

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**EXEMPLOS DE USO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE
VARREDURA NO ESTUDO DA CARBONATAÇÃO DO CONCRETO**

Lívia Mesquita Silva Andalécio Assunção

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2018

LÍVIA MESQUITA SILVA ANDALÉCIO ASSUNÇÃO

**EXEMPLOS DE USO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE
VARREDURA NO ESTUDO DA CARBONATAÇÃO DO CONCRETO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Especialização: Produção e Gestão do Ambiente Construído do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista.

Área de concentração: Materiais de Construção Civil
Orientador: Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2018

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, onde ancoo minha fé nos momentos mais difíceis. Aos meus pais, exemplos de luta, dedicação, amor e que tanto me apoiaram. Aos meus avós, Antônio e Suely pela compreensão, apoio incondicional, confiança e respeito nas minhas atitudes e decisões. Aos meus amigos e familiares, todo o meu amor e eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que, durante toda caminhada me sustenta, me dá coragem e me enche de vida.

Aos meus pais pelo imenso amor, dedicação, apoio, incentivo, confiança e paciência. Agradecimento mais que especial às minhas irmãs que, nos momentos bons e difíceis da vida estiveram presentes.

Não posso esquecer de agradecer aos meus avós maternos, eles foram a base para que eu pudesse realizar este curso, me deram força, foram presentes e dedicados a mim.

Enfim, agradeço a todos os meus professores, colegas de turma, colegas de laboratório em trabalho voluntário prestado e em especial ao meu orientador Aldo Giuntini de Magalhães pela paciência, presteza, incentivo e disponibilidade na orientação, que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

E a todos aqueles que, de alguma forma, estiveram e estão próximos de mim, trazendo alegria aos meus dias e fazendo cada um deles valer a pena, o meu muito obrigada.

“Sucesso é conseguir o que você quer, felicidade é gostar do que conseguiu”

Dale Carnegie

RESUMO

A crescente necessidade e interesse pela questão da carbonatação do concreto despertaram a motivação para o presente estudo. O setor da construção civil tem começado a se voltar cada dia mais para a questão da durabilidade de estruturas. O aumento a cada dia do consumo de cimento tem gerado graves preocupações com relação a vida útil das construções, devido a alta taxa de CO₂ emitida durante a produção do mesmo. A carbonatação se dá pela difusão do CO₂ em estruturas de concreto ou mesmo na pasta do cimento, um agente agressivo presente em todo o planeta. Juntamente com a carbonatação vem também a degradação das estruturas, fissuras, trincas, corrosão de armaduras, entre outros. Este estudo tem como objetivo geral analisar estudos já publicados em revistas A1 que tratem da carbonatação do concreto com adições e/ou aditivos diferentes em cada um utilizando do equipamento de microscopia eletrônica de varredura como instrumento fundamental para qualificar as amostras e obter melhores resultados. Foram encontrados resultados diferentes em cada um dos estudos, alguns beneficiando a impossibilidade de ocorrer a carbonatação, outros menos. Os estudos levantam também além da carbonatação a resistência a compressão e a resistência mecânica de algumas amostras depois de levadas a diferentes processos de cura, carbonatação e deterioração.

Palavras-chave: carbonatação, microscopia eletrônica de varredura, durabilidade, microestrutura.

ABSTRACT

The increasing need for and interest in the carbonation of concrete has raised the motivation for the present study. The construction industry has begun to turn more and more to the question of the durability of structures. The increase in daily consumption of cement has raised serious concerns regarding the useful life of the constructions, due to the high rate of CO₂ emitted during the production of the same. Carbonation occurs through the diffusion of CO₂ into concrete structures or even cement paste, an aggressive agent present throughout the planet. Along with carbonation comes also the degradation of structures, cracks, corrosion of reinforcements, among others. This study aims to analyze studies already published in A1 magazines that deal with the carbonation of concrete with different additions and / or additives in each one using the scanning electron microscopy equipment as a fundamental instrument to qualify the samples and obtain better results. Different results were found in each of the studies, some benefiting from the impossibility of carbonation, others less. The studies also raise beyond carbonation the compressive strength and mechanical strength of some samples after being brought to different curing, carbonation and deterioration processes

Keywords: carbonation, scanning electron microscopy, durability, microstructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Monossulfato hidratado e etringita	06
Figura 2.2 - Representação esquemática da corrosão eletroquímica: (a) processo eletroquímico e (b) corrosão eletroquímica na presença de cloretos	10
Figura 2.3 - Causas físicas da deterioração do concreto	11
Figura 2.4 - Deterioração do concreto por reações químicas	11
Figura 2.5 - Teste com fenolftaleína	16
Figura 2.6 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura	17
Figura 4.1 - Imagens MEV referentes ao CH sintético com ou sem superplastificantes diferentes. (A) imagem MEV de CH-Blank sintético. (B) imagem MEV de CH-AH sintético. (C) MEV imagem de CH-NS sintético. (D) imagem MEV de CH-PC sintético	22
Figura 4.2 - Imagens MEV de etringita sintética com ou sem superplastificantes diferentes. (A) MEV imagem de AFt-Blank sintético. (B) imagem MEV de AFt-PC sintético. (C) MEV imagem de sintético AFt-AH. (D) imagem MEV de AFt-NS sintético	23
Figura 4.3 - Imagens MEV de C-S-H sintético com ou sem superplastificantes diferentes. (A) imagem MEV de CSH-Blank sintético. (B) imagem MEV de CSH-AH sintético. (C) imagem MEV de CSH-NS sintético. (D) Imagem MEV de CSH-PC sintético	23
Figura 4.4 - Micrografias MEV mostrando a morfologia do CaCO ₃ precipitado sob diferentes condições: (a) cal pura; (b) cal com C-SP e 1% em peso de arroz pegajoso; (c) cal com C-SP e 3% em peso de arroz pegajoso; (d) visão ampliada de c	26
Figura 4.5 - a) Manutenção in loco do pagode de Guoansi; b) Nona camada de um corpo de pagode antes da junção; c) Aplicação da argamassa de cal de arroz na 9ª camada do corpo do pagode, (d) o beiral da 4ª camada do pagode antes da junção, (e) 2 meses após a junção na mesma área de (d) usando argamassa de cal de arroz pegajoso, (f) a dinâmica in-situ teste de penetração mostrando uma profundidade de penetração de 7,27 mm para a argamassa pegajosa após 28 dias de ajuste	27
Figura 4.6 - MEV na superfície quebrada das amostras após 6 horas de exposição a 500 ° C (932 ° F): (a) sem nanosílica (P500); e (b) com nanosílica (NS500)	29

Figura 4.7 - MEV na superfície quebrada das amostras após 6 horas de exposição a 500 ° C (932 ° F), seguido de tratamento térmico prolongado a 50 ° C (122 ° F) durante 3 dias: sem nanosílica (P500-prolongada); e (b) com nanosílica (NS500-prolongado)	30
Figura 4.8 - MEV em baixa magnificação (30 ×) na superfície quebrada da amostra sem nanosílica (P500 - prolongado) após 6 horas de exposição a 500 ° C (932 ° F), seguido por tratamento térmico prolongado a 50 ° C (122 ° F) durante 3 dias	31
Figura 4.9 - Teste de carbonatação usando indicador de fenolftaleína sobre: (a) superfície quebrada de P500 – prolongada	32
Figura 4.10 - Teste de carbonatação usando indicador de fenolftaleína sobre: (b) cruz secção do NS500 prolongada	32
Quadro 2.1 - Principais compostos do cimento portland	04
Quadro 2.2 - Métodos e metodologias usadas para a avaliação da corrosão em armaduras de concreto armado	13

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Qualidade do concreto em relação à sua porosidade	07
--	----

LISTA DE UNIDADES

cm	centímetro
cm ²	centímetro quadrado
g	grama
°	grau
°C	grau Celsius
h	hora
m	metro
m ²	metro quadrado
µm	micrômetro
ml	mililitro
mm	milímetro
%	porcentagem
kg/ m ²	quilograma por metro quadrado
s	segundos
UR	umidade relativa

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de Raio X
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
TGA	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

AH	Superplastificantes alifáticos
Al ₂ SO ₄	Sulfato de alumínio
Ca	Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CO ₂	Dióxido de carbono
CP	Corpos de prova
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
Fe	Ferro
H ₂ O	Água
m	Massa
NS	Naftaleno sulfonato
OH	Hidróxido
PC	Policarboxílico
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₄	Sulfato de magnésio
V	Volume

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE UNIDADES	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivo geral	02
1.2 Objetivos específicos	02
1.3 Estrutura do trabalho	03
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 O Cimento	04
2.2 Hidratação da Pasta – Microestrutura	05
2.3 Porosidade e Durabilidade	06
2.4 Corrosão do Aço	08
2.5 Carbonatação	13
2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Materiais	19
3.2 Métodos	19
4. EXEMPLOS DE USO DO MEV NO ESTUDO DA CARBONATAÇÃO DO CONCRETO	21

4.1 Artigo 01 - “ <i>Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete</i> ”	21
4.2 Artigo 02 - “ <i>Investigations into the function of sticky rice on the microstructures of hydrated lime putties</i> ”	24
4.3 Artigo 03 - “ <i>Effects of Nanosilica Addition on Increased Thermal Stability of Cement-Based Composite</i> ”	27
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1

INTRODUÇÃO

Atualmente o concreto é um dos materiais mais utilizados do mundo, o que é devido ao seu ótimo custo benefício e de sua boa versatilidade. As aplicações desse material são encontradas não somente em casas e prédios, mas também estão presentes em nosso cotidiano em barragens, muros marítimos, rodovias, pontes e vai muito além destes. O concreto tem como principais integrantes da sua mistura o cimento, água e agregados miúdos e graúdos, como areia e brita, respectivamente (ZHANG, 2016).

Quando misturados todos os ingredientes é iniciada uma transformação físico/química complexa que leva a hidratação, pega, cura e posteriormente a vários processos que geram a degradação do concreto (ZHANG, 2016 e DONG *et al.*, 2016).

A questão da durabilidade do concreto tem se tornado cada vez mais uma preocupação, tanto para engenheiros quanto para a indústria do ramo, por se tratar de uma constante dificuldade na construção civil (ZHANG, 2016).

A vida útil do concreto está ligada diretamente ao meio e às substâncias agressivas presentes no mesmo, como sulfatos, cloretos, dióxido de carbono, entre outros agentes, que quando em contato com o concreto ou com a pasta do cimento podem levar à danos físico/químicos em sua estrutura (DONG *et al.*, 2016).

No processo inicial de hidratação onde os silicatos do cimento são dissolvidos e entram em contato com a água em estado líquido, ocorre o principal produto de hidratação da pasta, o Hidróxido de Cálcio (CaOH_2) e o Hidrato de Silicato de Cálcio (C-S-H), aos quais atribuem a resistência do concreto (DONG *et al.*, 2016 e GANDÍA-ROMERO *et al.*, 2016).

O prazo para a secagem e cura completa do concreto pode durar meses ou até mesmo anos (BAZANT; NAJJAR, 1971).

Devido a alta alcalinidade produzida durante a hidratação do cimento a armadura em aço permanece passiva enquanto o concreto possui um pH em torno de 12,5 a 13,5 em seu estado normal, já quando ocorre a carbonatação o pH do mesmo diminui para em torno de 8 a 9,5 (GANDÍA-ROMERO *et al.*, 2016 e CHINCHÓN-PAYÁ; ANDRADE; CHINCHÓN, 2016).

A carbonatação afeta a microestrutura do concreto reduzindo não só a porosidade, mas também influencia muito o pH do poro, assim se dá início a despassivação do aço que reforça a estrutura (CHINCHÓN-PAYÁ; ANDRADE; CHINCHÓN, 2016).

Para verificar a profundidade de carbonatação do concreto usa-se a solução fenolftaleína, composto orgânico com a fórmula $C_{20}H_{14}O_4$, muito usada como indicador de pH, que neste caso deixa incolor as partes que possuem um pH mais baixo, enquanto valores de pH mais altos adquirem a coloração púrpura (DONG *et al.*, 2016 e GANDÍA-ROMERO *et al.*, 2016 e CHINCHÓN-PAYÁ; ANDRADE; CHINCHÓN, 2016).

Além do teste da fenolftaleína existem diversos testes para uma melhor análise de estruturas carbonatadas, como por exemplo o teste de microscopia de eletrônica de varredura, que possibilita análise dos poros, profundidade de carbonatação das microestruturas do concreto, promovendo um ensaio qualitativo (SHI, Zhenguo *et al.*, 2016).

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral analisar diferentes resultados encontrados na da carbonatação do concreto utilizando da ferramenta MEV (microscopia eletrônica de varredura), levando em consideração os diferentes tipos de aditivos e adições resistência à compressão e as propriedades mecânicas em cada amostra estudada.

1.2 Objetivos específicos

Este estudo tem como objetivos específicos:

a) Analisar três artigos diferentes entre si, publicados em revistas Qualis-Periódicos A1;

- *“Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete”*

- *“Investigations into the function of sticky rice on the microstructures of hydrated lime putties”*
- *“Effects of Nanosilica Addition on Increased Thermal Stability of Cement-Based Composite”*

- b) Descrever os processos de cura em seus respectivos ambientes;
- c) Avaliar o efeito da carbonatação em cada um deles.

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos.

No capítulo 2, é feita uma revisão da literatura, na qual se procura fornecer uma visão geral de cada tópico objetivando maior relevância deste estudo. Primeiramente, são apresentados os conceitos básicos referentes às características relacionadas ao cimento, à hidratação da pasta do cimento em sua microestrutura, à porosidade e durabilidade e por fim à corrosão do aço. Em um segundo momento, dando continuidade são abordadas questões relacionadas à carbonatação do concreto e um breve histórico sobre a ferramenta de microscopia eletrônica de varredura.

No capítulo 3, são descritos os materiais e os métodos utilizados nesse trabalho.

No capítulo 4, são apresentados os três artigos escolhidos e as respectivas análises dos mesmos. Como resultado, busco aguçar o alcance para um nível mais elevado de pesquisas, e salientar o quanto é necessário que sejam feitos maiores estudos com seriedade e bons materiais a fim de que se torne possível o conhecimento de alguma substância capaz de vetar a penetração do dióxido de carbono nos poros, pasta do cimento e estruturas de concreto, não causando uma futura ruína das estruturas em aço com a finalidade de oferecer maior durabilidade para as construções civis.

O capítulo 5 apresenta as conclusões, e no capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas deste estudo.

Ao longo de todo o texto, apesar das recomendações da NBR 14724 (ABNT, 2011), a identificação das figuras será feita da maneira clássica, ou seja, aparecerá em sua parte inferior recebendo uma numeração sequencial associada ao capítulo em que se encontra. Do mesmo modo, somente serão explicitadas as fontes de referências que não forem produzidas pelo autor, especificamente para este trabalho.

2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Cimento

A matéria-prima utilizada para a produção do cimento é em especial calcário, sílica, alumina e óxido de ferro. Em forno tais compostos se combinam alcançando um estado de equilíbrio químico e dando origem a diversos produtos mais complexos (NEVILLE; BROOKS, 2013).

No Quadro 2.1 apresenta-se os principais compostos do cimento portland e suas abreviaturas (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Quadro 2.1 - Principais compostos do cimento portland

Nome do Composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C ₃ S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C ₂ S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C ₃ A
Ferroaluminato etracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C ₄ AF

Fonte: Adaptado de NEVILLE; BROOKS, 2013, p. 10.

De acordo com Dong, 2016, para a fabricação do concreto o material mais usado é o cimento. Tanto o cimento, quanto o concreto, são materiais porosos e heterogêneos, além de agregarem cinza volante (DONG *et al.*, 2016).

Com isso o concreto se tornou o material mais utilizado no setor da construção, por ser um material de baixo custo e bastante eclético (AGUIRRE-GERRERO; MEJÍA-DE-GUTIÉRREZ; MONTÊS-CORREIA, 2016).

No entanto essas altas taxas de consumo tem gerado grandes problemas para o meio ambiente, a produção de uma tonelada de cimento emite quase uma tonelada de dióxido de carbono no ar (DONG *et al.*, 2016).

As indústrias de cimento representam de 5% a 7% das produções antropogênicas do CO₂, o que é considerado uma taxa bastante elevada (PU; UNLUER, 2016).

Atuais estudos tem focado em desenvolver novas misturas para o cimento, dentre elas, argilas calcinadas, materiais cimentícios suplementares (MCP), com o objetivo principal de reduzir as emissões de CO₂ associadas ao clínquer de cimento durante sua produção. Cinzas volantes e escórias têm sido muito estudadas para uma substituição parcial do cimento, pois apresentaram redução considerável nas emissões de CO₂ (SHI 2016).

2.2 Hidratação da Pasta - Microestrutura

Ao início da mistura de água com o cimento formando a pasta, os compostos de cálcio formados em alta temperatura começam a se dissolver e entram em estado de queima, tornando rapidamente a fase que antes era líquida, em saturada com várias espécies de íons. Com essa nova solução os compostos do cimento portland se tornam cristais de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, mais conhecido como etringita. Poucas horas após o início da hidratação começam a aparecer grandes cristais de hidróxido de cálcio em formato de prisma e também pequenos cristais de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), ocupando os vazios onde anteriormente existia água e grãos de cimento em dissolução (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Cimentos comercializados, os silicatos de cálcio apresentam algumas pequenas impurezas de óxidos presentes no clínquer, tais que exercem um efeito nas propriedades dos silicatos hidratados de maneira forte. O C3S “sujo” é conhecido como alita, o C2S “sujo”, como belita (NEVILLE; BROOKS, 2013).

A etringita pode vir a se decompor, mudando sua morfologia para exagonal em placas, característica dos aluminatos de cálcio hidratados e se tornando um monossulfatoaluminato hidratado (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Na Figura 2.1 mostra-se a morfologia de soluções de aluminato de cálcio com sulfato de cálcio, representados por monossulfato hidratado e etringita, cortesia de *Lochner F. W., Research Institute of Cement Industry de Dusseldorf/Alemanha*, pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

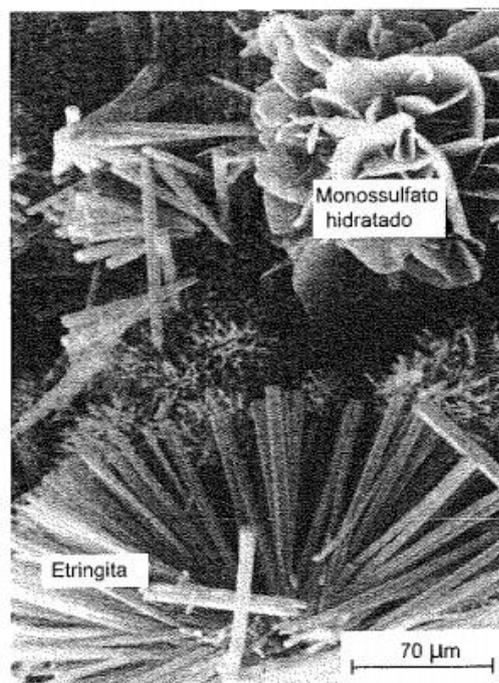


Figura 2.1 - Monossulfato hidratado e etringita
Fonte: MEHTA; MONTEIRO, 2014, p. 27.

Pode ser dito que o desenvolvimento da hidratação do cimento seja traduzido por um enriquecimento de íons OH^- ao passar do tempo, e conseqüentemente um aumento do pH, gerando efeitos benéficos à camada passivadora do aço (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

2.3 Porosidade e Durabilidade

A porosidade de um material é a sua capacidade de apresentar poros ou vazios e se dá de acordo com a fração do volume total de uma amostra porosa. As causas principais da porosidade no concreto são: o excesso de água na mistura da pasta, a porosidade dos agregados, alterações na

zona de contato entre a pasta e os agregados, fissuração e a deficiência na produção dos concretos (CAMPITELI, 1987).

Segundo Mehta; Monteiro (2014), é sonhada uma pasta de concreto impermeável, pois quanto mais impermeável for a pasta, maior a impermeabilidade do concreto em seu estado seco. A porosidade do concreto se dá pelo fator água/cimento, uma vez que a pasta do cimento começa a hidratar, esse fator diminui podendo gerar mais ou menos poros (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Na Tabela 2.2 ilustra-se a qualidade do concreto de acordo com sua porosidade. Em suas primeiras idades a porosidade fica em torno de 20% a 25%, já em sua idade madura ele deve conter entre 10% a 15% sendo impossível um concreto apresentar volume de vazios menor que 10% (CAMPITELI, 1987).

Tabela 2.1 - Qualidade do concreto em relação à sua porosidade

Qualidade do concreto	Porosidade %
Excelente	10 a 11
Boa	11 a 15
Satisfatório	16 a 18
Medíocre	19 a 22
Ruim muito ruim	22

Fonte: Adaptado de CAMPITELI, 1987, p. 3.

Uma das melhores características do concreto é, além da sua alta resistência mecânica e o custo benefício é a durabilidade que ele possui (AGUIRRE-GERRERO; MEJÍA-DE-GUTIÉRREZ; MONTÊS-CORREIA, 2016).

A resistência do concreto e a sua durabilidade possuem a mesma vertente que sua permeabilidade, uma vez que ambas, resistência e durabilidade estão diretamente ligadas a porosidade capilar do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

De acordo com a NBR 6118, durabilidade é conceituada como a capacidade que a estrutura da edificação tem em resistir a ataques ambientais previstos em projeto na época de sua construção,

toda estrutura de concreto deve obedecer as normas técnicas quanto a resistência, e desempenho em serviço de suas estruturas (ABNT, 2014).

A durabilidade do concreto é uma propriedade relativa, pois depende simultaneamente das características químicas e físicas das condições concretas e ambientais. A atmosfera, a água e o solo são os ambientes aos quais o concreto é exposto; dentro destes ambientes, o concreto é submetido a atividades químicas e físicas, submetido a ataques como os de sulfato, ataque ácido, carbonatação, álcali reação agregada, congelamento, descongelamento, abrasão, etc. O desempenho do concreto contra todos esses ataques é denominado como durabilidade (SINGH; SINGH, 2016).

A NBR 6118 (ABNT, 2014) confere que as edificações têm o dever de atender a durabilidade em relação à segurança, estabilidade, aptidão em serviço durante um prazo estipulado para sua vida útil (ABNT, 2014).

O principal problema relacionado a durabilidade do concreto armado é a corrosão do aço, que causa a perda das propriedades mecânicas e estruturais, abrindo margem para o início de uma corrosão e diminuição da sua vida útil (AGUIRRE-GERRERO; MEJÍA-DE-GUTIÉRREZ; MONTÊS-CORREIA, 2016).

2.4 Corrosão do Aço

A corrosão representa o ataque destrutivo do metal por meio de reações eletroquímicas, essas reações ocorrem por um transporte de íons e de elétrons na ligação entre sistemas metal-solução. Duas reações químicas ocorrem simultaneamente e interdependentes que correspondem ao processo de corrosão-oxidação (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

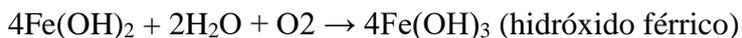
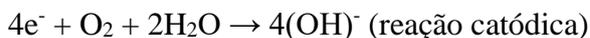
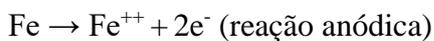
Reações eletroquímicas normalmente são causadas quando dois metais diferentes entram em contato elétrico na presença de umidade e oxigênio, logo, ocorre a corrosão do aço. Contudo este processo pode também ocorrer em aços isolados, devido as diferenças entre o potencial eletroquímico presente na superfície que são geradores de regiões anódicas e catódicas

conectadas por um eletrólito em forma de solução salina na pasta do cimento hidratado (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Na reação anódica, ou oxidação do metal ocorre a formação de íons em um estado metálico. Já na reação catódica ocorre a redução de um oxidante presente na solução e a captura, no cátodo, de elétrons provenientes do ânodo (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

De acordo com Neville e Brooks, 2013, quando os os íons ferrosos estão positivamente carregados (Fe^{++}) no ânodo passam para a solução, enquanto os elétrons livres que estiverem negativamente carregados (e^-) são transmitidos do aço até o cátodo, onde são sugados pelos constituintes do eletrólito e se estabelecem com a água e oxigênio para formar íons hidroxila (OH^-). Estes, por sua vez, combinam-se com os íons ferrosos para formar hidróxido ferroso, sendo alterados pela oxidação decorrente em hidróxido férrico (ferrugem) (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Em vista disso:



deve ser ressaltado as descrições esquemáticas acima (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Se o concreto estiver totalmente seco, de maneira que não exista nenhuma umidade presente no ambiente, a possibilidade do início da corrosão nas armaduras não existe, porém, em qualquer outra circunstância, a possibilidade de corrosão das armaduras se torna um sério risco às estruturas (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Na Figura 2.2 mostra-se em A um esquema do processo eletroquímico e a formação dos produtos de corrosão, e em B mostrou a corrosão eletroquímica quando na presença de cloretos (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

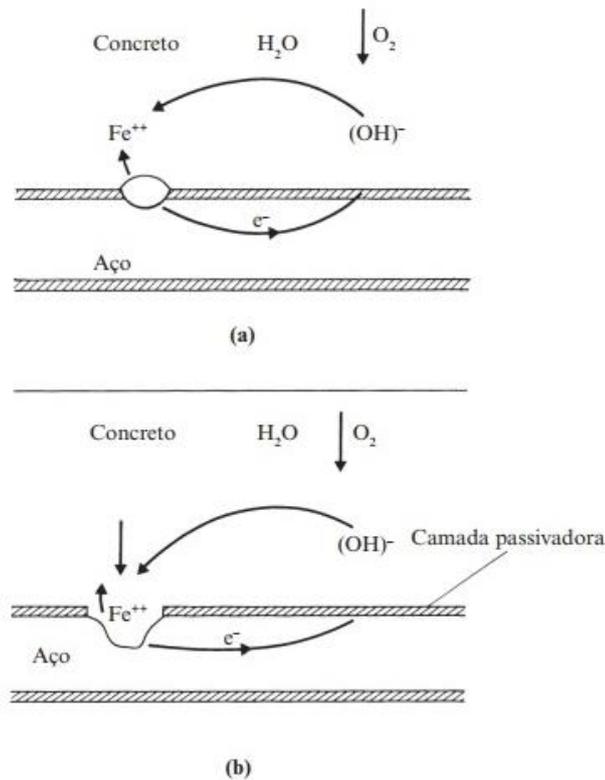


Figura 2.2 - Representação esquemática da corrosão eletroquímica:

- (a) processo eletroquímico e
- (b) corrosão eletroquímica na presença de cloretos

Fonte: OLLIVIER; VICHOT, 2014, p. 265.

A corrosão em estruturas de concreto armado é hoje uma grande preocupação. A alcalinidade do concreto em contato com o aço, denominada carbonatação é um dos principais fatores que causam a corrosão de armaduras. Uma grande maioria de estudos dão enfoque aos efeitos da matéria-prima e fatores ambientais para tal fenômeno (PU; UNLUER, 2016).

A resistência à corrosão é uma característica ou propriedade particular de cada material ou sistema, ligados às suas propriedades físicas, mecânicas, funcionais e de fabricação, que o tornam apto a um uso específico ou não (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Nas Figuras 2.3 e 2.4, ilustram-se um resumo de MEHTA; MONTEIRO, 2014, contendo as principais causas de deterioração do concreto.

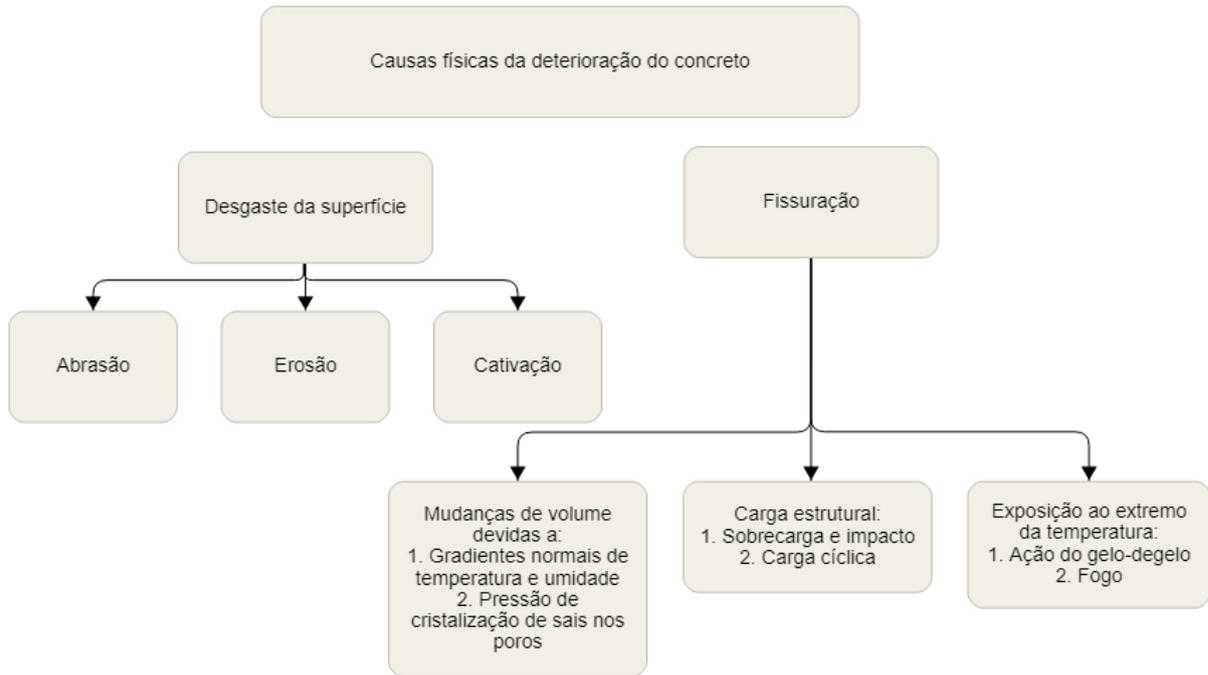


Figura 2.3 - Causas físicas da deterioração do concreto
 Fonte: Adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2014, p. 131.

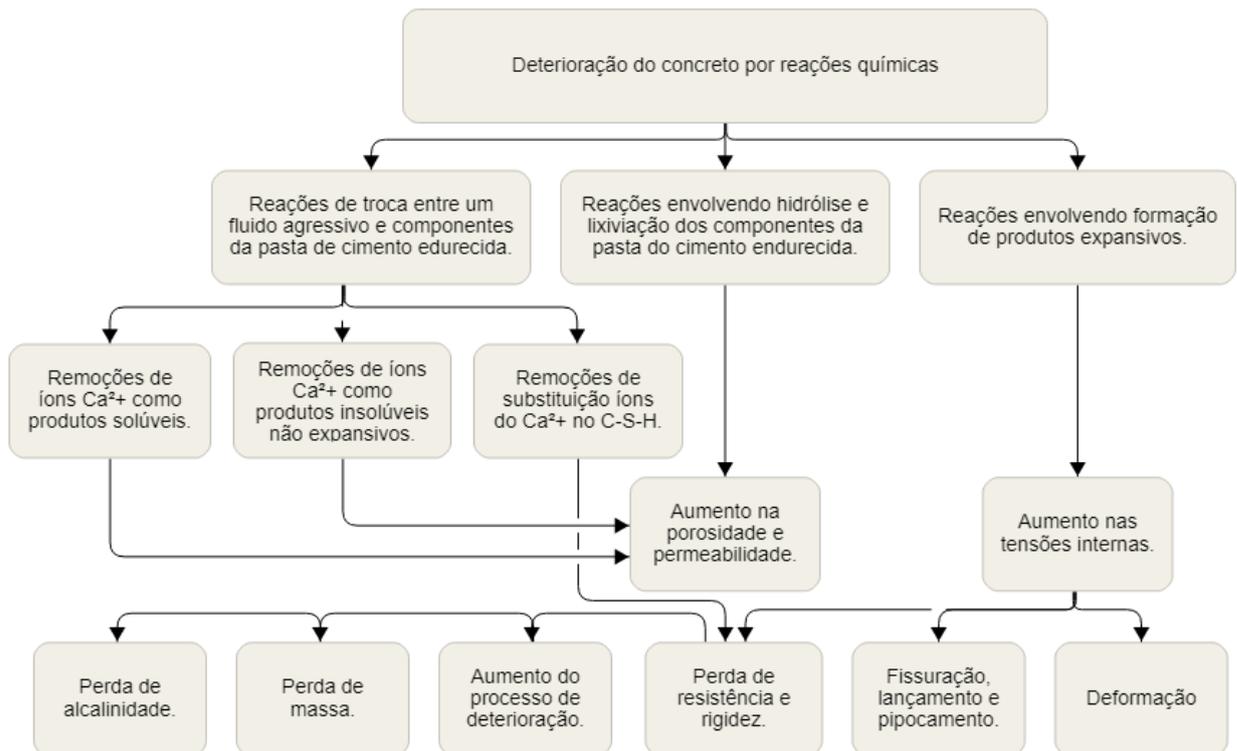


Figura 2.4 - Deterioração do concreto por reações químicas
 Fonte: Adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2014, p. 158.

Adições minerais como escória de alto-forno, cinza volante, sílica ativa, fíleres, entre outras, modificam o equilíbrio químico no interior do concreto que posteriormente podem vir a trazer

consequências para o pH do líquido intersticial, dessa maneira, alterando a estabilidade da camada passivadora do aço (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Segundo a NBR 6118, sabe-se que o concreto possui baixa resistência à tração, devido a isso e sua grande variabilidade, as fissuras em elementos estruturais do concreto armado são inevitáveis. Ainda que em estado de serviço (utilização) valores críticos de tensões de tração podem vir a ser atingidos. Em alguns casos de fissuração pode ocorrer corrosão de armaduras, o que é um problema nocivo ao elemento estrutural. Em busca de se obter um bom desempenho e durabilidade das armaduras quanto à corrosão é necessário um controle dessas fissuras por técnicos. Fissuras ainda podem vir a ocorrer devido a reação plástica térmica ou devido a reações químicas internas do concreto nas primeiras idades de hidratação da pasta, o que pode ser evitado tendo um controle tecnológico bom e primordialmente na decisão do traço e durante a cura do concreto, evitando riscos posteriores (ABNT, 2014).

Adições minerais como escória de alto-forno, cinza volante, sílica ativa, fíleres, entre outras, modificam o equilíbrio químico no interior do concreto que posteriormente podem vir a trazer consequências para o pH do líquido intersticial, dessa maneira, alterando a estabilidade da camada passivadora do aço (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Conhecida como Passivação, a camada protetora presente na superfície do metal, previne a corrosão de armaduras, por possuir uma natureza fortemente alcalina do Ca(OH)_2 com seu pH na casa do 13. Caso o concreto seja permeável, abrirá frente para penetração da carbonatação e/ou de cloretos, na presença de oxigênio e água, ocorrerá a corrosão das armaduras, destruindo a camada passivadora e abaixando o pH para a casa do 11; a carbonatação tem o poder de diminuir o pH para até 9 (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Existem, segundo o livro Durabilidade do Concreto, dois fenômenos capazes de induzir a corrosão do aço em estruturas de concreto, são elas:

- Carbonatação: é dada pelo avanço de uma frente de CO_2 da superfície em direção ao interior do concreto;
- Cloretos: dado em casos de estruturas em ambientes marinhos (zonas de maré, sujeitas a respingos e/ou névoa salina) ou expostas aos sais de degelo nos ambientes sujeitos ao gelo e a neve (contato direto, projeções, escoamentos, etc.) (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Existem dois tipos característicos do processo de corrosão das armaduras no concreto armado. O primeiro é associado a termodinâmica do processo, que se dá pela existência ou não de condições para que a corrosão ocorra ou não. O segundo é associado a cinética do processo, condições que sejam possíveis a aceleração ou atraso das reações que modificam a velocidade e taxa de corrosão no tempo. No Quadro 2.2 ilustra-se, com base nas ideias estudadas acima, métodos e metodologias usados para a avaliação da corrosão em armaduras de concreto armado. (HELENE, 1993).

Quadro 2.2 - Métodos e metodologias usadas para a avaliação da corrosão em armaduras de concreto armado

Estágio da corrosão	Iniciação	Propagação
Fenômeno	Termodinâmica da reação	Cinética da reação
Significado	Viabilidade da corrosão	Taxa da corrosão
Avaliação do Concreto	<ul style="list-style-type: none"> - Profundidade de Carbonatação - Teor de umidade de equilíbrio - pH da solução presente nos poros do concreto - Concentração de cloretos e hidroxilas - Teor de cloretos - Difusão de cloretos - Retenção de cloretos 	<ul style="list-style-type: none"> - Resistividade elétrica - Penetração de cloretos - Migração de cloretos - Difusão de oxigênio - Teor de sais solúveis
Avaliação da Armadura	<ul style="list-style-type: none"> - Bitola e tipo 	<ul style="list-style-type: none"> - Composição química - Perda de massa - Observação visual e microscopia
Avaliação do sistema concreto/ armadura/ meio ambiente	<ul style="list-style-type: none"> - Heterogeneidades - Meio Ambiente - Potencial do eletrodo 	<ul style="list-style-type: none"> - Heterogeneidades - Meio ambiente - Macrocélulas - Corrente/ tensão impressa - Curvas de polarização - Resistência elétrica - Impedância eletroquímica - Ruídos eletroquímicos

Fonte: Adaptado de HELENE, 1993, p. 52.

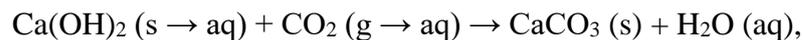
2.5 Carbonatação

De maneira geral a carbonatação ocorre quando o CO₂ presente no ar penetra de forma gasosa no interior do concreto, através da sua rede de poros ou por possíveis fissuras. Quando tal gás entra em contato com a água, pelo menos nos poros menores, ocorre a reação química de carbonatação com a pasta de cimento hidratada. Tal reação faz com que os produtos de

hidratação, hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se transformem em carbonato de cálcio (CaCO_3) (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

A reação de carbonatação é basicamente uma reação de neutralização do caráter original do concreto, que é fortemente alcalino, com um pH em torno de 12,5 a 13,5. Essa redução de alcalinidade é devida, preponderantemente, ao gás carbônico presente no ar em contato com o hidróxido de cálcio presente na pasta do cimento Portland, resultando então no composto químico carbonato de cálcio quando na presença de umidade (HELENE, 1993).

A carbonatação do concreto é um processo de longo prazo no qual o dióxido de carbono (CO_2) do ar se dissolve e se difunde na água em estado líquido e, em seguida, reage com o produto da hidratação do cimento já dissolvido ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), e então é formado o cálcio insolúvel carbonato (CaCO_3) e água, isto é:

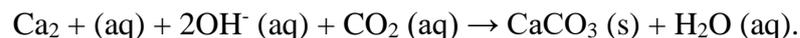


onde aq, s e g significam respectivamente a fase aquosa, a fase sólida e a fase gasosa.

Mais precisamente, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissolvido na água líquida se decompõe rapidamente no íon cálcio (Ca^{2+}) e no íon hidroxila (OH^-),



Logo, analisando a microestrutura, a reação de carbonatação pode ser vista como uma reação de neutralização do pH:



O processo de carbonatação tem influência nociva direta em materiais cimentícios. Um dos piores danos causados é poder resultar na corrosão de estruturas de concreto armado. Normalmente as barras de aço em concreto armado são protegidas da corrosão por uma camada fina de óxido situada no ambiente alcalino, onde o valor de pH é elevado. Uma das principais consequências do processo de carbonatação é a mudança do valor do pH, do valor padrão que está entre 12,5 e 13,5, para o valor abaixo de 9 em áreas já carbonatadas. Esta mudança é devida à redução da massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e levará à destruição da camada protetora de barras de aço e posteriormente à já em ambiente ácido a corrosão de tais armaduras é iniciada. Outra consequência importante da carbonatação é a deformação da estrutura de concreto. A deformação pode vir a alterar a distribuição de tensões no concreto, e produzir algumas pequenas rachaduras. Estas rachaduras induzidas permitirão que mais substâncias penetrem no concreto, como o dióxido de carbono (CO_2), e invadam o interior dos poros, o que pode vir a acelerar o processo de carbonatação e possibilitar rachaduras maiores e mais profundas. Em

última situação, tais deformações vem a resultar diretamente na diminuição da resistência do concreto ou até mesmo danos à estrutura de concreto (ZHANG, 2016).

Como já dito, a carbonatação do concreto é associada diretamente com a diminuição do pH. É primordial conhecer a profundidade em que o concreto possui um pH igual ou inferior a 9, zona carbonatada, uma vez que nesta podem conter armaduras na mesma profundidade e estarem dentro da zona de corrosão (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Uma das principais questões que surgem com os testes que são mais usados para avaliar a carbonatação do concreto é que eles são testes destrutivos, e acabam resultando em uma deterioração da estrutura ou corpo de prova. O teste mais comum envolve o uso de uma solução química que contém fenolftaleína, o que permite que o pH seja definido quando em uma faixa de 8 e 9.5, estado em que a fenolftaleína torna-se incolor e possibilita uma análise da extensão da carbonatação. No entanto, não permite que o pH seja verificado parcialmente, para que seja sabido os detalhes das áreas carbonatadas determinadas. Algumas das técnicas menos comuns que necessitem de equipamentos específicos e equipe especializada para análise são as termogravimétrica e difração de raio X, desta maneira, o desenvolvimento de sistemas não invasivos, como o uso de sensores, facilitaria muito o controle de tais processos. Deste jeito, alguns parâmetros relacionados à durabilidade do concreto armado em estruturas podem ser monitoradas continuamente e quaisquer intervenções necessárias podem ser previstas, reduzindo significativamente os custos do setor da construção. Além disso, caso as intervenções sejam necessárias, os sensores permitem um método não destrutivo que vai do monitoramento até a eficácia do reparo (GANDÍA-ROMERO *et al.*, 2016).

A velocidade da carbonatação depende muito das características de cada material, como natureza do cimento, agregados, porosidade. Outro parâmetro importante é a umidade relativa do ambiente, que determina o teor de água presente no concreto. Quanto mais a umidade relativa do ar aumenta, mais aumenta a fração de poros plena de água, deixando mais difícil a difusão do CO₂, que fica em torno de 10 000 vezes mais baixa quando em estado líquido do que em estado gasoso. Logo, a velocidade de penetração do CO₂ é reduzida tornando também mais difícil o processo de carbonatação (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

Para que se tenha uma taxa máxima de carbonatação é necessário que:

o ambiente possua uma baixa umidade relativa do ar, possibilitando que o CO_2 penetre em estado gasoso nos poros do concreto e haja uma rápida difusividade; ou que ainda a umidade relativa do ar esteja alta o suficiente para que a carbonatação ocorra na fase aquosa (OLLIVIER; VICHOT, 2014).

A Figura 2.5 representa o teste em concreto com fenolftaleína e a frente de carbonatação encontrada (GANDÍA-ROMERO *et al.*, 2016).

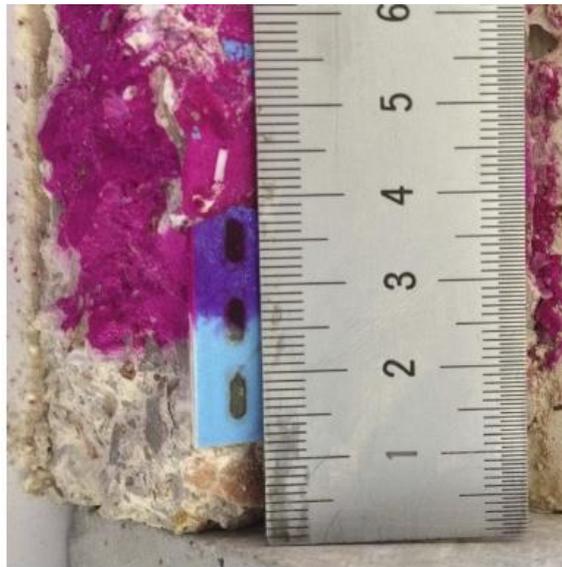


Figura 2.5 - Teste com fenolftaleína
Fonte: GANDÍA-ROMERO *et al.*, 2016, p. 73.

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A forma mais antiga de se analisar uma amostra é utilizando a lupa, seguida do microscópio óptico, que tornam possíveis, a olho humano, uma visão de algo muito pequeno. Os microscópios ópticos possuem um zoom máximo de 2000 vezes, acima disso os detalhes já se tornam impercebíveis (KESTEMNBACH; BOTA FILHO, 1994).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) dispõe de um feixe de elétrons em vez de fótons, utilizados nos microscópios ópticos convencionais, o que possibilitou a resolução da dificuldade encontrada em relação a fonte de luz branca. Quando um elétron entra em contato com uma voltagem abundantemente grande, como por exemplo 50 kV, os elétrons com comprimento de onda extremamente curta ($\lambda=0,005\text{Å}$), e conseqüentemente com seu poder de

resolução alto utilizado como fonte de iluminação pode gerar um campo elétrico acelerador. Para mais, correspondente às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por meio de campos eletrostáticos e eletromagnéticos, logo serão capazes de formar imagens (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Na Figura 2.6 ilustra-se uma comparação em relação ao microscópio óptico convencional com MEV (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

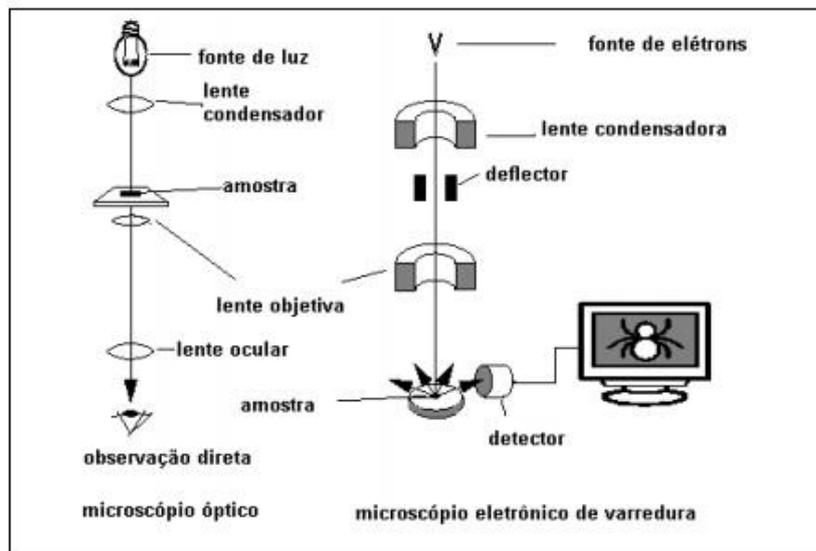


Figura 2.6 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura
Fonte: DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007, p. 9.

O MEV é uma das ferramentas mais versáteis disponível para análises de microestruturas de materiais sólidos. O primeiro trabalho reconhecido que descreve o conceito de um MEV foi produzido em 1935 por Knoll (KNOLL, 1935).

Na época atual são utilizados aparelhos modernos com capacidade de ampliar uma imagem 300 mil vezes ou mais em materiais sólidos, levando em conta a capacidade de análise de campo compatíveis a superfícies rugosas. Uma outra característica relevante é a aparência tridimensional das imagens, resultado da grande profundidade de campo. Possibilita o exame de, com pequenos aumentos e com alto profundidade de foco, o que o torne extremamente útil, já que a imagem eletrônica complementa as informações fornecidas pela imagem óptica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

É um aparelho multifuncional e a causa de sua altíssima utilização é a excelente resolução em amostras analisadas, valores na ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais, enquanto em instrumentos de pesquisa pode ser alcançado uma resolução de até mesmo 1 nanômetro para mais (NAGATANI *et al.*, 1987).

3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Através de alguns estudos em artigos de revistas Qualis A1, contendo o sub-tema Carbonatação, o presente trabalho tem o objetivo de identificar alguns dos materiais recentemente mais utilizados como aditivos e adições no concreto, levados ao processo da carbonatação acelerada e analisados pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

Serão descritos além do nome do artigo, materiais utilizados para a pesquisa, configurações dos aparelhos de MEV, equipamentos utilizados, tipos de amostras, resultados e discussão, conclusões e citados os demais tipos de ensaios utilizados para obtenção da pesquisa.

3.2 Métodos

Trata-se de um estudo com a finalidade de exemplificar a utilização da ferramenta microscopia eletrônica de varredura, uma ferramenta de caráter qualitativo, direcionado a um grupo determinado de artigos e que tem o objetivo de identificar alguns dos materiais recentemente mais utilizados como aditivos e adições no concreto, levados ao processo da carbonatação acelerada.

O objeto do estudo de caso “é a análise profunda de uma unidade de estudo” que objetiva o estudo detalhado de um ambiente, sujeito ou não a uma situação em particular, método que tem se tornado a modalidade preferida quando se procura saber como e por que determinados fenômenos acontecem, quando se pretende analisar eventos sobre as quais a probabilidade de controle é reduzida ou quando os fatos estudados são atuais e só fazem sentido dentro de um contexto específico (NEVES, 1996).

Foram realizados estudos através de pesquisa, leitura e releitura de artigos e trabalhos acadêmicos existentes sobre o tema, a fim de aprofundar o conhecimento.

Após observações, foram pesquisados inicialmente a respeito da carbonatação acelerada artigos publicados em revistas Qualis-Periódicos A1, onde os autores utilizassem de diferentes tipos de aditivos superplastificantes e ou adições de compostos na pasta de cimento para que fossem exemplificados no presente trabalho.

Em cada exemplo de estudo contém seus nomes, materiais utilizados na pesquisa, configurações da ferramenta MEV, equipamentos utilizados pelo autor, tipos de amostras apresentadas, resultados e discussão, conclusão de cada artigo e citados alguns dos demais tipos de ensaios utilizados para obtenção da pesquisa.

4

EXEMPLOS DE USO DO MEV NO ESTUDO DA CARBONATAÇÃO DO CONCRETO

4.1 Artigo 01 - “*Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete*”

Nesse primeiro artigo, efeitos dos superplastificantes na resistência à carbonatação do concreto, escrito pelos autores *Chen Shi, Ting-shu He, Ge Zhang, Xi Wang e Yanyan Hu*, publicado na revista *Construction and Building Materials* 108 (2016) 48-55 - A1, foi utilizado o equipamento MEV (Modelo *FEI Quanta 200*; *Holland FEI Company*, operado a 20 kV), com superplastificantes como aditivos.

Foram analisados os efeitos do ácido policarboxílico (PC), naftaleno sulfonato (NS) e superplastificantes alifáticos (AH) sobre a carbonatação do concreto. Segundo o autor estes três tipos de superplastificantes podem melhorar o desempenho anti-carbonatação do concreto (SHI, Zhenguó *et al.*, 2016).

O CH foi preparado em solução de CaO com razão água / sólido de 4: 1. O AFt foi sintetizado em solução de Ca (OH)₂ e Al₂(SO₄)₃ 18H₂O com uma razão molar de 6: 1 e subsequentemente seco usando uma estufa de secagem a vácuo. O C-S-H foi sintetizado com cal digerido e sílica através de um método hidrotérmico, com relação molar de cálcio / silício (C / S) de 1,5 e relação água / sólido de 5: 1. A temperatura foi elevada a 120 °C em 2 h, mantida por 10 he em seguida resfriada em 2 h. A pressão da reação foi de 0,198 MPa (SHI, Zhenguó *et al.*, 2016).

A carbonatação foi medida em corpos de prova de concreto e amostras de produtos hidratados sintéticos. Amostras de concreto foram mantidas dentro de uma câmara de carbonatação,

modelo SJ-2, China, por 3, 28, 56 e 100 dias sob as seguintes condições: concentração de $\text{CO}_2 = 20\% \pm 5\%$, $\text{UR} = 70\% \pm 5\%$ e $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. A HR 70% imposta foi selecionada para garantir que a taxa de carbonatação fosse máxima (SHI, Zhenguo *et al.*, 2016).

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam-se a análise MEV do CH formado na ausência e presença de superplastificantes. Na Figura 4.1 o tamanho do cristal CH sem superplastificante ao longo do eixo c é de aproximadamente $1 \mu\text{m}$, enquanto que os das amostras CH-NS e CH-AH são de $1,5 \mu\text{m}$. Os tamanhos dos cristais de CH na presença de superplastificantes NS e AH ao longo do eixo c também foram aumentados. O cristal tem uma morfologia hexagonal de coluna curta, observado na Figura 4.1. Existe um grande aglomerado em torno dos cristais de CH nas amostras com superplastificantes. Os cristais de CH na presença de PC, em particular, estão quase completamente envolvidos pelo aglomerado; como resultado, a morfologia desses cristais de CH não é observada (SHI, Zhenguo *et al.*, 2016).

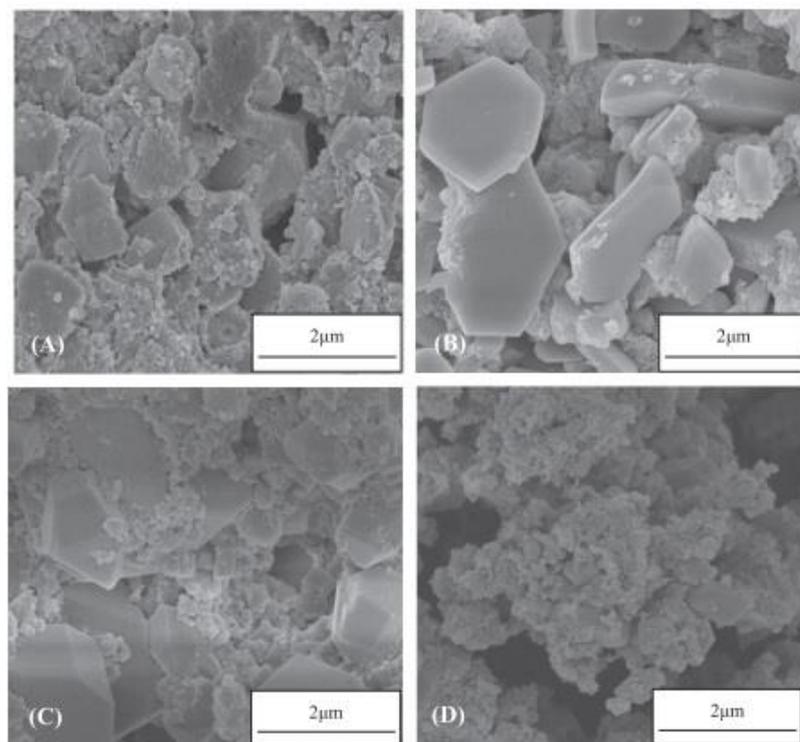


Figura 4.1 - Imagens MEV referentes ao CH sintético com ou sem superplastificantes diferentes. (A) imagem MEV de CH-Blank sintético. (B) imagem MEV de CH-AH sintético. (C) MEV imagem de CH-NS sintético. (D) imagem MEV de CH-PC sintético

Fonte: SHI *et al.*, 2016, p. 5.

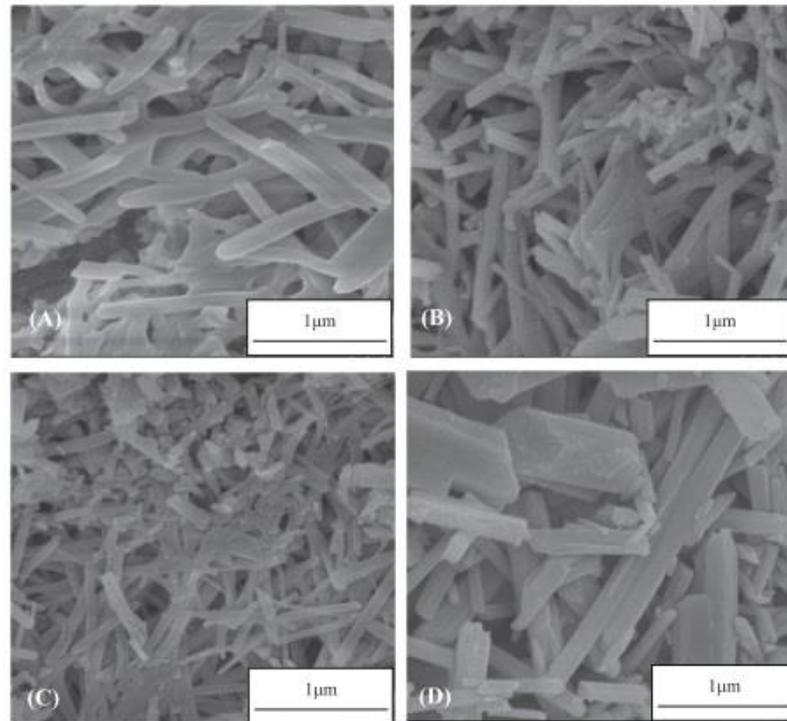


Figura 4.2 - Imagens MEV de etringita sintética com ou sem superplastificantes diferentes. (A) MEV imagem de AFt-Blank sintético. (B) imagem MEV de AFt-PC sintético. (C) MEV imagem de sintético AFt-AH. (D) imagem MEV de AFt-NS sintético

Fonte: SHI *et al.*, 2016, p. 6.

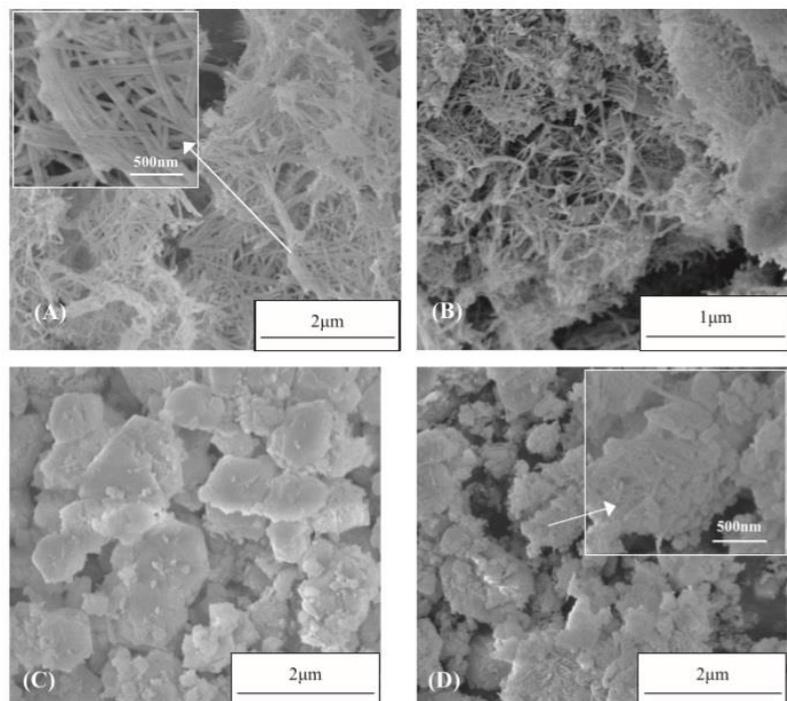


Figura 4.3 - Imagens MEV de C-S-H sintético com ou sem superplastificantes diferentes. (A) imagem MEV de CSH-Blank sintético. (B) imagem MEV de CSH-AH sintético. (C) imagem MEV de CSH-NS sintético. (D) Imagem MEV de CSH-PC sintético

Fonte: SHI *et al.*, 2016, p. 7.

Foi concluído no estudo que os efeitos de todos os três tipos de superplastificantes podem melhorar a resistência à carbonatação do concreto, com o PC obtendo um efeito mais significativo, seguido pelo AH e o NS com o menor efeito. Apenas no experimento com CH foi obtido a mesma lei de carbonatação que a do concreto comum. Os superplastificantes afetam a resistência à carbonatação do concreto através de seus efeitos nas estruturas de poros e morfologias de produtos hidratados. O volume de poros grandes com o tamanho de P100 nm em pastas endurecidas de cimento com superplastificante NS foi superior ao das pastas de cimento endurecido com PC e AH. Os superplastificantes podem alterar de maneira considerável a morfologia do cristal, e essa mudança também afeta na carbonatação. Os resultados de medição do perfil de energia de ligação do cálcio em cada espécime de CH mostram que o íon de cálcio está conectado às moléculas de NS na forma de sulfonato de cálcio e conectado à molécula de PC na forma de complexo de cálcio. Como resultado, um composto quelato com grupos carboxila e hidroxila é produzido, diminuindo ou inibindo os íons cálcio da participação na reação de carbonatação. Além do MEV foram também utilizados como teste, análises termogravimétricas, análises TGA, difração de raio-sX (XRD) e espectrometria de fotoelétrons de raios-X (SHI, Zhenguo *et al.*, 2016).

4.2 Artigo 02 - “Investigations into the function of sticky rice on the microstructures of hydrated lime putties”

Neste segundo artigo, investigações sobre a função do arroz doce nas microestruturas de massa de cal hidratada, escrito pelos autores *Tao Yang, Xiao Ma, Bingjian Zhang, Hui Zhang*, publicado na revista *Construction and Building Materials* 102 (2016) 105–112– A1, foi utilizado o equipamento microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo *FEI SIRION-100* (MEV).

O objetivo do trabalho é estudar o uso de argamassas de cal com adições de 1–3% de arroz-doce e comparar em termos de área específica, microestruturas e evoluções de fases durante o processo de carbonatação para posteriormente os resultados serem usados na restauração do pagode de *Guoansi*, na Província de *Zhejiang*, na China (YANG *et al.*, 2016).

Com o intuito de comparação entre o teor de amilose no interior do arroz em pó pulverizado e o do arroz adesivo pré-gelatinizado, ambas as amostras foram preparadas seguindo um método

modificado de ligação de iodo. Neste método modificado, suspendeu-se 0,1 g da farinha de arroz em 10 ml de solução saturada de CaOH_2 à temperatura ambiente, seguindo-se o aquecimento a 80-90 °C durante 10 minutos sob agitação. Em seguida, a suspensão foi resfriado até à temperatura ambiente e depois diluída para 50 ml utilizando água pura. Transferiram-se 2,5 ml das dispersões para um copo de 50 ml, seguido da adição de 25 ml de água pura. O valor de pH da solução foi ajustado para 3,0 utilizando 0,1 mole/l de ácido acético, seguido da adição de 0,5 ml de solução de $\text{I}_2\text{-KI}$ e novamente diluído para um volume total de 50 ml usando água pura. As dispersões foram então submetidas a exames espectrofotométricos (YANG *et al.*, 2016).

Primeiro, a desinfecção da água foi realizada fervendo a água pura durante pelo menos 10 minutos e depois a água foi resfriada até à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 2,5 g do arroz em pó pulverizado a 50 ml de água desinfetada e deixou-se em repouso durante uma hora. O amido de arroz foi gradualmente aquecido e agitado na água fervente até ficar gelatinizado. Depois, a pasta de amido foi deixada a arrefecer até à temperatura ambiente e vigorosamente agitada durante 10 min. Uma pasta em peso de amido de arroz pegajoso foi então obtida (YANG *et al.*, 2016).

Uma vez preparado o amido de arroz pegajoso a 5% em peso, prepararam-se cinco grupos de amostras, incluindo massa de cal pura, massa de cal com plastificante C-SP, massa de cal com C-SP e 1% em peso de amido de arroz, massa de cal com amido de arroz tanto C-SP como 3% em peso, bem como massa de cal com C-SP e 3% em peso de amido de arroz pegajoso pré-gelatinizado. Um peso total de 20 g foi preparado para cada uma das amostras com uma proporção de água para cal de 1: 1. Com exceção do grupo da massa de cal pura, foram utilizados 0,05 g de plastificante C-SP em todas as demais massas de cal, a fim de reduzir as aglomerações de partículas e aumentar a fluidez das massas (YANG *et al.*, 2016).

Imediatamente após a preparação das amostras, estas foram transferidas para um liofilizador para o ensaio de endotoxinas bacterianas (EEB). Uma gota de cada cal foi depositada na lâmina de vidro e deixada para carbonatação no ar, sob temperatura ambiente de 20 ± 5 °C e umidade relativa de $5 \pm 10\%$. XRD, MEV e FTIR foram realizados para examinar as evoluções de fase durante a carbonatação de cal após um período de 5 dias e 45 dias. A primeira carbonatação foi feita em 5 dias, quando começa o processo de carbonatação parcial, enquanto a perda de água da massa foi adequada para as amostras serem submetidas a exames FTIR, XRD e MEV. Um

tempo final de carbonatação de 45 dias foi escolhido porque uma carbonatação completa era esperada considerando a espessura da camada de cal da massa de vidro na lâmina em torno de 250 μm (YANG *et al.*, 2016).

Na Figura 4.4 mostra-se, utilização da ferramenta MEV, que fica claro que nenhuma aragonita ou vaterite poderia ser encontrada dentro da matriz. As mesmas fases foram identificadas para todas as cinco amostras. Ou seja, a adição de arroz pegajoso de 1% a 3% em peso teve uma grande influência da nucleação e crescimento dos cristais de carbonato de cálcio durante a carbonatação. No entanto, isso não altera a composição de fases dos produtos finais com gás (YANG *et al.*, 2016).

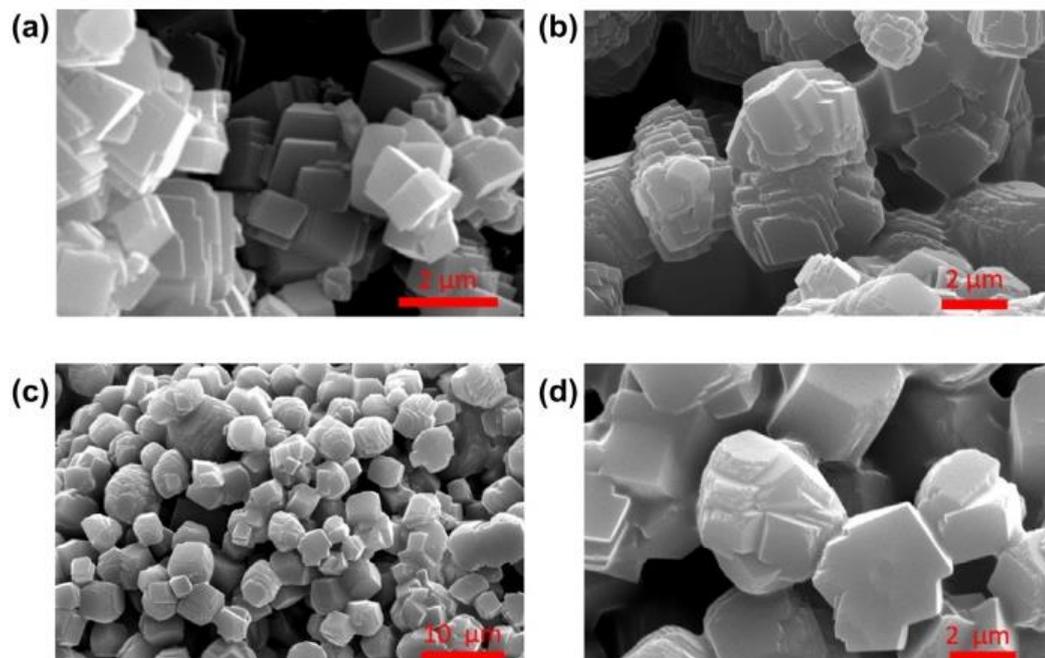


Figura 4.4 - Micrografias MEV mostrando a morfologia do CaCO_3 precipitado sob diferentes condições: (a) cal pura; (b) cal com C-SP e 1% em peso de arroz pegajoso; (c) cal com C-SP e 3% em peso de arroz pegajoso; (d) visão ampliada de c
Fonte: YANG T *et al.*, 2016, p. 4.

Fora concluído que a adição de amido de arroz em argamassa de cal foi benéfica no aumento da área superficial específica da massa de cal. Pode ser verificado que o arroz pegajoso pulverizado é ligeiramente mais eficiente do que o arroz pegajoso pré-gelatinizado (YANG *et al.*, 2016).

Entretanto, durante a carbonatação natural da argamassa de cal, a morfologia do cristal de carbonato de cálcio foi regulada pela amilopectina do arroz pegajoso. O crescimento dos cristais

de CaCO_3 em formas romboédricas foi restringido e o tamanho das partículas foi reduzido. Apenas a calcita foi encontrada na carbonatação do produto da argamassa de cal com 1 a 3% em peso de arroz pegajoso (YANG *et al.*, 2016).

A Figura 4.5 ilustra que várias práticas de conservação usando a argamassa de cal de arroz pegajosa a 3% em peso foram encontradas no pagode de *Guoansi* na cidade de *Wenzhou* na província de *Zhejiang* e foram discutidas várias práticas em detalhe para a restauração do mesmo (YANG *et al.*, 2016).

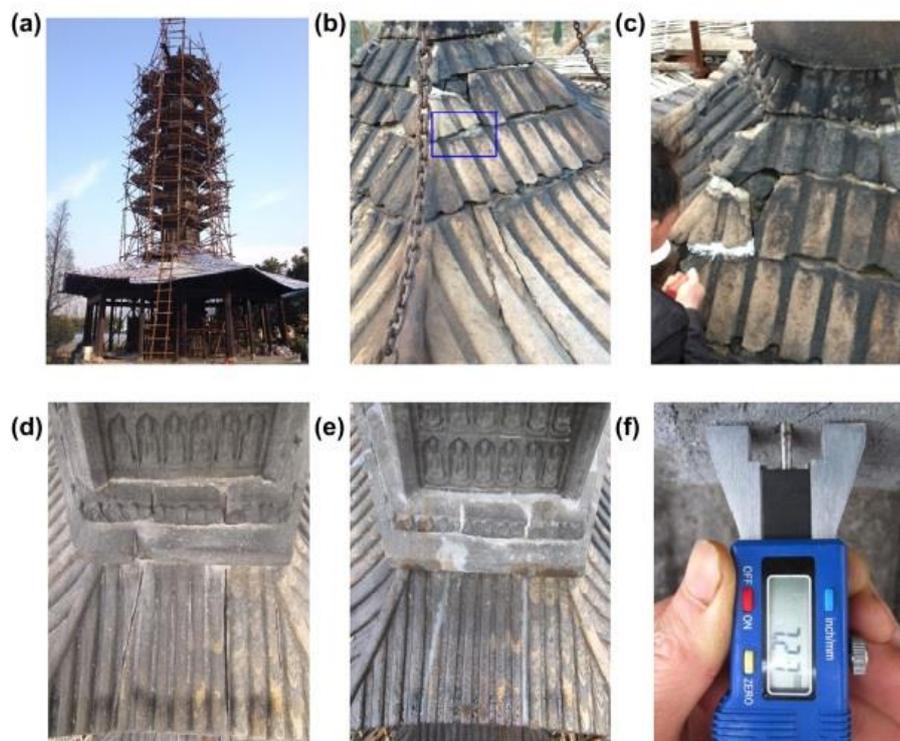


Figura 4.5 - a) Manutenção in loco do pagode de Guoansi; b) Nona camada de um corpo de pagode antes da junção; c) Aplicação da argamassa de cal de na 9ª camada do corpo do pagode, (d) o beiral da 4ª camada do pagode antes da junção, (e) 2 meses após a junção na mesma área de (d) usando argamassa de cal de arroz pegajoso, (f) a dinâmica in-situ teste de penetração mostrando uma profundidade de penetração de 7,27 mm para a argamassa pegajosa após 28 dias de ajuste

Fonte: YANG T *et al.*, 2016, p. 6.

4.3 Artigo 03 - “Effects of Nanosilica Addition on Increased Thermal Stability of Cement-Based Composite”

No terceiro artigo, efeitos da adição de nanossílica no aumento da estabilidade térmica do compósito à base de cimento, escrito pelos autores *Seungmin Lim and Paramita Mondal*,

publicado na revista *ACI Materials Journal*, V. 112, Nº. 2, *march-april* 2015 – A1, foi utilizado o equipamento microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo *FEI SIRION-100* (MEV) utilizando uma DRX com radiação de CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Cada amostra foi moída em pó (partículas de 1,0 a 10,0 μm de diâmetro) e subsequentemente a DRX foi realizada usando o ângulo de varredura de 20, de 15 a 60 graus com um tamanho de degrau de 0,02 graus e taxa de varredura de 1 grau/min.

O objetivo do estudo é analisar os efeitos da substituição de uma pequena quantidade de cimento por nanossílica durante a degradação da pasta de cimento exposta a vários regimes de aquecimento e resfriamento (LIM; MONDAL, 2015).

Amostras da pasta de cimento com relação água-aglomerante (w / b ; cimento + nanossílica) de 0,45 foram preparados com e sem a nanossílica. A primeira série, identificada como “P”, foi preparada com cimento Portland tipo I e água desionizada. A segunda série, identificada como “NS”, foi preparada substituindo 5% de cimento por peso de nanossílica comercialmente disponível (LIM; MONDAL, 2015).

A pasta de cimento foi misturada de acordo com a norma ASTM C305,36 e formada em moldes cúbicos de 25,6 mm (1 pol.). Um pequeno tamanho da amostra foi utilizado para evitar gradientes de calor em uma amostra durante o tratamento térmico. As amostras foram desmoldadas após 24 horas e curadas em câmara ambiental a 25 °C (77 °F) e 100% de umidade relativa por 28 dias (LIM; MONDAL, 2015).

As amostras curadas foram expostas a diferentes ciclos de tratamento térmico com temperaturas máximas variando de 105 a 500 °C (221 a 932 °F) a um incremento de 100 °C (212 °F) em cada ciclo. Durante cada ciclo, uma taxa de aquecimento de 1 °C / min (1,8 °F / min) foi seguida para atingir a temperatura alvo, e todas as amostras foram mantidas a 105 °C (212 °F) durante 2 horas para promover a evaporação da água livre. Depois de atingir a temperatura alvo máxima, a temperatura foi mantida constante durante 6 horas para confirmar a temperatura uniforme ao longo das amostras. Dois caminhos distintos foram seguidos para os ciclos de resfriamento. O primeiro conjunto de amostras foi resfriado até à temperatura ambiente a uma taxa aproximada de 1 °C / min (1,8 °F / min) (Regime I). O segundo conjunto de amostras foi resfriado a 50 °C (122 °F) e com a mesma taxa de resfriamento de 1 °C / min (1,8 °F / min) e mantida a essa temperatura por 3 dias sem qualquer tratamento de pré-aquecimento Uma vez

resfriadas, as amostras foram armazenadas em dessecadores a vácuo com nitrogênio gasoso para evitar hidratação ou carbonatação. Durante os estudos as amostras foram identificadas de acordo com o processo de tratamento térmico e resfriamento a que foram expostas. Por exemplo, NS400 representa amostra de pasta com nanossílica que foi exposta a 400 °C (752 °F), depois resfriada à temperatura ambiente seguindo o regime de resfriamento I. Similarmente, P500 prolongada significa que a amostra da pasta sem nanossílica foi exposta a 500 °C (932 °F), em seguida, resfriado à temperatura ambiente seguindo o regime de resfriamento II (LIM; MONDAL, 2015).

Para entender a razão da diferença drástica observada entre amostras prolongadas com P500 e prolongadas com NS500 e usar essas informações para explicar claramente como a adição de nanossílica pode aumentar a estabilidade térmica de materiais à base de cimento, o MEV, XRD e TGA foram realizados. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície quebrada, obtida após o teste de compressão de P500, NS500, P500-prolongado (teste de compressão não pôde ser realizado neste caso) e NS500 prolongado para investigar mudanças na morfologia como consequência de tratamento térmico prolongado (LIM; MONDAL, 2015).

Como mostrado na Figura 4.6, após tratamento térmico a 500 °C (932 °F), a matriz de pasta de ambas as amostras P e NS foram bastante porosas devido à desidratação de CH e CSH e cobertas com microfissuras (LIM; MONDAL, 2015).

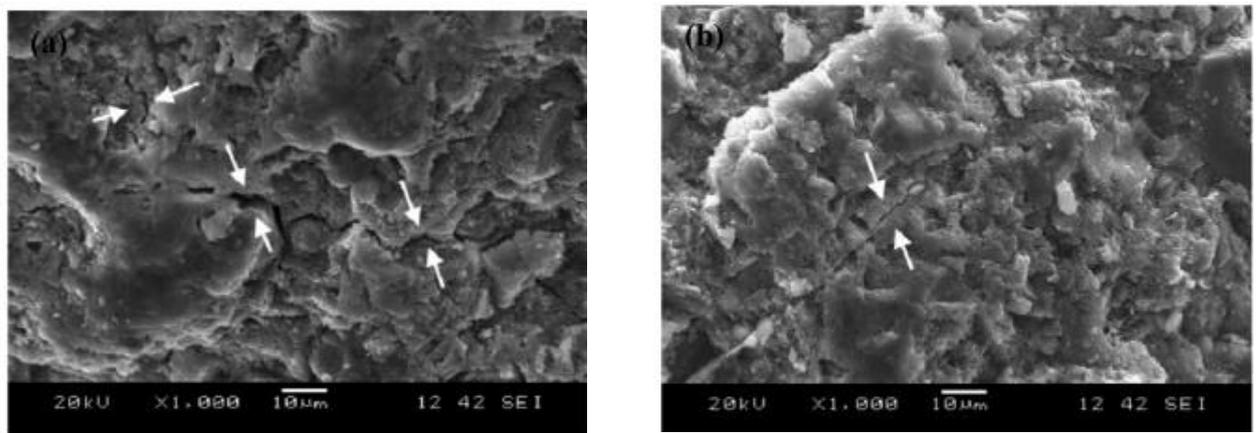


Figura 4.6 - MEV na superfície quebrada das amostras após 6 horas de exposição a 500 °C (932 °F): (a) sem nanossílica (P500); e (b) com nanossílica (NS500)

Fonte: LIM; MONDAL, 2015, p. 7.

Essas mudanças microestruturais explicam a perda de força para as duas amostras P e NS. Descobertas similares foram relatadas anteriormente por *Handoo et al.* em 2002 para amostras de concreto expostas a 500 °C (932 °F). Outras investigações de MEV nas amostras com tratamento térmico prolongado revelaram uma diferença entre as amostras com e sem nanossílica (LIM; MONDAL, 2015).

Como mostrado na Figura 4.7, a microscopia eletrônica de varredura mostrou crescimento de cristais semelhantes aos cristais trigonais de carbonato de cálcio na superfície quebrada de amostras prolongadas com P500, (a), enquanto amostras prolongadas com NS500 mostraram apenas a presença de microtrincas, mas sem crescimento cristalino (LIM; MONDAL, 2015).

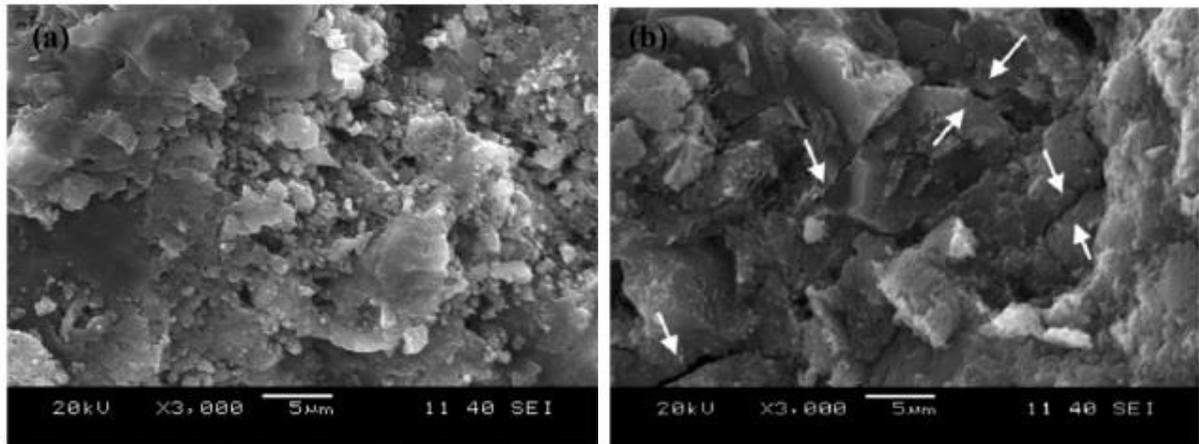


Figura 4.7 - MEV na superfície quebrada das amostras após 6 horas de exposição a 500 °C (932 °F), seguido de tratamento térmico prolongado a 50 °C (122 °F) durante 3 dias: sem nanosílica (P500-prolongada); e (b) com nanosílica (NS500-prolongado)
Fonte: LIM; MONDAL, 2015, p. 7.

Fora concluído pelos autores que os compostos da pasta de cimento contendo 5% de nanossílica exibem estabilidade térmica aumentada. No entanto, quando as amostras foram expostas a temperaturas de até 500 °C (932 °F), qualquer evidência de estabilidade térmica aumentada de C-S-H devido à adição de nanossílica não foi clara. Mais estudos são necessários para comprovar se a nanossílica tem algum efeito na estabilidade térmica de C-S-H em altas temperaturas. Os principais resultados desta pesquisa de forma susinta são:

- 1) As amostras de pasta contendo nanossílica apresentaram resistência à compressão 8% maior em temperatura ambiente do que as amostras de pasta sem nanossílica. Esta diferença tornou-se mais evidente quando as amostras foram expostas a 400 °C, nas quais a maior diferença (pastas contendo nanossílica apresentaram resistência à

compressão 20% maior do que pastas sem nanossílica) foi observada na resistência à compressão.

- 2) Os resultados da TGA mostram que o CH, que se decompõe durante o processo de aquecimento, se reforma rapidamente durante o processo de resfriamento.
- 3) Reformas expansivas de CH durante o processo de resfriamento e carbonatação acelerada de CH durante exposição prolongada a temperaturas acima da temperatura ambiente (50 °C [122 °F]) podem resultar em perdas significativas nas propriedades mecânicas de amostras de pasta sem nanossílica.
- 4) A redução na resistência à compressão em amostras da pasta, após aquecimento e resfriamento e a perda total de propriedades mecânicas, após o tratamento térmico prolongado parecem ser regidas principalmente pelo conteúdo inicial de CH.
- 5) A carbonatação provou ser um factor significativo para causar danos na pasta de cimento após exposição a altas temperaturas, se as amostras forem mantidas acima da temperatura ambiente durante um período de tempo prolongado. Isso pode ser de grande importância na identificação de danos que podem continuar ocorrendo após um incêndio (LIM; MONDAL, 2015).

Como mostrado na Figura 4.8, além disso, microfissuras que se desenvolveram na superfície quebrada de amostras prolongadas por P500 foram facilmente identificadas, mesmo em baixa magnificação. Com base nas micro trincas observadas na Figura 4.8, dá a entender que caso seja prolongado o período de tratamento térmico prolongado, as amostras teoricamente quebrariam em pedaços ainda menores (LIM; MONDAL, 2015).

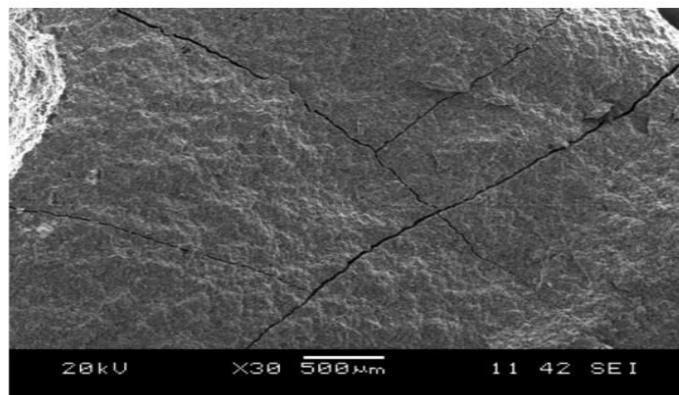


Figura 4.8 - MEV em baixa magnificação (30×) na superfície quebrada da amostra sem nanossílica (P500 - prolongado) após 6 horas de exposição a 500 °C (932 °F), seguido por tratamento térmico prolongado a 50 °C (122 °F) durante 3 dias
Fonte: LIM; MONDAL, 2015, p. 7.

Como mostrado nas Figuras 4.9 e 4.10, o teste de carbonatação usando um indicador de fenolftaleína foi realizado em amostras prolongadas por P500 e prolongadas em NS500 para complementar os resultados do teste de XRD. A carbonatação na superfície quebrada das amostras prolongadas por P500 foi muito clara. A profundidade de carbonatação das amostras prolongadas por P500 foi de mais de 5 mm (0,2 pol.), enquanto que a carbonatação de amostras prolongadas por NS500 foi mal visível. É importante mencionar que as experiências acima foram realizadas imediatamente após o tratamento térmico prolongado para minimizar qualquer carbonatação das amostras durante o armazenamento. Outro ponto interessante é que mesmo após o tratamento térmico a 500 °C (932 °F) e posterior tratamento térmico prolongado a 50 °C (122 °F), os picos de reflexão do CH foram bem identificados, indicando uma reforma do CH durante o processo de resfriamento (LIM; MONDAL, 2015).



(a)

Figura 4.9 - Teste de carbonatação usando indicador de fenolftaleína sobre: (a) superfície quebrada de P500 - prolongada

Fonte: LIM; MONDAL, 2015, p. 8.



(b)

Figura 4.10 - Teste de carbonatação usando indicador de fenolftaleína sobre: (b) cruz secção do NS500 prolongada

Fonte: LIM; MONDAL, 2015, p. 8.

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com este trabalho pude concluir que o cimento, por se tratar de um material com um bom custo benefício, é um dos materiais mais utilizados do mundo, atualmente o que também tem preocupado muitos profissionais ligados à construção e indústrias cimentícias, pelo alto teor de CO₂ emitido na atmosfera durante a sua produção, o que tem levado á diversos pesquisadores estudarem mais o assunto.

O concreto além de apresentar um excelente desempenho quanto a resistência mecânica também apresenta bom desempenho em relação durabilidade. Para se obter um concreto mais durável são necessários diversas preocupações, como por exemplo a porosidade do mesmo. Pode se dizer que, quanto menos poroso, melhor é o concreto, pois as chances de penetração de agentes agressivos são menores.

Com o presente estudo fica claro que a Carbonatação é um sério agente agressor ao concreto, fator que leva o pH a sofrer alterações, transformando o mesmo de alcalino para básico, e assim permitindo gerar ao material fissuras ou até mesmo corrosão do aço em estruturas de concreto armado.

Com a utilização da ferramenta de microscopia eletrônica de varredura tem se tornado mais fácil prever e modificar a estrutura de cada amostra, se ela for necessária. Por se tratar de um equipamento qualitativo tem auxiliado diversas pesquisas na obtenção de resultados mais seguros.

O intuito do trabalho foi ressaltar estudos com variados tipos de aditivos e adições na pasta do concreto que resultaram em diferentes resultados quanto a carbonatação.

Foram apresentados três artigos:

No primeiro “Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete” foram inseridos à pasta 3 tipos diferentes de aditivos superplastificantes e as amostras levadas a câmara de carbonatação acelerada por 3, 28, 56 e 100 dias. Todos os resultados encontrados nas amostras foram benéficos quanto a frente de carbonatação, respectivamente PC, AH e NS obtiveram os melhores resultados. Pode-se observar que em cada etapa analisada pelo MEV durante o processo de cura, a morfologia dos compostos foi alterada, beneficiando as amostras quanto a porosidade e permeabilidade, tais mudanças afetaram diretamente no processo de carbonatação.

No segundo estudo apresentado, “Investigations into the function of sticky rice on the microstructures of hydrated lime putties”, foi discutida a função do arroz doce como adição na microestrutura da argamassa de cal hidratada. Foram adicionados 1-3% de arroz doce nas amostras para comparar a microestrutura, evoluções de fases durante o processo de carbonatação e posteriormente, obtendo bons resultados, aplicar o estudo na restauração do pagode de Guoansi, na Província de Zhejiang, na China. Dentre os dois tipos de processos utilizados durante o estudo, foi verificado que o arroz pegajoso pulverizado é moderadamente mais eficiente do que o arroz pegajoso pré-gelatinizado. Contudo, durante o processo de carbonatação natural da argamassa de cal, a morfologia do cristal de carbonato de cálcio foi regulada pela amilopectina do arroz pegajoso, não trazendo maiores benefícios, pois o crescimento dos cristais de CaCO_3 em formas romboédricas foi restringido e o tamanho das partículas foi reduzido, apenas a calcita foi encontrada no processo de carbonatação.

O terceiro estudo, “Effects of Nanosilica Addition on Increased Thermal Stability of Cement-Based Composite”, leva em consideração a substituição de uma pequena quantidade de cimento por nanosílica durante a degradação da pasta de cimento exposta a vários regimes de aquecimento e resfriamento das amostras. Após a conclusão de diversos ensaios os autores ressaltaram que as amostras contendo nanosílica obtiveram uma resistência à compressão 8% maior em temperatura ambiente; mostrou que o hidróxido de cálcio se decompôs rapidamente durante o processo de aquecimento e se reformou muito rápido durante o processo de resfriamento; o CH durante o processo de resfriamento e carbonatação acelerada durante exposição prolongada em temperatura ambiente resultou na perda de resistência mecânica nas amostras que não continham nanosílicas; reduções na resistência à compressão e perda de propriedades mecânicas, após os processos de aquecimento, resfriamento e tratamento térmico

prolongado se deu pela essência do CH; a carbonatação se mostrou um fator importante na causa de danos em amostras levadas a altas temperaturas, principalmente.

O que me faz dizer que já foram obtidos resultados bastante relevantes quanto ao processo de carbonatação, contudo, ainda são necessários muitos estudos para que se possa chegar a um produto que realmente seja capaz de impossibilitar a difusão do CO₂ no concreto e na pasta de cimento, vetando a carbonatação e os prejuízos por ela trazidos.

Entendo que é necessária dedicação e foco nos estudos com base em novos testes para se descobrir e concluir qual o melhor método a ser aplicado para evitar o processo da carbonatação e qual o mais viável. O estudo é de suma importância na vida útil da obra e possibilitará uma garantia na qualidade e durabilidade das construções.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE-GERRERO, A.M.; MMEJÍA-DE-GUTIÉRREZ, R.; MONTÊS-CORREIA, M.. *Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments*. Construction and Building Materials, 121, p. 704–716, jun. 2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6118: *Projeto de estrutura de concreto- Procedimento*. Rio de Janeiro ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas, 2014. 238p.

BAZANT, Z.P.; NAJJAR L.J.. *Drying of concrete as a nonlinear diffusion problem*. Cement and Concrete Research 1, p. 461–473, 1971.

CAMPITELI, V.. *Porosidade do Concreto*. São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil da EPUSP, p. BT-PCC, set. 1987.

CHINCHÓN-PAYÁ, Servando; ANDRADE, Carmen; CHINCHÓN, Servando. *Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein*. Cement and Concrete Research, 82, p. 87–91, jan. 2016.

DEDAVID, B. A.. *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores* [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DONG, B *et al.*. *Characterization of carbonation behavior of fly ash blended cement materials by the electrochemical impedance spectroscopy method*. Cement and Concrete Composites, 65, p. 118 e 127, out. 2016.

GANDÍA-ROMERO, J.M. *et al.*. *Potentiometric thick-film sensors for measuring the pH of concrete*. Cement and Concrete Composites, 68, p. 66 e 76, (fev.2016).

HELENE, P, R; *Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado*. Tese (Professor Livre Docente) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 248, fev. 1993.

KNOLL, M.. *Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper*. Z Tech. Phys. v.16, 467-475, 1935.

KESTEMNBACH H.; BOTA FILHO W. J. *Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura*. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.

LIM,S.; MONDAL, P. *Effects of Nanosilica Addition on Increased Thermal Stability of Cement-Based Composite*. ACI Materials Journal, V. 112, No. 2, March-April 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M..*CONCRETO: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. IBRACON, edi. 2, Editora: Nicole Pagan Hasparyk, 2014.

NAGATANI *et al.*. *Development of a ultra high resolution scanning electrical microscope by means of a field emission source and in-lens system*. Scanning Microscopy Internacional. Chicago, p. 901-909, Vol. 1, Nº 3, abr. 1987.

NEVES, José Luis. *Pesquisa Qualitativa – características, usos e possibilidades*. Caderno de Pesquisa em Administração, São Paulo, v. 1, n. 3, 1966. Disponível em: <http://www.ead.fea.usp.br/cad-pesq/arquivos/C03-art06.pdf>. Acesso em: 19 de jul. de 2018.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J.J.. *Tecnologia do Concreto*. BOOKMAN EDITORA LTDA, Porto Alegre ed. 2, p. 466, 2013.

OLLIVIER, J.P; VICHOT, A. Ed. Tradução: CASCUDO, O; CARASEK, H. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. São Paulo: IBRACON, 2014.

PU, L.; UNLUER, C.. *Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes*. Construction and Building Materials, 120, p. 349–363, maio 2016.

SHI, C. *et al.*. *Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete*. Construction and Building Materials, 108, p. 48–55, jan. 2016.

SHI, Zhenguó *et al.*. *Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars*. Cement and Concrete Research, 88, p. 60–72, (jun.2016).

SINGH, N; SINGH S.P. *Carbonation and electrical resistance of self compacting concrete made with recycled concrete aggregates and metakaolin*. Construction and Building Materials, 121, p. 400–409, jun 2016.

YANG T; MA X; ZHANG B; ZHANG Hui. *Investigations into the function of sticky rice on the microstructures of hydrated lime putties*. Construction and Building Materials, 102, p. 105–11, nov. 2016.

ZHANG, Q. *Mathematical modeling and numerical study of carbonation in porous concrete materials*. Applied Mathematics and Computation, 281, p. 16–27, out. 2016.

ZHU, X *et al.*. *Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete*. Construction and Building Materials, 110, p. 369–380, fev. 2016.