as distintas estruturas de poros das pastas de cada traço em particular, quando se alteram o tipo e/ou a quantidade da pozolana nas diversas misturas em estudo.

5.5.2 Difração de raios-X

Para os picos de CH e CaCO_3 , principais compostos envolvidos nas reações de neutralização, constatou-se que os de CH, na camada CS, foram menores que na camada CN, não carbonatada. Esse fato se justifica pela maior carbonatação presente nas camadas superficiais, ocasionando consumo de CH e outros compostos hidratados de cálcio, à medida que a frente de carbonatação avançou. A análise a partir das relações a/ag constatou uma diminuição dos picos, enquanto houve o aumento da relação a/ag na camada CS, devido à porosidade crescente e à propagação da frente de carbonatação na relação 0,55. No entanto, na camada não carbonatada CN, observou-se aumento dos picos de CH, à proporção do aumento da relação a/ag. Esse comportamento pode estar associado ao maior espaço para o produtos de hidratação do cimento reagirem em vazios maiores, precipitando, dessa maneira, maior quantidade de CH e formação de cristais maiores desse composto.

Em relação ao CaCO_3 , na camada CS, à medida que aumentou a relação a/ag, houve diminuição nos picos de CaCO_3 , fato correlacionado com a maior propagação da carbonatação próxima da superfície. Sobre a camada não carbonatada CN, observou-se que os picos de CaCO_3 não foram totalmente provenientes apenas da carbonatação do concreto, sendo talvez oriundos do teor de cálcio presente na composição química do cimento e das reações de carbonatação do próprio cimento durante seu armazenamento nos sacos ou durante o processo de mistura.

Acerca dos produtos de hidratação, o CSH e a etringita, ficou evidente que esses compostos apresentaram picos de menores intensidades na camada CS. Essa diminuição pode estar atrelada à carbonatação dos compostos (despolimerização dos silicatos) na camada mais próxima da superfície. Constata-se também que, enquanto aumentou a relação a/g, os picos de CSH e da etringita aumentaram, em razão do maior espaço disponível para os produtos de hidratação do cimento se alojarem.

5.5.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Por meio da análise do volume total intrudido, foi constatado que, à medida que aumentou a relação a/ag 0,35 para 0,45, cresceu a porosidade total. Entretanto, para a a/ag 0,55, as misturas binárias de casca de arroz e cinza volante apresentam um volume de mercúrio intrudido menor que suas respectivas misturas com menor relação água/aglomerante. Isso pode estar relacionado à maior precipitação de carbonato de cálcio nos poros do concreto na região carbonatada, diminuindo, dessa forma, a porosidade do concreto. Verificou-se também que, na relação a/ag de 0,55, o concreto de referência apresentou uma maior porosidade total em comparação com as misturas com adições pozolanas (exceto a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz). Assim, tal evento demonstra que as adições contribuem para o refinamento dos poros, diminuindo a porosidade total.

Quanto à distribuição dos poros, pode-se constatar que, para as relações a/ag 0,35 e 0,45, são constituídas na sua maior parte por mesoporos, sendo os microporos mais presentes na relação 0,35. Além disso, a relação 0,55 também apresentou uma maior quantidade de microporos; esse fato pode estar associado a dois fatores principais. A maior disponibilidade de espaço para a hidratação do cimento, proporcionando uma maior compacidade das misturas, e a precipitação de CaCO_3 presente nos poros do concreto na região carbonatada.

No que se refere ao diâmetro crítico das misturas, foi observado que nas misturas com relação a/ag = 0,35 foram inferiores às mais elevadas, o que era esperado em vista da maior compacidade das pastas cimentícias. Assim, quanto menor a relação a/ag menor foi o diâmetro crítico das misturas, embora para as relações 0,45 e 0,55 tenha havido um equilíbrio entre eles, provavelmente pelo preenchimento dos vazios por compostos pozolânicos e carbonatados, na relação mais alta (0,55).

Verificou-se também que, para todas as misturas, o diâmetro crítico da camada superficial apresentou valores menores que nas demais camadas em estudo. Tal fato se dá, possivelmente, devido à precipitação dos carbonatos, após as reações de neutralização, diminuindo a porosidade da pasta, conforme mencionado anteriormente.

Em relação às misturas com pozolanas com a/ag 0,35, constatou-se os menores valores para as misturas de cinza volante e ternária de cinza volante sílica ativa. Na relação 0,45, a mistura ternária de cinza volante e cinza de casca de arroz também apresentou o menor diâmetro crítico, seguido da mistura de cinza volante. Na relação 0,55, os melhores desempenhos também foram evidenciados para as misturas ternárias e para a binária de cinza de casca de arroz. O bom desempenho apresentado pelas misturas ternárias pode estar relacionado com a combinação dos efeitos químico e físico potenciais de cada mistura (sinergia), melhorando o refinamento dos poros.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios de microscopia eletrônica complementam a investigação da microestrutura, evidenciando os principais compostos resultantes da hidratação do cimento e do fenômeno de carbonatação. No concreto de referência, foi constatada a maior presença de cristais de hidróxido de cálcio, devido à maior reserva alcalina proporcionada pelo cimento Portland. Nos concretos com adições, na relação 0,55, em virtude da maior propagação das reações de neutralização, como já se esperava, foi identificada a presença de carbonato de cálcio $CaCO_3$ na estrutura de poros da matriz cimentícia proveniente das reações de carbonatação. Nas relações a/ag mais baixas, em que se obteve menor incidência da carbonatação, foram identificadas apenas estruturas morfológicas de silicato de cálcio hidratado CSH em que as micrografias estão em coerência com os demais ensaios realizados.

5.6 Conclusão Geral

Com base nos resultados obtidos e discussões realizadas, verifica-se que o desenvolvimento da carbonatação, ao longo de 14 anos de idade, está relacionado às variáveis ambientais de exposição e, principalmente, às características dos materiais em um processo simultâneo. Assim, a velocidade de propagação do

fenômeno a 14 anos esteve atrelada às relações a/ag , sendo quanto maior a relação, menor o seu desempenho.

Por outro lado, um fator importante na propagação da carbonatação foi o tipo e o teor dos materiais cimentícios nas misturas com pozolanas, pois o desenvolvimento das reações pozolânicas diminuiu os teores de hidróxido de cálcio e, conseqüentemente, ocorreu um aumento da velocidade de carbonatação, visto que a difusão do CO_2 nos poros é inversamente proporcional à quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir. No concreto de referência, observou-se uma maior reserva alcalina para ser consumida pelo CO_2 nas reações de carbonatação, diminuindo, assim, a velocidade de carbonatação.

Todavia, através da análise em igualdade de resistência, pode-se verificar que, para os níveis de 50 e 60 MPa, as misturas com adições pozolanas apresentaram coeficiente de carbonatação superior ao concreto de referência, sendo que a relação a/g necessária para atingir os patamares das resistências indicadas influenciou neste estudo. No entanto, é possível comprovar, através do estudo de previsão da profundidade carbonatada, para as misturas analisadas, que, para um mesmo nível de resistência, conseguem-se empregar concretos com adições pozolânicas, obtendo, em igualdade de resistência, propriedades de durabilidade próximas e aceitáveis ao concreto de referência e empregando materiais sustentáveis.

Através da inter-relação entre os ensaios acelerado e natural, para o nível de resistência de 60MPa, pode-se constatar que, com o passar dos anos, o ensaio acelerado produziu uma maior velocidade de propagação do fenômeno, quando comparado ao natural. Isso, por causa da diminuição da velocidade de carbonatação, ao longo do tempo, para esse último ensaio, além disso, ainda se pode considerar que o teor do ensaio acelerado foi cerca de 250 vezes mais elevado que o natural.

As alterações microestruturais identificadas nos ensaios apresentam coerência entre si e comprovaram as evidências encontradas na análise da propagação da carbonatação em longo prazo. Além disso, podem identificar a influência do fenômeno de carbonatação, no que se refere, principalmente: ao teor de hidróxido de cálcio, à presença de cristais de carbonatos de cálcio em concretos carbonatados, às alterações identificadas nos produtos de hidratação do cimento e à influência das estruturas de poros das pastas cimentícias.

Finalmente, os resultados obtidos mostraram que é possível obter-se concretos com até 25% de pozolanas, em misturas binárias e ternárias, com relações a/agl inferiores a 0,50, com profundidades de carbonatação até 14 anos de idade, inferiores às prescrições das normas brasileiras para a vida útil de projeto de até 60 anos.

5.7 Propostas para trabalhos futuros

A presente pesquisa evidenciou algumas propostas de trabalhos futuros que poderão dar sequência ao que já foi elaborado. Listam-se abaixo as sugestões:

- Determinação da profundidade carbonatada e desenvolvimento da carbonatação a 20 anos de idade;
- Análise da carbonatação natural e acelerada com teores menores que 25%, ou seja, teores usuais entre 5 e 15% de adições pozolanas;
- Análise da carbonatação natural e acelerada com adições pozolanas para níveis de resistência de 30, 40, 50, 60 e 70 MPa;
- Reconstituição dos traços utilizados nesta pesquisa para a análise da carbonatação acelerada em teores de exposição de CO₂ de até 3%;
- Análise da microestrutura de concretos carbonatados, a partir de ensaios acelerados do item anterior, para observar a carbonatação ou não dos compostos hidratados (silicatos e aluminatos) e a possível despolimerização dos silicatos, mesmo com emprego de baixos teores de CO₂.

6. REFERÊNCIAS

AGOPYAN, V., JOHN, V. M. **O desafio da sustentabilidade na Construção Civil**. São Paulo: Blucher, 2011 (Série Sustentabilidade, 5).

AÏTICIN. P.C. **Concreto de Alto Desempenho**, 667 p. São Paulo, PINI, 2000.

ANDRADE, J. J. O. **Durabilidade das estruturas de concreto armado: análise das manifestações patológicas nas estruturas no estado de Pernambuco**. 150 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete: C 618**. Philadelphia, 1980.

_____ ASTM E 632: **standard recommended practice for developing short term accelerated test for prediction of the service life building components and materials**. Philadelphia, 1978, rev. 1982. reapproved, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Pozolanas determinação do índice de atividade pozolânica em cimento portland pozolânico: NBR 5752**. Rio de Janeiro, 1977.

_____ **Cimento portland de alta resistência inicial: NBR 5733**. Rio de Janeiro, 1980

_____ **Agregados - determinação da composição granulométrica: NBR 7217**. Rio de Janeiro 1987.

_____ **Agregados para concreto: NBR 7211**. Rio de Janeiro, 1993

_____ **Concreto Preparo, Controle e Recebimento. NBR 12655**. Rio de Janeiro, 2006

_____ **Projeto de estruturas de concreto – Procedimento. NBR 6118** Rio de Janeiro 2007.

_____**Edifícios Habitacionais de até cinco pavimentos – Desempenho – Parte 1: Requisitos Gerais**, NBR 15575/1, Rio de Janeiro, 2008

_____**Edifícios Habitacionais de até cinco pavimentos – Desempenho – Parte 2: Requisitos para sistemas estruturais**, NBR 15575/2, Rio de Janeiro, 2008

APOLO 11, Disponível em: www.apolo11.com.br/relogiocarbonico.php. Acessado em 15 de Maio de 2012.

BAROGHEL-BOUNY, V; CUSSIGH, F.; ROUGEAU, P. **L'approche performantielle de la durabilité des bétons**. In: OLLIVIER, J., P.; VICHOT, A. (Eds.) *La durabilité des bétons*. Paris: Presses Ponts et Chaussées, 2008, p. 281-302.

BAKKER, R. F. M. **Initiation period**. In: Schiessl, P., ed. *Corrosion of steel in concrete*. Cap. 3, p.22-55 . London, Chapman and Hall, 1988.

BRIZOLA, R. M. **Micro estrutura do cobrimento de concretos com altos teores de escória e cinza volante ativadas por cimento portland e cal hidratada**. 179 p. Dissertação de Mestrado. Gepecon. Universidade Federal de Santa Maria.2007.

CADORE,W.W.; **Estudo Da Carbonatação Da Camada De Cobrimento De Protótipos De Concreto Com Altos Teores De Adições Minerais e Cal Hidratada**. Dissertação de mestrado. Gepecon. Universidade Federal de Santa Maria. 2008.

CALISTER,W.D.JR. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. Goiânia. UFG; Co-edição São Paulo: Pini, 1997.

CASCUDO, O. **Inspeção e diagnóstico de estrutura de concreto com problemas de corrosão da armadura**. In: *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. 2v. ed. Geraldo C. Isaia. São Paulo: IBRACON, 2005.

CASTELLOTE, M., FERNANDEZ, L., ANDRADE, C., ALONSO, C. **Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations**. *Materials and Structures*, v. 42, n. 4, 2008.

CASTRO, A. **Influência das adições minerais na durabilidade do concreto sujeito a carbonatação**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás, 2003.

CUNHA A.C.Q.. HELENE P.R.L. **Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação**. Apostila -- São Paulo. EPUSP, 2001.

DALLA LANA, E. F. **Carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal**. Santa Maria, 2005. 138 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 2005.

DHIR, R,K.; HEWLETT, P.C.; CHAN, Y.N.. **Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance**. Magazine of Concrete Research, v. 41. 1989.

DUART. M. A. **Estudo da Microestrutura do Concreto com Adição de Cinza de Casca de Arroz Residual sem Beneficiamento**. 134 p. Dissertação de mestrado, Gepecon. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

FLY-ASH INFORMATION CENTER disponível em: <http://www.fly-ash information-center.org>. Acessado em: 15 de Maio de 2012.

FRÍAS, M. CABRERA, J. **Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin cements pastes**. Cement and Concrete Research v.30. 2000

HELENE, P; R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: Pini: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. 47p.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 231 p. Tese de Livre Docência, EPUSP, São Paulo, 1993.

HO, D., LEWIS, R. **Carbonation of concrete and its prediction**.p.489-504 .Cement and Concrete Research. 1987.

HOPPE, A. E. **Carbonatação em Concreto com Cinza de Casca de Arroz sem Moagem**. Santa Maria, 2008. 147 p.. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 2008.

HOPPE FILHO, J. **Efeitos da adição de cal hidratada sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concreto com altos teores de adições minerais.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto.** Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. **Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation.** Cement and Concrete Research, v. 32, n. 12, p. 1923-1930, 2002.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura.** 280 p. São Paulo, 1995. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995.

ISAIA, G.C. **Carbonatação do concreto: uma revisão.** 41 p. Santa Maria, março 1999. Polígrafo

ISAIA, G. C.; VAGHETTI, M.; GASTALDINI, A. **Carbonatação acelerada e natural de concreto com alto teor de pozolanas: um estudo preliminar.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43. 2001, Foz de Iguaçu. Anais. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2001..

ISAIA, G. C. ; VAGHETTI, M. ; GASTALDINI, A. L. G . **Comparative study of natural and accelerated carbonation tests of HPC with pozzolans: a preliminary approach.** In: **3rd International Conference on High-Performance concrete**, Recife. Proceedings 3rd International Conference on HPC. Farmington Hills, Michigan, US: American Concrete Institute, 2002. v. 1. p. 467-488.

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, Essex, Inglaterra, v. 25, 2003

ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L. **Concreto “verde” com teores muito elevados de adições minerais: um estudo de sustentabilidade.** I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído 18-21 Julho de 2004, São Paulo.

JOHN, V. M. **Avaliação da durabilidade de materiais e componentes e edificações: emprego do índice de degradação.** 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 1987.

KAZMIERCZAK, C. S. **Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação.** 168 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KAZMIERCZAK, C. S., LINDENMEYER, Z. **Comparação entre metodologias utilizadas para determinação da profundidade de carbonatação em argamassas.** In: International Congress on high-performance concrete and performance and quality of concrete structures. Florianópolis, 1996. *Proceedings*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1996, p. 402-413.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.;LEELAWAT, T. **A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 20, p .744 – 753, 2006.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação de concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa.** 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materi000ais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

KOBUKU, M., NAGATAKI, S. **Carbonation of concrete with fly ash and corrosion of reinforcement in 20 years test.** In: MALHOTRA, V. M (ed.) International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 3rd, Trondheim, 1989. *Proceedings...* Detroit: American Concrete Institute, 1989, 2 v., v. 1, p. 315-329 (SP-114).

MARTINELLI. L. A. **Carbonatação Natural de Protótipos de Concreto com Cinza de Casca de Arroz.** 124 p. Dissertação de mestrado. Gepecon. Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

MASSAZZA, F. **“Pozzolanic Cements”**, *Cement and Concrete Composites*, v. 15, pp.185-214. 1993

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** 573 p. São Paulo. PINI, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 674 p. São Paulo: IBRACON, 2008.

MINDESS, P.; YOUNG, J.F. **Concrete**. New Jersey: Prentice Hall, 1981.

MUNTEAN A.; MEIER S.A, PETER M.A, BOHM. M, KROPP J. **A note on limitations of the use of accelerated concrete-carbonation tests for service-life predictions**, April 2005.

NEPOMUCENO, A. A. **Mecanismos de transporte de fluídos no concreto**. In: **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. 2v. ed. Geraldo C. Isaia. São Paulo: IBRACON, 2005. 923-951 p.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução Salvador E. Giamusso. 2 ed. 806p : São Paulo: Pini, 1997.

OLLIVIER, J .P. **Durability of concrete**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, Boletim Técnico, 1998.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 176p. 2004.

PAULETTI, C. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição**. Tese de Doutorado em co-tutela (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre. 2009.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. **Reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation**. Journal of the American Institute of Chemical Engineers, v. 35, n. 10, 1989.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. **Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete**. In: **DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS**, p. 27-38 Brighton. Proceedings.London, 1991.

PAPADAKIS, V.G.; FARDIS, M.N.; VAYENAS, C.G. **Hydration and carbonation of pozzolanic cements**. ACI Materials Journal, v.89, n.2, p.119-130, Mar.Apr.1992.

PAPADAKIS, V.G **Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress.** Cement and Concrete Reserch. V. 30. 2000

PAPADAKIS, V. G.; EFSTATHIOU, M. P. **Field validation of a computer-based prediction for concrete service life.** In: INTERNATIONAL FIB CONGRESS, II. Naples, Italy, jun, 2006.

PARROTT, L. J. **A review of carbonation in reinforced concrete.** 40 p. London: Cement and Concrete Association, Building Research Station, 1987.

PARROT, L.J. **Some effects of cement and curing upon carbonation and reinforcement corrosion in concrete.** Materials and Structures, v.29, n.187, p. 164-173, April 1996.

PORTAL ODM. Acompanhamento municipal dos objetivos de desenvolvimento do milênio. Disponível em: www.portalodm.com.br/FIEP. Acessados em 15 de maio de 2012.

POSSAN, E. **Contribuição ao estudo da carbonatação do concreto com adição de sílica ativa em ambiente natural e acelerado.** 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2004.

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano.** 263 p.. Tese de doutorado (Doutorado em engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre. 2010

RAMACHANDRAN, V.S. **Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes..** Cement and Concrete Researchn, 1979.

RILEM. **Measurement of hardened concrete carbonation depth CPC-18.** Revista Materials and Structures. V. 17, nº 102. 1988.

RILEM. Recommendations of TC 116-PCD. **Tests for gas permeability of concrete.** Revista Materials and Structures. V. 32, nº 217, abril 1999.

ROY , S.K.; BENG, P.K.; NORTHWOOD, D.O. **The carbonation of concrete structures in the tropical environment of Singapore and a comparison with published data for temperate climates.** Magazine of Concrete Research.1993.

SATO, N.M.N. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos.** São Paulo. 163p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1998.

SILVA, V. M. **Ação da carbonatação em vigas de concreto armado em serviço, construídas em escala natural e reduzida.** Tese (Doutorado) 306 p. - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SMOLCZYK, H.G. **The International Symposium on the Chemistry of Cement, V. Tokyo, 1969. Proceeding.** Part III, v. II/4, p.369-384. Tokyo, 1969.

SURYAVANSHI, 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. 1997.

TASCA, M.; ISAIA; GASTALDINI A.; VAGHETTI, M. JUNIOR 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.** 53º Congresso Brasileiro do Concreto. Anais. Florianópolis, 2011.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete.** Swedish Cement and Concrete Research Institute. Stockholm, Suecis, 1982.

UNITED NATIONS ENVIRONNEMENTE PROGRAMME. Disponível: <http://maps.grida.no/go/graphic/pastandfuture/co2/concentrations>. Acessado em 20 de março de 2012.

UOMOTO, T.; TAKADA, Y. **Factors affecting concrete carbonation rate.** In: durability of building materials and components, 6th. Anais. Tomosawa, 1993.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. **Estrutura e apresentação de monografias, dissertações e teses:** MDT. 7a ed. Santa Maria, 2010.

VAGHETTI , M. O. **Efeitos da Cinza Volante com Cinza de Casca de Arroz ou Sílica Ativa Sobre a Carbonatação do Concreto de Cimento Portland,** Dissertação de mestrado. 118 f.. Universidade Federal de Santa Maria, 1999.

VIEIRA, F. M. P. **Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa.** Tese (Doutorado em Engenharia) – Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 246p.2003.

7. ANEXOS

Curvas Do Volume De Intrusão De Mercúrio

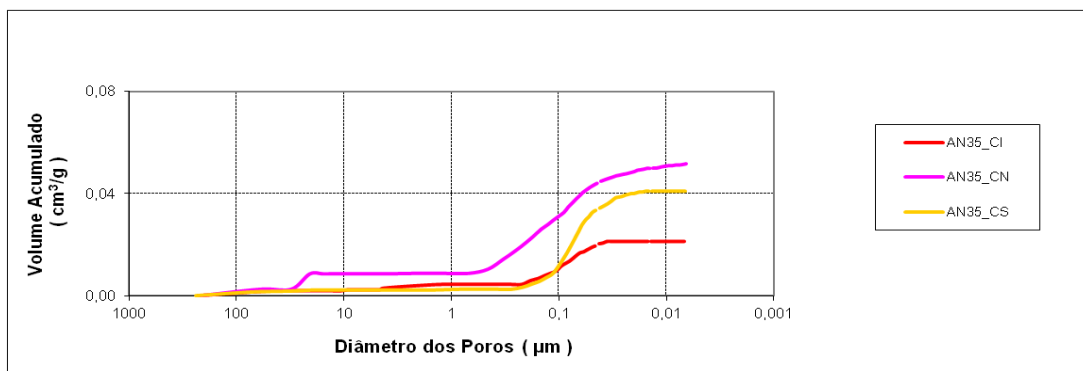


FIGURA A.1 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza de casca de arroz – a/ag 0,35

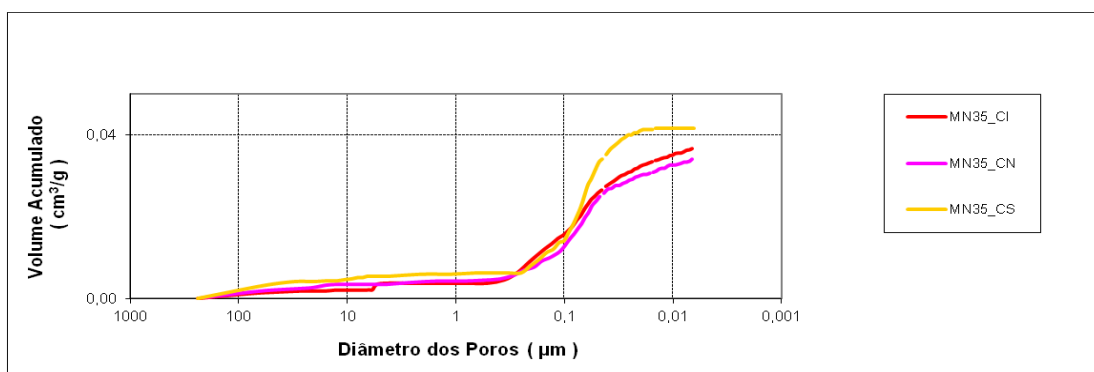


FIGURA A.2 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de sílica ativa – a/ag 0,35

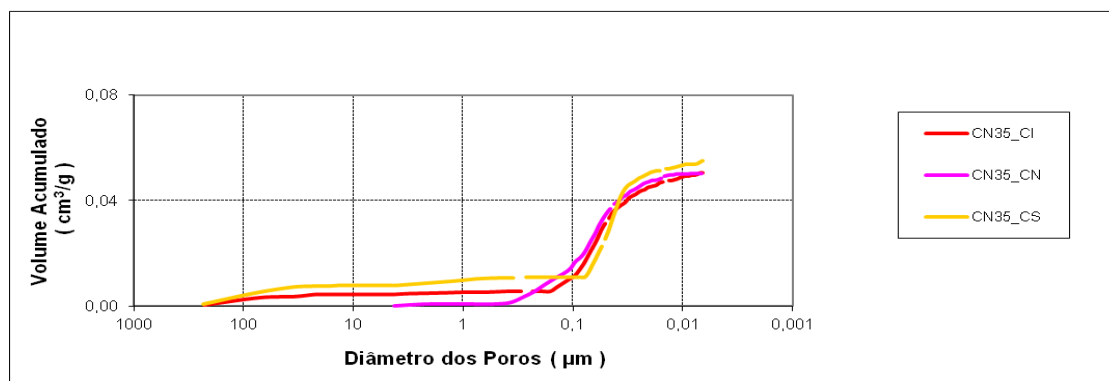


FIGURA A.3 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e sílica ativa de arroz – a/ag 0,35

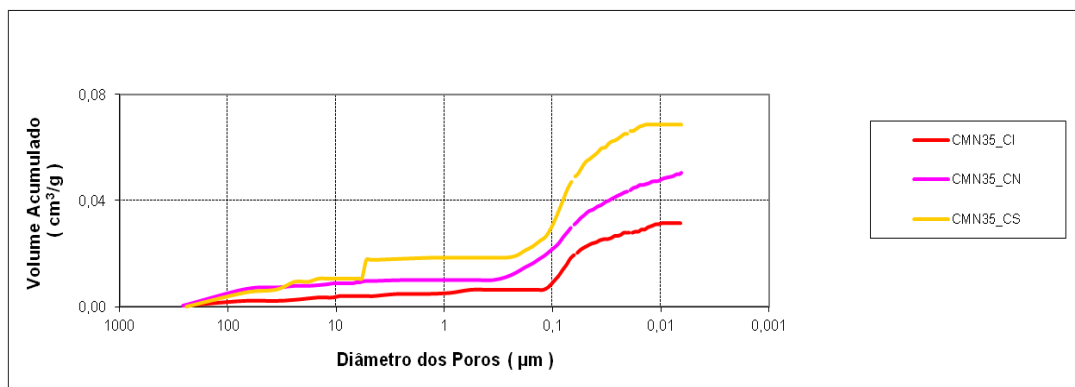


FIGURA A.4 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e sílica ativa de arroz – a/ag 0,35

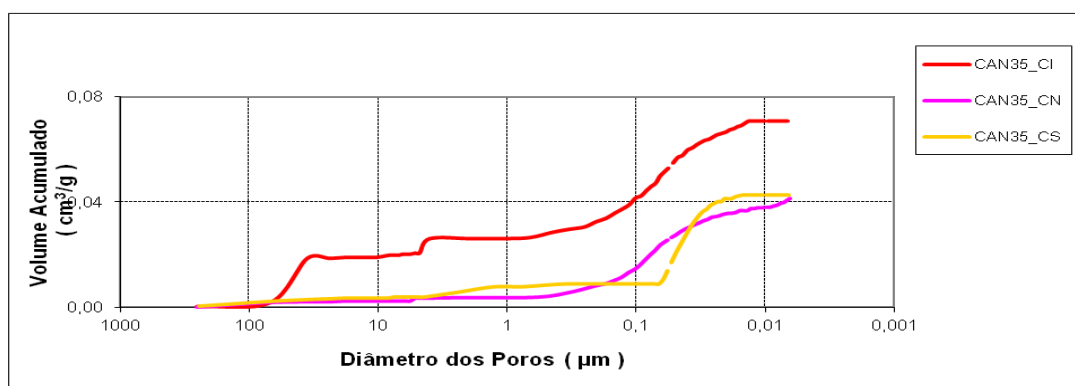


FIGURA A.5 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e cinza de casca de arroz – a/ag 0,35

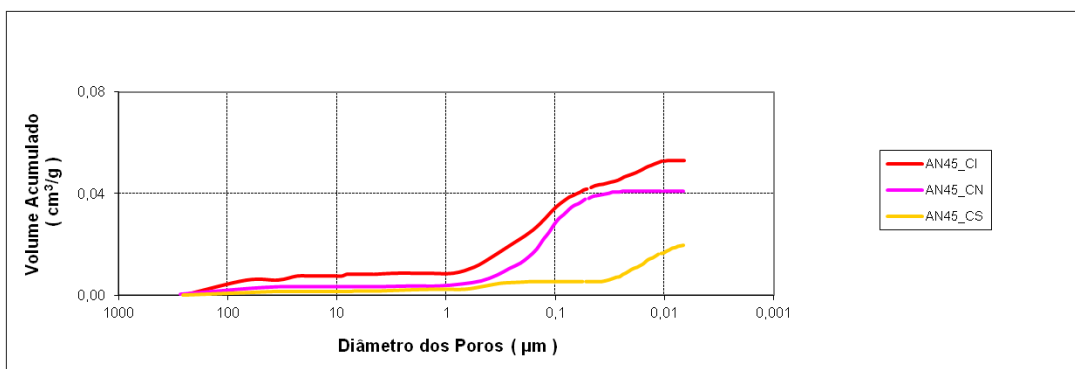


FIGURA A.6 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza de casca de arroz – a/ag 0,45

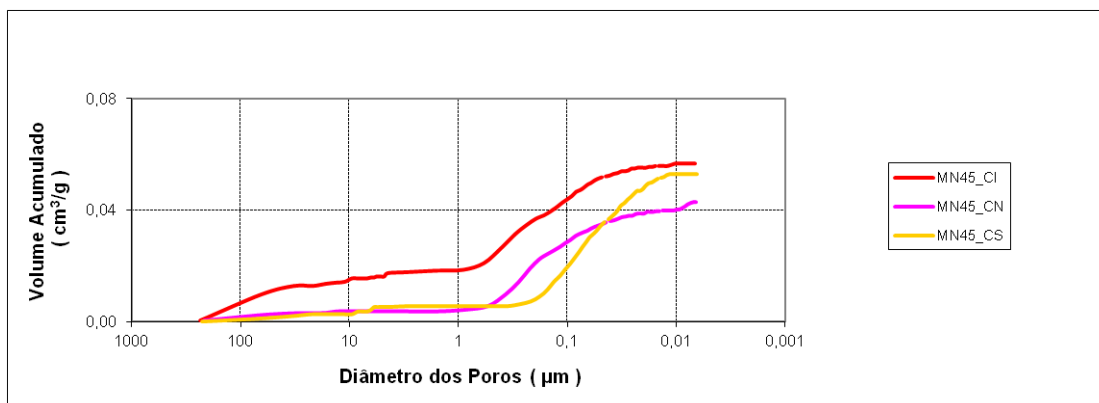


FIGURA A.7 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de sílica ativa – a/ag 0,45

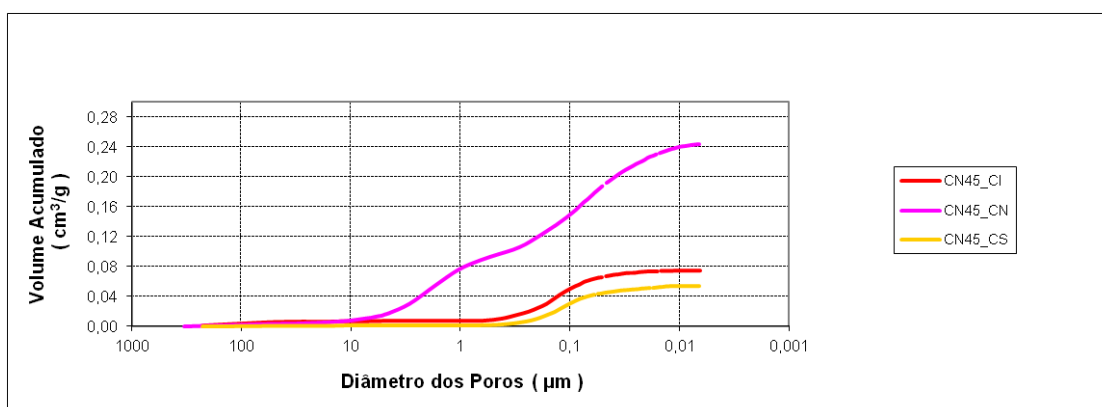


FIGURA A.8 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante – a/ag 0,45

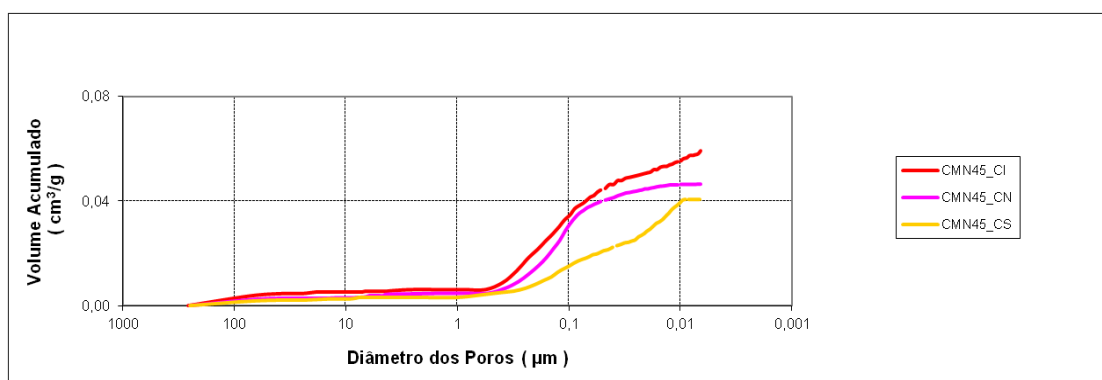


FIGURA A.9 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e sílica ativa – a/ag 0,45

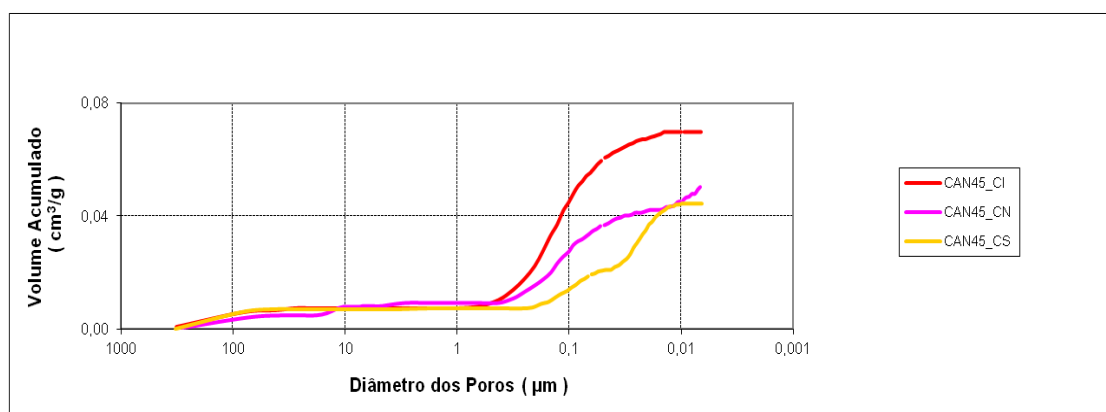


FIGURA A.10 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e cinza de casca de arroz – a/ag 0,45

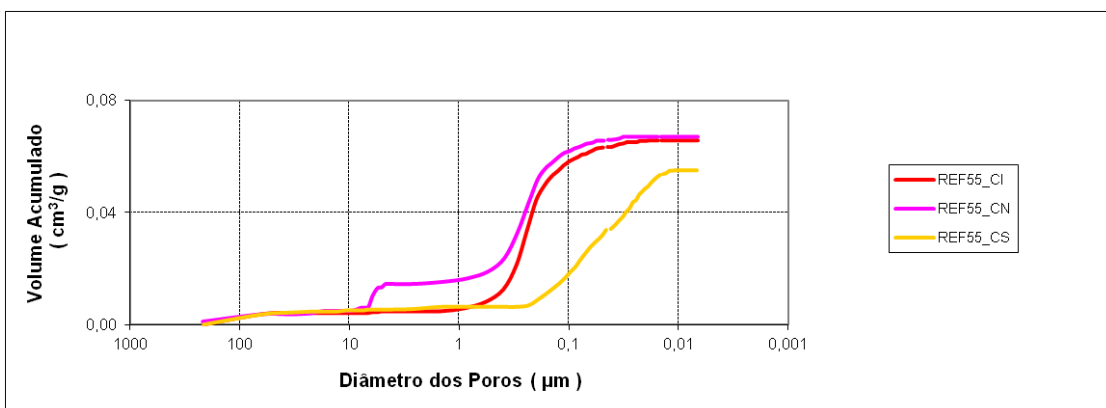


FIGURA A.11 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de referência– a/ag 0,55

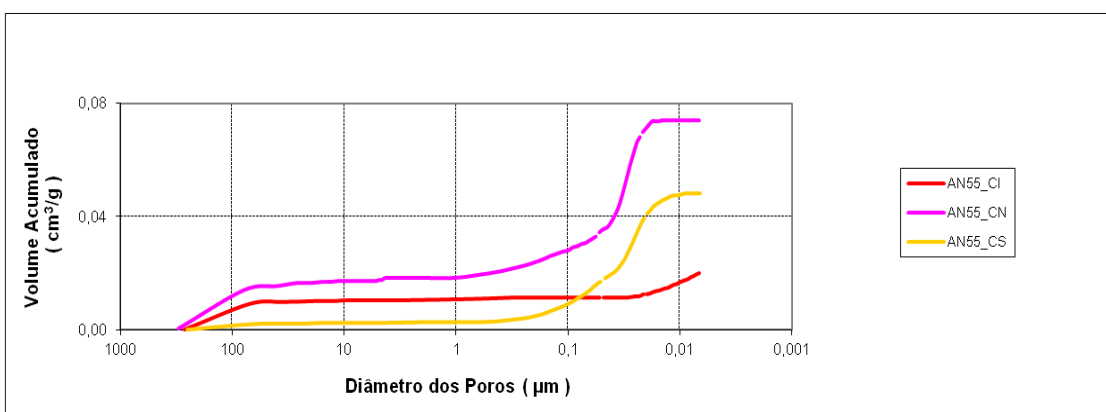


FIGURA A.12 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza de casca de arroz – a/ag 0,55

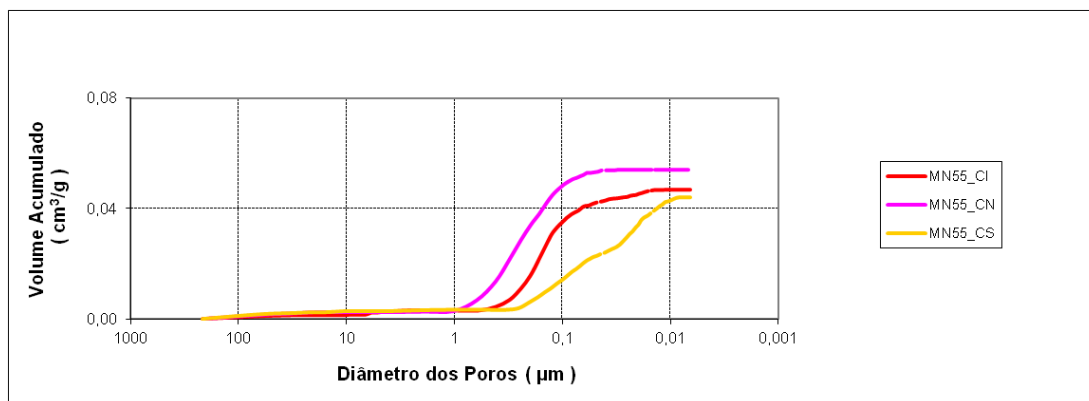


FIGURA A.13– Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de sílica ativa – a/ag 0,55

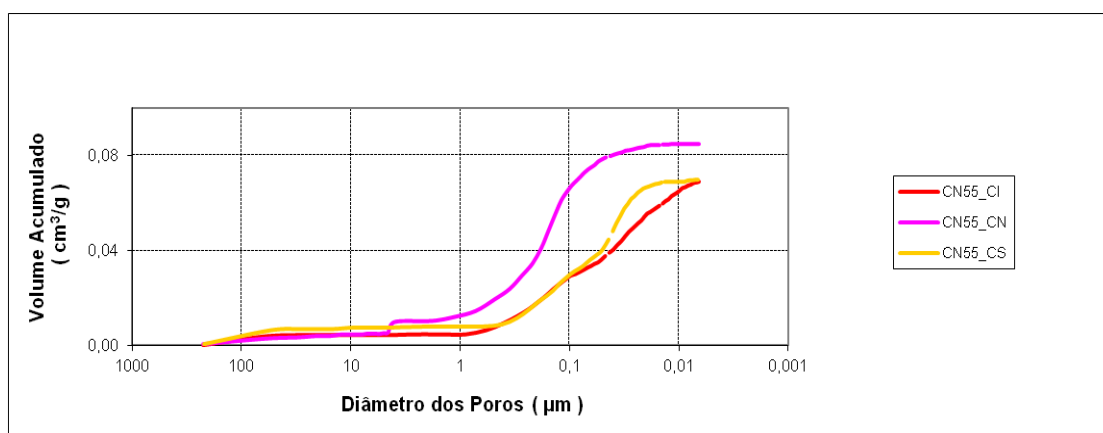


FIGURA A.14 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante – a/ag 0,55

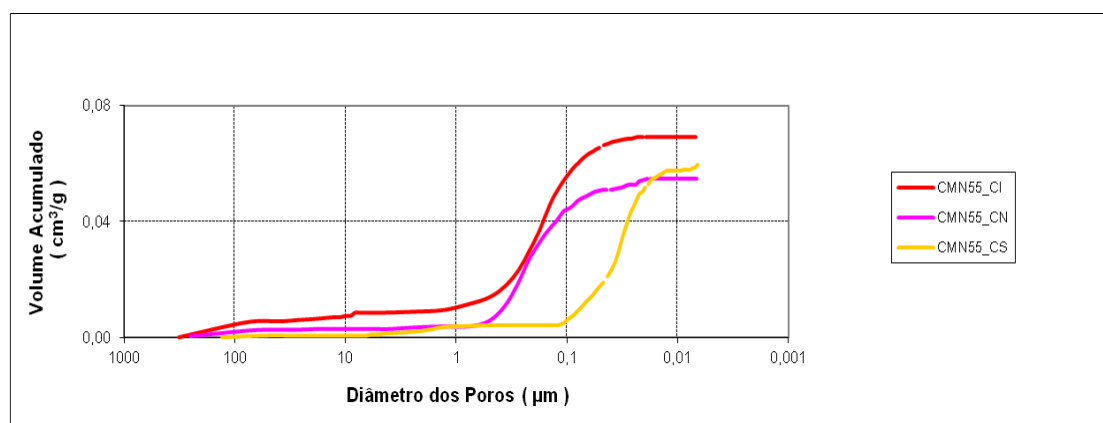


FIGURA A.15 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e sílica ativa – a/ag 0,55

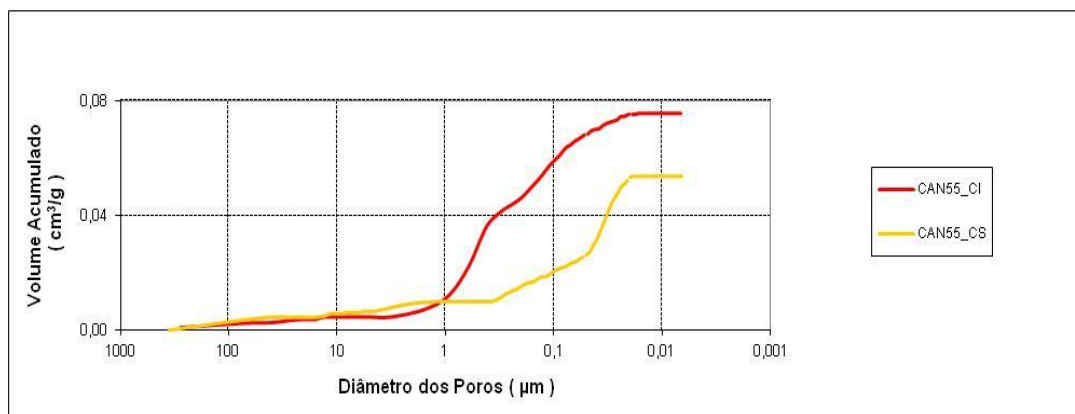


FIGURA A.16 – Curva do volume de intrusão de mercúrio mistura de cinza volante e cinza de casca de arroz – a/ag 0,55