

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

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO EFEITO DO USO DE ADITIVOS
INCORPORADORES DE AR NO AVANÇO DA FRENTE DE
CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA**

Evando de Lacerda

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Julho/2016

EVANDO DE LACERDA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO EFEITO DO USO DE ADITIVOS
INCORPORADORES DE AR NO AVANÇO DA FRENTE DE
CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães
Coorientadora: Prof. Dra. Agda Aline Rocha de Oliveira

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2016

EVANDO DE LACERDA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO EFEITO DO USO DE ADITIVOS
INCORPORADORES DE AR NO AVANÇO DA FRENTE DE
CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães
DEMC - UFMG (Orientador)

Prof^ª. Dr^ª. Agda Aline Rocha de Oliveira
PUC - MG (Coorientadora)

Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto
DEES - UFMG

Prof. Dr. Turibio José da Silva
UFU – Universidade Federal de Uberlândia

Belo Horizonte, 06 Julho de 2016

Eu dedico esse trabalho aos meus pais e a todas as pessoas que passaram pela minha vida, e que contribuíram, direta ou indiretamente, para o meu crescimento e para a formação da pessoa que sou hoje. A vida é uma escola, e por mais tempo que passamos neste mundo, nunca aprenderemos tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre comigo abrindo as portas e me guiando em todas as decisões da minha vida.

Aos meus pais, que não estão mais neste mundo, mas sempre acreditaram e confiaram em mim, sempre dividiram o pouco que tinham e, antes de partir, me deram palavras de apoio sobre a vida.

Aos meus irmãos, que também estão juntos nesta caminhada para alcançar uma vida melhor.

A minha namorada, que teve paciência e soube entender a minha ausência em alguns momentos importantes, para que esse trabalho fosse possível.

Ao meu orientador, professor Dr. Aldo Giuntini de Magalhães e coorientadora, professora Dra. Agda Aline Rocha de Oliveira, pela competência, incentivo e presença durante a execução do trabalho.

Aos professores Dr. Eduardo H. M. Nunes, pela ajuda nos ensaios de μ -CT, e Dr. Wander L. Vasconcelos, por “abrir as portas” de seu laboratório. Sem este apoio, a realização deste trabalho seria impossível.

Às empresas Holcim e MC-Bauchemie, pelas amostras de material e apoio técnico.

A CAPES e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

A todos os professores, funcionários e colegas de classe do Departamento de Materiais e Construção da UFMG, pela amizade, auxílios recebidos e tempo compartilhado.

A todos vocês, ofereço minha eterna gratidão e o mais sincero muito obrigado...

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,
mais evidente fica nossa ignorância”.

John F. Kennedy

“O que sabemos é uma gota
e o que não sabemos é um oceano”.

Isaac Newton

RESUMO

O processo de carbonatação é um dos causadores da redução do potencial hidrogeniônico (pH) em compósitos cimentícios. Em se tratando de estruturas de concreto armado, a perda de alcalinidade pode levar a despassivação das armaduras, dando condições ao início de um processo de corrosão. Neste trabalho, buscou-se verificar os efeitos do aditivo incorporador de ar em corpos de prova (CPs), preparados a partir de três traços distintos de argamassa de matriz cimentícia, na velocidade de avanço da frente de carbonatação e nas alterações na estrutura de vazios do material. Para tal, foi realizado o monitoramento do avanço da frente de carbonatação utilizando-se, como indicador, uma solução de fenolftaleína preparada conforme os padrões da norma europeia EN 14630:2006, paralelamente à medição da variação do pH na superfície do compósito, utilizando-se equipamento específico para este fim. Foram utilizados CPs cilíndricos nas dimensões de (2 x 4) cm e (5 x 10) cm, os quais foram acondicionados em câmara de carbonatação com condições controladas de umidade, temperatura e concentração de CO₂. Para avaliar as alterações na microestrutura de poros da matriz cimentícia do material, um corpo de prova na dimensão (2 x 4) cm, de cada um dos três traços estudados, foi ensaiado aos 0 e 14 dias de carbonatação acelerada, por meio das técnicas de microtomografia de raios X e picnometrias de He e Hg. Comprovou-se que o uso do equipamento para leitura de pH permite um monitoramento eficiente da variação do pH em função do tempo de carbonatação, tornando-se possível detectar a redução de alcalinidade em regiões não assinaladas pelo indicador de fenolftaleína, pelo fato dos valores de pH apresentarem-se acima da faixa de viragem da solução aspergida. A partir da μ -CT foi possível analisar o percentual de poros presentes na matriz do material e a conectividade entre elas, não sendo possível, entretanto, visualizar a densificação do material presente na camada mais externa dos CPs. Os resultados obtidos pelas picnometrias de He e Hg, mostraram relação direta entre o volume de poros obtidos para cada um dos traços estudados e a velocidade de avanço da frente de carbonatação.

Palavra-Chave: carbonatação, compósitos cimentícios, pH, incorporador de ar, porosidade.

ABSTRACT

The carbonation process is one of the causes of hydrogenionic potential (pH) reduction in cementitious composites. In the case of reinforced concrete structures, the loss of alkalinity can lead to depassivation of reinforcement, giving conditions to start a corrosion process. In this work, the effects of the air-entraining additives were evaluated in specimens prepared from three distinct cement matrix mortar mixes, the forward the speed of carbonation and the changes in void structure of the material. For this, the progress of carbonation front was monitored using a phenolphthalein solution, prepared according to the standards of European Standard EN 14630: 2006, at the same time to the measurement of pH variation on the surface of the composite, using specific equipment for this purpose. Cylindrical samples were used in dimensions of (2 x 4) cm and (5 x 10) cm, which were maintained in a carbonation chamber under controlled conditions of humidity, temperature and CO₂ concentration. To assess the changes in pore microstructure of the cement matrix material, a specimen in size of (2 x 4) cm, from each of the three mixes studied, has been tested at 0 and 14 days of accelerated carbonation, using techniques of X-ray microtomography, mercury and helium pycnometry. It has been shown that the use of the pH reading device allows an efficient monitoring of pH variation as a function of carbonation time, making it possible to detect alkalinity reduction in regions not indicated by the phenolphthalein, because the pH values were above the turning range of phenolphthalein solution. From the μ -CT, it was possible to analyze the percentage of pores present in the material matrix and the connectivity between them, but it did not allow showing the densification of material present in the outermost layer of the specimen. The results obtained by mercury and helium pycnometry showed a direct relation between pore volume found for each studied mixes and the forward speed of the carbonation front.

Keyword: *carbonation, cementitious composites, pH, air-entraining, porosity.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Profundidade de carbonatação em função do tempo	11
Figura 2.2 - Redução do pH devido ao fenômeno da carbonatação	12
Figura 2.3 - Diagrama Potencial-pH.....	13
Figura 2.4 - Micrografia do concreto.....	14
Figura 2.5 - Relação entre a perda de água na pasta e a umidade relativa	16
Figura 2.6 - Relação entre a perda de água e a retração do concreto	17
Figura 2.7 - Previsão do aumento da concentração de CO ₂ na atmosfera.....	20
Figura 2.8 - Influência da concentração de CO ₂ e da resistência à compressão sobre a profundidade de carbonatação	22
Figura 2.9 - Relação entre o grau de carbonatação e a umidade relativa do ar	23
Figura 2.10 - Influência da relação a/c sobre a profundidade de carbonatação.....	25
Figura 2.11 - Influência da relação a/c sobre a porosidade	26
Figura 2.12 - Relação entre a espessura carbonatada e o consumo de cimento CEM I	27
Figura 2.13 - Influência da cura sobre a profundidade carbonatada	30
Figura 2.14 - Evolução da carbonatação em função da relação a/c para diferentes condições de cura.....	30
Figura 2.15 - Profundidade da carbonatação para diferentes concentrações de CO ₂ ...	34
Figura 2.16 - Microestrutura avaliada pelo ensaio de MEV realizado aos 7 dias de carbonatação, nas concentrações de (2, 10, 20 e 50) % de CO ₂	35
Figura 2.17 - Taxa de umidade após 1, 3, 7, 14 e 28 dias de carbonatação acelerada .	36
Figura 2.18 - Relação entre a umidade relativa para a profundidade de carbonatação acelerada e a carbonatação natural.....	37
Figura 2.19 - Influência da porcentagem de sílica ativa sobre o pH da pasta de cimento	39
Figura 2.20 - Gradiente do pH ao nível da frente de carbonatação	43
Figura 2.21 - Uso da fenolftaleína para identificar a carbonatação em corpos de prova de compósitos de matriz cimentícia em diferentes idades.....	48
Figura 2.22 - Frente de carbonatação	48

Figura 2.23 - Pontos de carbonatação irregulares	49
Figura 2.24 - pHmetro para medir pH em superfície de matriz cimentícia.....	51
Figura 2.25 - Fita indicador de pH	53
Figura 2.26 - pH do concreto igual a 6, obtido através da norma ASTM F710	54
Figura 2.27 - Lápis indicador de pH.....	54
Figura 2.28 - Valores de pH de soluções produzidas com diferentes tamanhos de amostras	55
Figura 2.29 - Modelo do sistema tomográfico	56
Figura 2.30 - Esquema ilustrativo detalhado da μ -CT.....	57
Figura 2.31 - Avanço da frente de carbonatação para diferentes idades	58
Figura 2.32 - Diferença de densidade para imagens 2D e 3D reconstruídas.....	59
Figura 2.33 - Representação do picnômetro a gás.....	63
Figura 2.34 - Micrografia do ar incorporado ao concreto	66
Figura 2.35 - Bolha de ar envolta por moléculas de tensoativos.....	67
Figura 2.36 - Durabilidade e resistência em relação ao ar incorporado	67
Figura 3.1 - Moldes para os CPs de (2 x 4) cm e (5 x 10) cm.....	76
Figura 3.2 - Mesa vibratória utilizada no adensamento dos CPs (5 x 10) cm.....	77
Figura 3.3 - Mesa vibratória utilizada no adensamento dos CPs (2 x 4) cm.....	79
Figura 3.4 - Câmara de carbonatação acelerada	83
Figura 3.5 - Medidor de pH impermeável da ExStik modelo PH150-C	85
Figura 3.6 - Medição do topo e base do pH dos CPs (2 x 4) cm e (5 x 10) cm.....	85
Figura 3.7 - Ilustração esquemática dos pontos de medição da profundidade da frente de carbonatação.....	86
Figura 3.8 - Interface do <i>ImageJ</i>	87
Figura 3.9 - Equipamentos para microtomografia de raios X: I – Microtomógrafo SkyScan 1172; II e III - Computadores de controle e aquisição de dados	89
Figura 3.10 - Delimitação das regiões de interesse	90
Figura 3.11 - Estufa de secagem e balança analítica	91
Figura 3.12 - Picnômetro de Hélio ULTRAPYC 1200e	92
Figura 3.13 - Balança analítica e frasco para picnometria de mercúrio	93

Figura 3.14 - Moínho de ágata e balança digital com sistema de secagem de amostras	93
Figura 4.1 - Resistência à compressão dos traços escolhidos aos 3, 7, 28 e 56 dias	96
Figura 4.2 - pH médio inicial dos CPs (5 x 10) cm após 24 horas de cura	98
Figura 4.3 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm após 28 dias de cura	99
Figura 4.4 - pH médio inicial dos CPs (2 x 4) cm após 24 horas de cura	100
Figura 4.5 - pH médio dos CPs (2 x 4) cm após 28 dias de cura	101
Figura 4.6 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados com traço PAD	103
Figura 4.7 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados com traço IAR	104
Figura 4.8 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados com traço FAC	105
Figura 4.9 - Resumo do pH médio dos CPs (5 x 10) cm carbonatados.....	106
Figura 4.10 - Resumo do pH médio dos CPs (2 x 4) cm carbonatados.....	107
Figura 4.11 - Frente de carbonatação nos CPs (5 x 10) cm por indicador de fenolftaleína e software <i>ImageJ</i>	108
Figura 4.12 - Carbonatação dos CPs (5 x 10) cm pela fenolftaleína e o software <i>ImageJ</i>	109
Figura 4.13 - Frente de carbonatação nos CPs (2 x 4) cm por indicador de fenolftaleína e software <i>ImageJ</i>	110
Figura 4.14 - Carbonatação dos CPs (2 x 4) cm pela fenolftaleína e o software <i>ImageJ</i>	111
Figura 4.15 - Porosidades obtidas para os traços com 14 dias de carbonatação	114
Figura 4.16 - Imagens da μ -CT das seções PAD, IAR e FAC para 0 e 14 dias de carbonatação – Seção 500.....	117
Figura 4.17 - Imagens da μ -CT das seções PAD, IAR e FAC para 0 e 14 dias de carbonatação – Seção 1500.....	118
Figura 4.18 - Corte da imagem microtomográfica das seções PAD, IAR e FAC para 14 dias de carbonatação	119

Figura 4.19 - Imagens de μ -CT em escala de cinza e binarizadas para 14 dias de carbonatação	120
Figura A.1 - CPs (5 x 10) cm analisados aos 0 dia de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	136
Figura A.2 - CPs (5 x 10) cm analisados aos 7 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	136
Figura A.3 - CPs (5 x 10) cm analisados aos 14 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	137
Figura A.4 - CPs (5 x 10) cm analisados aos 21 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	137
Figura A.5 - CPs (5 x 10) cm analisados aos 28 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	138
Figura A.6 - CPs (5 x 10) cm analisados aos 56 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	138
Figura A.7 - CPs (2 x 4) cm analisados aos 7 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	139
Figura A.8 - CPs (2 x 4) cm analisados aos 14 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	139
Figura A.9 - CPs (2 x 4) cm analisados aos 21 dias de carbonatação por fenolftaleína e <i>ImageJ</i>	140
Quadro 2.1 - Teor de CO ₂ em diferentes ambientes	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Profundidade da carbonatação versus resistência após um período de 50 anos	24
Tabela 2.2 - Profundidade da carbonatação e resistência em locais protegidos após um período de 30 anos	24
Tabela 2.3 - Classes de agressividade ao concreto de acordo com o meio ambiente...	31
Tabela 2.4 - Agressividade ambiental e cobrimento nominal	32
Tabela 2.5 - Relação entre classe de agressividade e qualidade do concreto armado e protendido	32
Tabela 2.6 - pH e solubilidade do CO ₂	40
Tabela 2.7 - Classificação do tipo e tamanho dos poros	61
Tabela 2.8 - Classificação do concreto em função da porosidade.....	61
Tabela 3.1 - Propriedades físicas do cimento CP V – ARI utilizado	70
Tabela 3.2 - Composição química do cimento CP V – ARI utilizado.....	70
Tabela 3.3 - Frações granulométricas da areia utilizada	71
Tabela 3.4 - Propriedades físicas e químicas do aditivo utilizado.....	71
Tabela 3.5 - Esquema dos ensaios de resistência à compressão axial.....	73
Tabela 3.6 - Esquema dos ensaios de carbonatação pela variação do pH, para os CPs (5 x 10) cm.....	74
Tabela 3.7 - Esquema dos ensaios de carbonatação pela variação do pH, para os CPs (2 x 4) cm.....	74
Tabela 3.8 - Esquema dos ensaios de μ -CT e picnometrias de He e Hg, para os CPs (2 x 4) cm.....	74
Tabela 3.9 - Quantidade de materiais para o traço padrão (PAD).....	75
Tabela 3.10 - Quantidade de materiais para o traço com aditivo (IAR).....	75
Tabela 3.11 - Quantidade de materiais para o traço com maior fator a/c (FAC)	75
Tabela 3.12 - Idade e tolerância de atraso para rompimento.....	81
Tabela 4.1 - Resumo da média das resistências dos traços escolhidos	96
Tabela 4.2 - pH médio inicial dos CPs (5 x 10) cm após 24 horas de cura.....	97
Tabela 4.3 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm após 28 dias de cura	98

Tabela 4.4 - pH médio inicial dos CPs (2 x 4) cm após 24 horas de cura.....	100
Tabela 4.5 - pH médio inicial dos CPs (2 x 4) cm após 28 dias de cura.....	101
Tabela 4.6 - pH médio dos CPs carbonatados moldados com o traço PAD.....	102
Tabela 4.7 - pH médio dos CPs carbonatados moldados com o traço IAR.....	103
Tabela 4.8 - pH médio dos CPs carbonatados moldados com o traço FAC.....	104
Tabela 4.9 - Resumo do pH médio dos CPs (5 x 10) cm carbonatados	106
Tabela 4.10 - Resumo do pH médio dos CPs (2 x 4) cm carbonatados	107
Tabela 4.11 - Profundidade da carbonatação dos CPs (5 x 10) cm medida após aplicação da fenolftaleína	109
Tabela 4.12 - Profundidade da carbonatação dos CPs (2 x 4) cm medida após aplicação da fenolftaleína	110
Tabela 4.13 - Densidade real e volumétrica dos CPs (2 x 4) cm aos 14 dias de carbonatação	112
Tabela 4.14 - Porosidade dos CPs (2 x 4) cm aos 14 dias de carbonatação	113
Tabela 4.15 - Porosidade aberta dos CPs (2 x 4) cm por picnometria de Hélio para 0 e 14 dias de carbonatação	114
Tabela 4.16 - Porosidade total dos CPs (2 x 4) cm por μ -CT para 0 e 14 dias de carbonatação	115
Tabela 4.17 - Parâmetros microestruturais por μ -CT para 0 dia de carbonatação	116
Tabela 4.18 - Parâmetros microestruturais por μ -CT para 14 dias de carbonatação....	116
Tabela A.1 - Resumo da média das resistências para determinar o traço	135

LISTA DE UNIDADES

%	porcentagem
μm	micrometro
Å	Angström
°C	grau Celsius
cm	centímetro
cm^2	centímetro quadrado
cm^2/g	centímetro quadrado por grama
cm^3	centímetro cúbico
cm^3/mol	centímetro cúbico por mol
g	grama
g/cm^3	grama por centímetro cúbico
g/l	grama por litro
$\text{g}/\text{m}^2\text{s}$	grama por metro ao quadrado vezes segundos
g/m^3	grama por metro cúbico
K	Kelvin
kg	quilograma
kg/cm^3	quilograma por centímetro cúbico
kg/m^3	quilograma por metro cúbico
kN	quilonewton
kp/cm^2	quilopond por centímetro quadrado
kV	quilovolt
lbf	pound force
m	metro

m ²	metro ao quadrado
m ³	metro cúbico
m ² /s	metro ao quadrado por segundos
mA	miliampère
MeV	mega elétron-volt
mm	milímetro
Mp	megapixel
mol	mol
MPa	megapascal
MΩ.cm	megaohm por centímetro
nm	nanômetro
Pa	Pascal
psig	pounds per square inch
ppm	parte por milhão
s	segundos
W	Watt

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABESC	Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Concretagem
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACIC	American Concrete Institute Committee
ADT	Análise Térmica Diferencial
ALCONPAT	Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de La Construcción
ARI	Alta Resistência Inicial
ASTM	American Society for Testing and Materials
2D	Duas Dimensões
3D	Três Dimensões
BS EN	British Standard European Norm
CCD	Charge Coupled Devices
CEB	Comité Euro-International du Béton
CEN	Comité Europeen de Normalisation
CPs	Corpos de Prova
ddp	Diferença de Potencial
DRX	Difração de Raios X
EN	European Standards
FAC	Traço com Fator Água Cimento
FD	Fractal Dimension
FTIR	Espectroscopia por Infravermelho
GE	General Electric
IAR	Traço com Incorporador de Ar

IBRACON	Instituto Brasileiro do Concreto
ICRI	International Concrete Repair Institute
IF	Índice de Fragmentação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NBR	Norma Brasileira
NIH	National Institutes of Health
NIMH	National Institute of Mental Health
NM	Norma Mercosul
PAD	Traço Padrão
PF	Perda ao Fogo
pH	Potencial Hidrogeniônico
RI	Resíduo Insolúvel
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et des Recherches sur les Matériau et les Constructions
RSB	Research Services Branch
TGA	Termogravimetria
μ-CT	Microtomografia de Raios X
UR	Umidade Relativa
WBCSD	World Business Council for Sustainable Development

LISTA DE SÍMBOLOS

\pm	mais ou menos
a/c	relação água/cimento
Al	alumínio
Al_2O_3	óxido de alumínio
C_3A	aluminato tricálcico
C_4AF	ferroaluminato tetracálcico
Ca	cálcio
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	bicarbonato de cálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	hidróxido de cálcio
CaCO_3	carbonato de cálcio
CaO	óxido de cálcio
CaSO_4	sulfato de cálcio
CO_2	dióxido de carbono
C30	classe de resistência de 30 MPa
C40	classe de resistência de 40 MPa
CP V ARI	cimento Portland de alta resistência inicial
C-S-H	silicato de cálcio hidratado
Cu	cobre
Fe_2O_3	hematita
Fe_3O_4	magnetita
H^+	íons hidrogênio
H_2S	gás sulfídrico
h/d	relação altura/diâmetro

Fe_2O_3	óxido de ferro
H_2CO_3	ácido carbônico
H_2O	água
He	hélio
Hg	mercúrio
K^+	íons potássio
K_2O	óxido de potássio
KOH	hidróxido de potássio
ln	logaritmo natural
Log	logaritmo
MgO	óxido de magnésio
m	massa
Na^+	íons sódio
n	número
Na_2O	óxido de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
OH^-	íons hidroxila
ρ	densidade
p	página
P	pressão absoluta
R	constante dos gases ideais
SiO_2	dióxido de silício
SO_2	dióxido de enxofre
μ	micro
v	volume

#	número de abertura da peneira
λ	lambda
x	profundidade da carbonatação
>	maior que

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE UNIDADES	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Importância e justificativa	1
1.2 Objetivo geral	3
1.3 Objetivos específicos.....	4
1.4 Estrutura do trabalho	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Introdução sobre o fenômeno da carbonatação	6
2.1.1 Reações químicas	7
2.1.2 Difusão do CO ₂ nos compósitos de matriz cimentícia.....	8
2.1.3 Efeitos da carbonatação nos compósitos cimentícios.....	12
a) Redução do pH	12
b) Modificação da estrutura de poros	14
c) Liberação de cloretos.....	15
d) Retração por carbonatação	15
2.1.4 Fatores que influenciam na carbonatação.....	19
a) Concentração de gás carbônico (CO ₂) na atmosfera	19
b) Teor de umidade do ambiente	22
c) Relação água/cimento.....	25
d) Consumo e tipo de cimento.....	26
e) Lançamento e adensamento.....	28
f) Cura.....	29
g) Espessura de cobrimento	31
2.1.5 Carbonatação acelerada e carbonatação natural	33
2.1.6 Variação do pH em compósitos de matriz cimentícia	38
2.1.7 Medição da profundidade da carbonatação	41

2.1.7.1	Recomendações normativas	44
a)	RILEM CPC -18 (1988)	44
b)	NORDTEST METHOD: NT Build 357 (1989).....	45
c)	Portuguese Standard LNEC E391 (1993)	46
d)	French Test Method AFPC-AFREM (1997).....	46
e)	EN 13295 (2004)	46
f)	EN 14630 (2006).....	47
g)	ISO 1920-12 (2015)	49
2.1.7.2	Outras técnicas de medição do pH	50
a)	Sonda Indicadora de pH (pHmetro)	51
b)	Fita Indicadora de pH.....	53
c)	Lápis Indicador de pH	54
2.2	Microtomografia de raios X (μ -CT)	56
2.3	Picnometrias	60
2.3.1	Picnometria de Hélio	62
2.3.2	Picnometria de Mercúrio	64
2.4	Incorporação de ar	65
2.4.1	Aditivo.....	65
2.4.2	Aditivo Incorporador de Ar - IAR.....	65
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	Materiais utilizados	69
3.1.1	Cimento CP V - ARI	69
3.1.2	Areia	71
3.1.3	Aditivo	71
3.1.4	Água	72
3.2	Plano experimental	72
3.2.1	Dosagem da argamassa.....	75
3.2.2	Moldagem e cura dos corpos de prova	76
3.3	Métodos de ensaio	81
3.3.1	Resistência à compressão	81
3.3.2	Carbonatação	82
a)	Preparo das amostras	83
b)	Medição do pH com sonda.....	84
c)	Medição do pH com indicador de fenolftaleína	86

d) Medição da profundidade de carbonatação com o auxílio do software ImageJ	87
3.3.3 Avaliação da estrutura de poros pela μ -CT e picnometrias de He e Hg.....	88
a) Microtomografia de raios X (μ -CT).....	88
b) Picnometrias de Hélio e Mercúrio.....	90
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	95
4.1 Resistência à compressão	95
4.2 Carbonatação e pH.....	97
4.2.1 Medidas do pH com sonda	97
4.2.2 Medida da frente de carbonatação	108
4.3 Caracterização microestrutural dos CPs	112
4.3.1 Densidade das amostras por picnometrias de He e Hg.....	112
4.3.2 Porosidade das amostras por picnometrias e μ -CT	113
4.3.3 Parâmetros morfológicos por microtomografia de raios X	116
4.3.4 Análise das imagens	117
5. CONCLUSÕES.....	121
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
7. APÊNDICE	135

1

INTRODUÇÃO

1.1 Importância e justificativa

Um dos grandes desafios da engenharia é o de garantir a durabilidade das estruturas de concreto armado. As ações físico-químicas que o meio ambiente exerce sobre as estruturas podem, no entanto, comprometer o desempenho estrutural esperado durante a vida útil de projeto.

Os compósitos cimentícios produzidos a partir da hidratação do cimento Portland, são materiais que apresentam uma alta alcalinidade inicial, em decorrência do alto potencial hidrogeniônico (pH) da solução presente nos poros da pasta de cimento. Nestas condições, o aço fica recoberto por uma camada passivadora, formada em sua superfície, que lhe garante uma proteção natural contra a corrosão. Tal proteção, entretanto, fica comprometida pela presença na atmosfera, de concentrações cada vez maiores de gases de efeito ácido, capazes de dar início a um processo de deterioração estrutural a partir da carbonatação da matriz cimentícia.

A carbonatação pode ser descrita, de forma simplificada, como sendo o efeito causado pela transformação de íons alcalinos, como os cátions de sódio, potássio e, sobretudo, de cálcio em sais de carbonatos desses elementos, pela ação ácida de gases atmosféricos, trazendo como principal consequência a redução do pH do compósito cimentício (NEVILLE, 2012; HELENE, 1993; BOUNY *et al.*, 2014).

O dióxido de carbono (CO_2) presente no ar, principal responsável pela carbonatação, ao penetrar por difusão no interior do concreto por meio de sua rede de vazios interconectados, dilui-se na umidade presente na mistura, formando o ácido carbônico (H_2CO_3). Este, por sua

vez, ao reagir com os componentes hidratados presentes na pasta cimentícia, notadamente o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), resulta em carbonato de cálcio (CaCO_3), reduzindo a alcalinidade da solução intersticial dos poros e capilares do material (HEWLETT, 1998). Nos casos das estruturas armadas, a perda de alcalinidade pode levar a despassivação das armaduras, facilitando o início de um processo de corrosão (KROPP, 1995; BOUNY *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2014). Por esse motivo, a profundidade de carbonatação deve ser monitorada para se saber se há uma espessura suficiente de concreto não carbonatado para proteger a armadura e, conseqüentemente, garantir a vida útil da estrutura.

O uso de aditivos químicos nos compósitos de matriz cimentícia vêm aumentando ao longo das últimas décadas, a fim de obter modificações nas mais diversas propriedades das misturas, tanto no estado fresco, quanto em seu estado endurecido. O presente trabalho buscou verificar os efeitos produzidos por um aditivo incorporador de ar em corpos de prova (CPs) preparados com argamassas de matriz cimentícia, a fim de observar o efeito produzido na velocidade de avanço da frente de carbonatação, além de avaliar as alterações na estrutura de vazios do material.

Considerando que a penetração de agentes agressivos como o CO_2 é controlada pela estrutura e umidade dos poros, uma questão relevante a ser analisada é se o aditivo incorporador de ar induzirá a formação de vazios com baixa conectividade produzindo uma barreira contra o avanço do ácido carbônico, reduzindo a velocidade da carbonatação, ou se criará uma rede de poros interconectada, produzindo um efeito totalmente contrário ao anterior. O tema proposto se torna relevante, uma vez que poucas informações foram encontradas na literatura sobre o efeito do uso de aditivos incorporadores de ar (IAR) no avanço da frente de carbonatação.

Existem vários métodos de ensaio para monitorar a frente de carbonatação, dentre os quais pode-se citar a difração de raios X (DRX), a análise térmica diferencial (ATD), a termogravimetria (TGA), a espectroscopia por infravermelho (FTIR), a microtomografia de raios X (μ -CT), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os indicadores do pH, destacando-se o emprego de uma solução à base de fenolftaleína aspergida na superfície dos compósitos de matriz cimentícia. Esta última é a técnica mais conhecida e empregada para se estimar a profundidade da frente de carbonatação no material, sendo recomendada por diversas normas técnicas de vários países, por ser um método simples e de baixo custo. Este ensaio, porém, apresenta algumas limitações, uma vez que a faixa de viragem desta solução só

ocorre quando o pH atinge valores entre 8,0 e 10,0 (Yu *et al.*, 2010; McPolin *et al.*, 2009). Em vista disso, a solução de fenolftaleína demonstra limitações no monitoramento da profundidade da carbonatação, não sendo capaz de detectar o início da faixa de perda de alcalinidade que pode levar a despassivação das armaduras, a qual pode ocorrer a partir de valores de pH menores que 11,8 (NEVILLE, 2012; FIGUEIREDO e MEIRA, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2014).

Com o intuito de melhorar o monitoramento do avanço da frente de carbonatação, este estudo utilizou, como técnica complementar, um aparelho específico para medição do pH em superfícies de compósitos cimentícios, associado à utilização do indicador de fenolftaleína. O uso deste equipamento permitiu detectar a redução do pH em regiões onde os valores obtidos apresentaram-se acima da faixa de viragem da solução de fenolftaleína.

Paralelamente, foram realizados ensaios de microtomografia de raios X (μ -CT) e picnometrias de He e Hg na tentativa de se caracterizar a estrutura de poros do material. O interesse em usar a μ -CT se baseia no fato de esta ser uma técnica não destrutiva, que não demanda preparação especial da amostra, o que viabiliza o seu uso posterior para outras análises. Ademais, a análise de imagens possibilita relacionar a microestrutura com suas propriedades físicas e mecânicas (BERNARDES, 2013).

É importante salientar que, ambos os métodos não são capazes de indicar a razão pela qual ocorreu a perda da alcalinidade, seja esta por carbonatação ou por outras causas, como exposição a ácidos, por exemplo. Assim, nos casos de investigação onde o fator causador da redução do pH não é conhecido, são necessárias outras análises laboratoriais (CEN, 2006).

1.2 Objetivo geral

Esta pesquisa pretende realizar uma investigação sobre os efeitos do uso de aditivo incorporador de ar (IAR) no avanço da carbonatação em compósitos de matriz cimentícia.

O compósito em questão é uma argamassa de matriz cimentícia, produzida de acordo com os parâmetros especificados na NBR 7215 (ABNT, 1996), utilizando o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI).

1.3 Objetivos específicos

Este estudo tem como objetivos específicos:

- a) determinar três traços distintos para se realizar o monitoramento do avanço da frente de carbonatação e a avaliação da variação microestrutural dos compósitos. A partir de um traço de referência (PAD), buscou-se um segundo traço, onde foi utilizado um aditivo incorporador de ar (IAR), que se aproximasse da classe de resistência C30. Em seguida, aumentou-se o fator água/cimento do traço de referência até se obter um novo traço também próximo da classe C30 (FAC).
- b) monitorar o avanço da frente de carbonatação nos três traços estudados, submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada, e comparar e analisar os distintos efeitos observados.
- c) verificar os aspectos relacionados ao monitoramento da carbonatação dos corpos de prova, utilizando-se a solução de fenolftaleína e aparelho específico para medição do potencial hidrogeniônico (pH) em superfícies de compósitos cimentícios.
- d) caracterizar a estrutura de poros dos três traços estudados, utilizando para tal a microtomografia de raios X (μ -CT) e as técnicas de picnometria de He e Hg.

1.4 Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado em seis capítulos, sendo seguido por um apêndice.

No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica, na qual se procura fornecer uma visão geral dos tópicos de maior relevância deste estudo. Primeiramente, são apresentados os conceitos básicos relacionados ao processo que origina a carbonatação, com especial enfoque às reações químicas e a difusão do CO_2 na matriz cimentícia, além dos efeitos e fatores que influenciam na velocidade da carbonatação. Em um segundo momento, são abordadas questões referentes à carbonatação acelerada, monitoramento e métodos de verificação do avanço da frente de

carbonatação e variação do pH em compósitos de matriz cimentícia, com e sem aditivo incorporador de ar.

No capítulo 3, são descritos os materiais e os métodos utilizados. Esta parte explicita os procedimentos utilizados no plano experimental, desde a moldagem e o número de corpos de prova a serem confeccionados, os instrumentos de pesquisa, a preparação das amostras para os ensaios e as técnicas empregadas em sua realização.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos para cada ensaio executado e a análise dos mesmos. Estes resultados foram apresentados na forma de texto, tabelas e gráficos de modo a possibilitar uma análise comparativa entre a resistência mecânica, a carbonatação e a variação da estrutura de poros dos CPs com dimensão de (5 x 10) cm e (2 x 4) cm, confeccionados com e sem aditivo incorporador de ar (IAR).

O capítulo 5 apresenta as conclusões e as considerações finais, geradas a partir das análises dos resultados obtidos nas discussões propostas.

No capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste estudo, sendo seguido por um apêndice que compõe este trabalho.

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

2

REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo dedica-se à compreensão dos principais aspectos relacionados à carbonatação de compósitos de matriz de cimento Portland, e suas implicações na estrutura e alcalinidade do material. Faz-se uma abordagem geral sobre as diversas técnicas de investigação utilizadas para se acompanhar o avanço da frente de carbonatação, além de ressaltar algumas recomendações normativas vigentes. Por fim, uma abordagem introdutória sobre os aditivos incorporadores de ar é feita mostrando os efeitos mais relevantes produzidos sobre o material.

2.1 Introdução sobre o fenômeno da carbonatação

A carbonatação pode ser definida, de forma sucinta, como um processo físico-químico que progride lentamente de fora para dentro das estruturas de concreto, devido à ação ácida de gases presentes no meio ambiente, que reagem com os elementos alcalinos presentes na solução intersticial do concreto (NACE, 2008). De acordo com Houst e Wittmann (2002) e McPolin *et al.* (2007), a carbonatação é definida como uma reação de neutralização da água saturada de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e demais compostos alcalinos hidratados presentes nos poros da matriz do concreto, devido a ação predominante do ácido carbônico (H_2CO_3) que, em ciclos de molhagem e secagem, precipita o carbonato de cálcio (CaCO_3).

A carbonatação inicia-se na superfície e avança para o interior da estrutura formando a frente de carbonatação, definida por duas camadas de pH distintas (uma mais externa com o pH inferior a 9 e outra mais interna de maior alcalinidade). Segundo Ribeiro *et al.* (2014) e Schroder e Smolczyk (1969) *apud* Kulakowski (2002), o gás sulfídrico (H_2S), o dióxido de enxofre (SO_2) e o gás carbônico (CO_2), são os principais gases de ação ácida presentes no meio ambiente responsáveis pela carbonatação e redução do pH da solução intersticial nos

poros do concreto. Ademais, o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), assim como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) são os principais elementos alcalinos no concreto passíveis à carbonatação.

2.1.1 Reações químicas

Na presença de umidade, o CO₂ e os outros gases de ação ácida presentes no interior do concreto reagem com os produtos alcalinos liberados das reações de hidratação do cimento, principalmente com o Ca(OH)₂, que se encontra em maior quantidade nos poros, formando o carbonato de cálcio (CaCO₃) (HELENE, 1993; BOUNY *et al.*, 2014). O gás carbônico e o hidróxido de cálcio são os principais componentes na reação de carbonatação, apresentada de forma simplificada na Equação 2.1. Nessa etapa, a água liberada pela carbonatação da portlandita auxilia na hidratação de grãos de cimento, até então não hidratados, e participa dos mecanismos de transporte hídrico no interior do material (NEVILLE, 2012; BOUNY *et al.*, 2014).



Para que a carbonatação ocorra, é necessário que o CO₂ esteja na forma de ácido carbônico, possibilitando, dessa forma, a reação com os álcalis do concreto (FIGUEIREDO e MEIRA, 2013; GREEN *et al.*, 2007). Estudos mostram que o CO₂ penetra no concreto por difusão onde é dissolvido na umidade dos poros, formando o ácido carbônico (H₂CO₃), conforme mostrado na Equação 2.2.



A dissociação do ácido carbônico forma íons hidrogênio e íons carbonato como mostra a Equação 2.3.



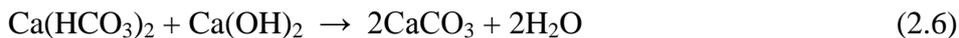
Segundo Eglinton (2008), a expressão carbonato refere-se a sais ou minerais que contém íons, formados pelo ácido carbônico. Nesse caso, sucessivas reações formam o carbonato de cálcio (pouco solúvel) e água, como mostra a Equação 2.4.



Ainda, segundo Eglinton, (2008) e Ribeiro *et al.*, (2014), na presença de água e excesso de CO_2 , também é formado o bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) que é muito solúvel e tem um comportamento ácido, reduzindo o pH a valores quase neutros, conforme mostra a Equação 2.5.



Desse modo, o bicarbonato de cálcio (muito solúvel), reage novamente com o hidróxido de cálcio formando mais carbonato de cálcio como mostra na Equação 2.6. Este ciclo se mantém enquanto houver CO_2 livre para reagir, até que a reação do bicarbonato de cálcio se estabilize.



2.1.2 Difusão do CO_2 nos compósitos de matriz cimentícia

De acordo com Houst e Wittmann (2002), para que a carbonatação ocorra, ela depende de mecanismos de transporte dos agentes agressivos para o interior dos compósitos cimentícios. Segundo Kropp e Hilsdorf (1995), o ingresso de agentes deletérios no concreto e argamassas ocorre através dos poros presentes na pasta de cimento ou de micro-fissuras, e, na maioria dos casos, é causado por mais de um mecanismo de transporte agindo simultaneamente. Segundo Rostam (2007), as fissuras tem importância considerável no transporte de substâncias deletérias para dentro de concreto e argamassas, influenciando carbonatações mais profundas em pontos específicos. Elas podem ocorrer devido a carregamentos em seções, retração do compósito cimentício (perda de água, fluência e retração térmica) e forças expansivas (reação álcali-agregado). Todavia, estudos empíricos evidenciam que fissuras estreitas com menos que 0,3 mm de superfície se fecham pela deposição do CaCO_3 .

A penetração do CO_2 é regulada pela absorção capilar e a difusão, por meio da conectividade dos poros e fissuras. De acordo com Neville (2012), a absorção capilar é um fenômeno que ocorre em estruturas porosas e consiste na ação de forças de atração dos capilares da estrutura sobre os líquidos que estão em contato com sua superfície. A água é absorvida devido à tensão superficial nas paredes dos poros, levando consigo agentes deletérios como o CO_2 .

De acordo com Kropp e Hilsdorf (1995) e Houst e Wittmann (2002), associada à absorção capilar, na difusão, as moléculas de CO₂ adsorvidas pela umidade são transportadas ao longo das paredes dos poros por movimentos aleatórios, num fluxo a partir de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração de CO₂. O fluxo de transferência de massa (F) através de uma unidade de área de seção do concreto (A) é expressa em função da quantidade de massa de CO₂ transportado (dm) e do tempo (dt), como mostra na Equação 2.7.

$$F = dm/dt \cdot 1/A \quad (2.7)$$

Onde:

F = fluxo (g/m²s);

m = massa da substância (g);

t = tempo (s);

A = área (m²).

Logo, quanto maior a diferença de concentração de CO₂ entre dois meios, maior será a velocidade de avanço da frente de carbonatação. Se o fluxo de difusão não variar com o tempo, a Equação 2.7 do fluxo de transferência é similar a primeira lei de Fick, no que se refere ao gradiente de concentração dc/dx e o coeficiente de difusão D, conforme mostra a Equação 2.8. A primeira lei de Fick é uma lei quantitativa na forma de equação diferencial, que descreve a difusão do CO₂ em um meio que não está em equilíbrio (SIMAS, 2007). O sinal negativo do coeficiente de difusão (-D) indica que a direção de difusão é contrária ao gradiente de concentração (dc/dx).

$$F = - D \cdot dc/dx \quad (2.8)$$

Onde:

F = fluxo de CO₂ (g/m²s);

D = coeficiente de difusão (m²/s);

dc = concentração molar (g/m³);

dx = distancia (m).

Se o fluxo de difusão variar ao longo do tempo, como é o caso da carbonatação, recorre-se à segunda lei de Fick, conforme mostra a Equação 2.9. A teoria da difusão consiste em

princípios e modelos matemáticos desenvolvidos por *Adolph Eugen Fick* em 1855, a partir da equação da transferência de calor introduzida por *Jean Baptiste Joseph Fourier* em 1822 (KROPP e HILSDORF, 1995).

$$\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial x^2 \quad (2.9)$$

Onde:

c = concentração molar (g/m^3);

t = tempo (s);

D = coeficiente de difusão (m^2/s);

x = distância (m).

Segundo Kropp e Hilsdorf (1995), a lei de difusão de Fick é aplicada para descrever a profundidade de carbonatação como função do tempo. Com base na segunda lei de Fick, muitos modelos complexos com múltiplas variáveis foram desenvolvidos de forma empírica com a finalidade de determinar a profundidade de carbonatação, onde a maioria sugere que esse valor é proporcional a raiz enésima do tempo, conforme mostra a Equação 2.10 (SIMAS, 2007). Smolczyk (1969) definiu que o avanço da frente de carbonatação, sob condições higrométricas estáveis, a profundidade x é uma taxa proporcional à raiz quadrada do tempo t , conforme mostra a Equação 2.11. Ribeiro *et al.* (2014) indicam que a maioria dos estudos assume o valor de 0,5 para “ n ” ao calcular a constante K , de modo a estimar a velocidade de carbonatação nas estruturas, conforme proposto por Smolczyk (1961).

$$x = K \cdot t^n \quad (2.10)$$

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

onde:

$$0 < n < 1$$

x = é a profundidade de carbonatação (em mm);

K = é constante (em $\text{ano}^{0,5}/\text{mm}$);

t = é o tempo de exposição (em anos).

A representação gráfica da Equação 2.11 pode ser vista na Figura 2.1.

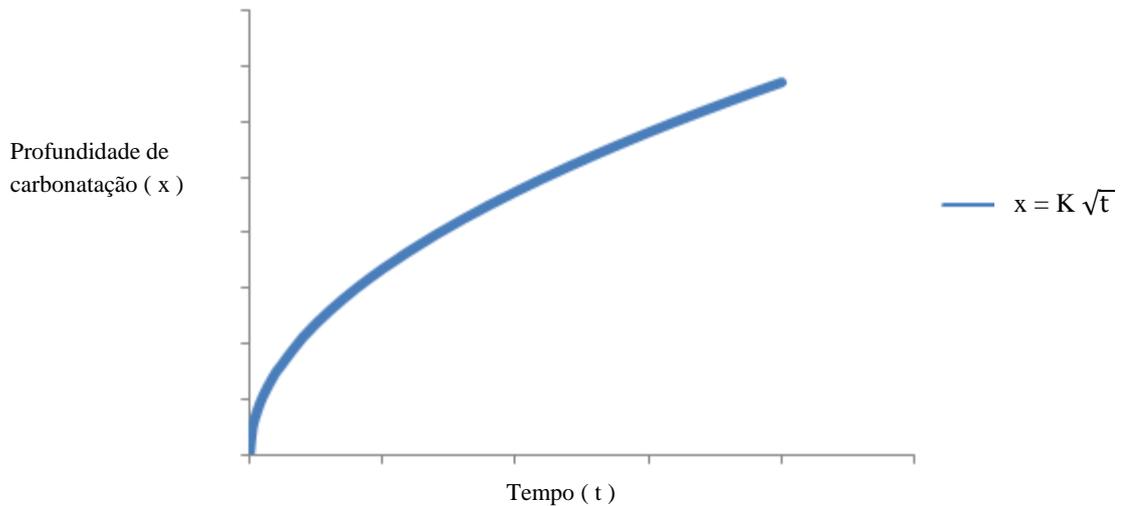


Figura 2.1 - Profundidade de carbonatação em função do tempo
 Fonte: SIMAS, 2007, p.24.

A obtenção da constante K torna possível a estimativa do tempo de vida útil de projeto que, por sua vez, está relacionado com o tempo necessário para que a frente de carbonatação atinja a armadura (NEPOMUCENO, 2005). De acordo com Kropp e Hilsdorf (1995), a constante K é derivada da lei de Fick e depende das características do concreto, do coeficiente de difusão do CO₂ e da concentração do CO₂ no exterior e no interior do material. O coeficiente de difusão do CO₂ depende da região onde a estrutura foi construída, devido às distintas características climáticas que influenciam na umidade e estrutura dos poros. Segundo Neville (2012), por meio da difusão do CO₂, o avanço da carbonatação acontece a uma taxa decrescente progressivamente da superfície para o interior do concreto, pois depende do teor de umidade dos poros, que também varia com a distância da profundidade em relação à superfície. De acordo com Helene (1993), a carbonatação ocorre com grande velocidade no início, progredindo mais lentamente para uma profundidade máxima.

Segundo Figueiredo (2005), os modelos propostos consideram fatores variáveis como consumo de cimento, umidade relativa do ar e relação água/cimento para representar a velocidade do processo de carbonatação. Estudos realizados mostram que em concretos com a relação água/cimento igual a 0,60, a profundidade de carbonatação de 15 mm pode ser alcançada em 15 anos, e para concretos com a relação água/cimento igual a 0,45, a mesma profundidade é atingida em 100 anos (NEVILLE, 2012).

2.1.3 Efeitos da carbonatação nos compósitos cimentícios

a) Redução do pH

De acordo com Bouny *et al.* (2014), Ribeiro *et al.* (2014) e Mehta e Monteiro (2006), como principal efeito da carbonatação, há a redução da alcalinidade na solução dos poros, devido à dissolução dos compostos cimentícios. O pH do concreto, que originalmente se encontrava com valores superiores a 12,5, é reduzido para valores inferiores a 9 após as reações de neutralização, como mostra a Figura 2.2. Segundo Neville (2012), quando todo Ca(OH)_2 é carbonatado, o valor do pH da solução presente nos poros da pasta de cimento Portland endurecido é reduzido para 8,3. De acordo com ASTM F710 (2011), com o tempo, a carbonatação na superfície do material cimentício pode chegar a valores do pH por volta de 8,5.

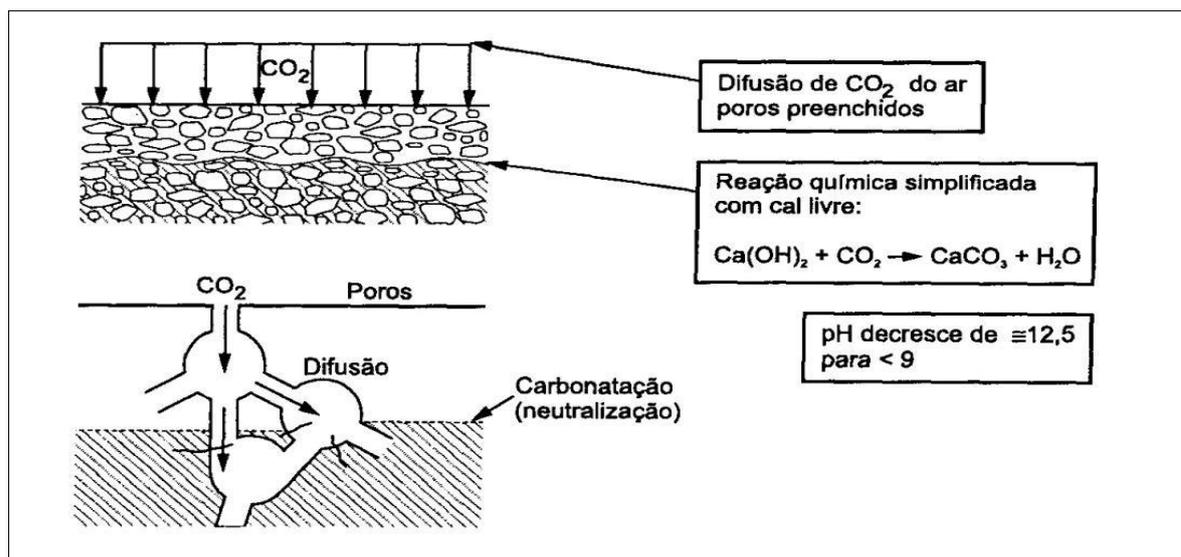


Figura 2.2 - Redução do pH devido ao fenômeno da carbonatação
 Fonte: CEB-BI 152, 1984 *apud* FIGUEIREDO, 2005, p.831.

Sem a presença dos reguladores da alcalinidade, ocorre a despassivação da armadura, tornando-a suscetível à corrosão (MEHTA; MONTEIRO, 2006). De acordo com Figueiredo e Meira (2013), o aço é protegido da corrosão quando o pH do concreto está com valores acima de 11,5. Para Ribeiro *et al.* (2014), a proteção acontece para valores de pH acima de 11. Segundo Neville (2012), a despassivação do aço pode ocorrer quando o pH atinge valores entre 11,4 e 11,8.

Segundo Taylor (1997), Neville (2012) e Figueiredo e Meira (2013), em um concreto sadio, a oxidação da armadura é impedida pela alta alcalinidade da solução dos poros, que mantém uma proteção química por meio de uma fina camada de óxido que adere fortemente ao aço, inibindo o ataque contra a reação de oxigênio e água. Ainda de acordo com Figueiredo e Meira (2013), a película passivadora impede o acesso de umidade, oxigênio e agentes agressivos à superfície do aço devido ao equilíbrio entre o alto valor do pH e um potencial eletroquímico (PE) propício no meio aquoso. Pode-se observar com a ajuda do diagrama potencial-pH ou diagrama de Pourbaix, desenvolvido por *Marcel Pourbaix* e mostrado na Figura 2.3, que a relação do aço e o pH pode se encontrar em três situações específicas: imunidade, passivação e corrosão.

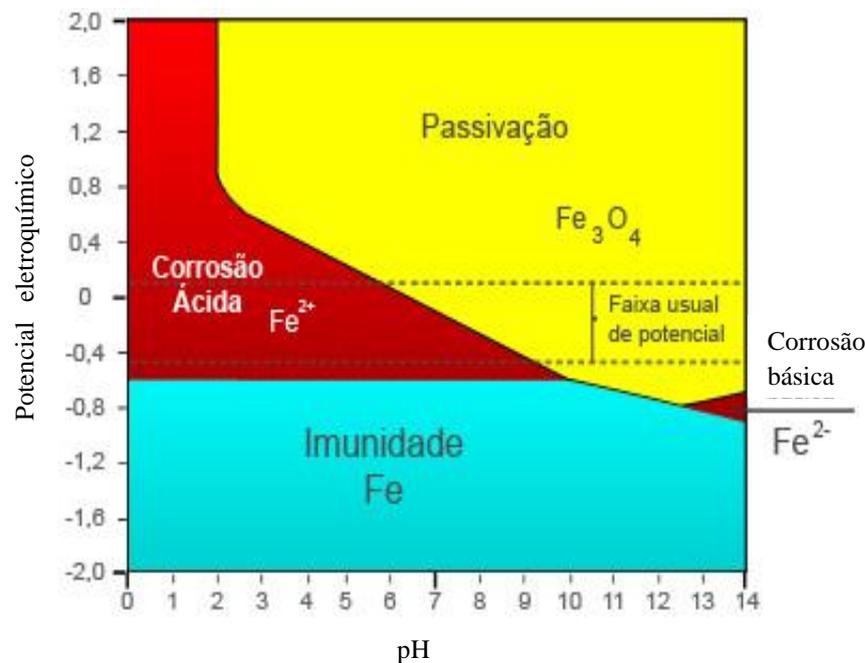


Figura 2.3 - Diagrama Potencial-pH (adaptado de POURBAIX, 1974)

Fonte: Disponível em <<http://www.aecweb.com.br>> acesso em 11 Dez. 2014.

O diagrama é útil para uma possível compreensão do comportamento do aço em um ambiente específico. Na situação imunidade, onde apresenta o potencial eletroquímico negativo, o aço não se corrói independente do pH (proteção catódica). Na passivação, há a formação de uma película fina composta de hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), tornando a velocidade da corrosão desprezível (aço imerso no concreto com alto valor do pH). Na corrosão, há a perda da película passivadora e o início da corrosão (BOUNY *et al.*, 2014). Com a diminuição do pH para valores abaixo de 9,5 a barra de aço pode entrar no processo de corrosão dependendo

do potencial apresentado pelo aço, pois a adesão interfacial aço/concreto é afetada (RIBEIRO *et al.*, 2014).

b) Modificação da estrutura de poros

Segundo Mehta e Monteiro (2006), a pasta de cimento hidratada é composta por um volume de aproximadamente 20% a 25% de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e 50% a 60% de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O hidróxido de cálcio é mais suscetível à carbonatação que o silicato de cálcio hidratado em decorrência de sua alta solubilidade em meios ácidos. De acordo com Bouny *et al.* (2014), o principal produto resultante da carbonatação dos elementos químicos CO_2 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é o CaCO_3 mostrado na Figura 2.4, que pode encontrar-se em três formas cristalinas: aragonita, calcita e vaterita. O processo de formação do CaCO_3 resulta em um aumento do volume de acordo com a forma cristalina: aumento de 3% para a aragonita, 12% para a calcita e 19% para a vaterita. O CaCO_3 não é nocivo ao concreto, porém durante a sua formação consome os álcalis provenientes do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H que são os reguladores da alcalinidade da solução de poros (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

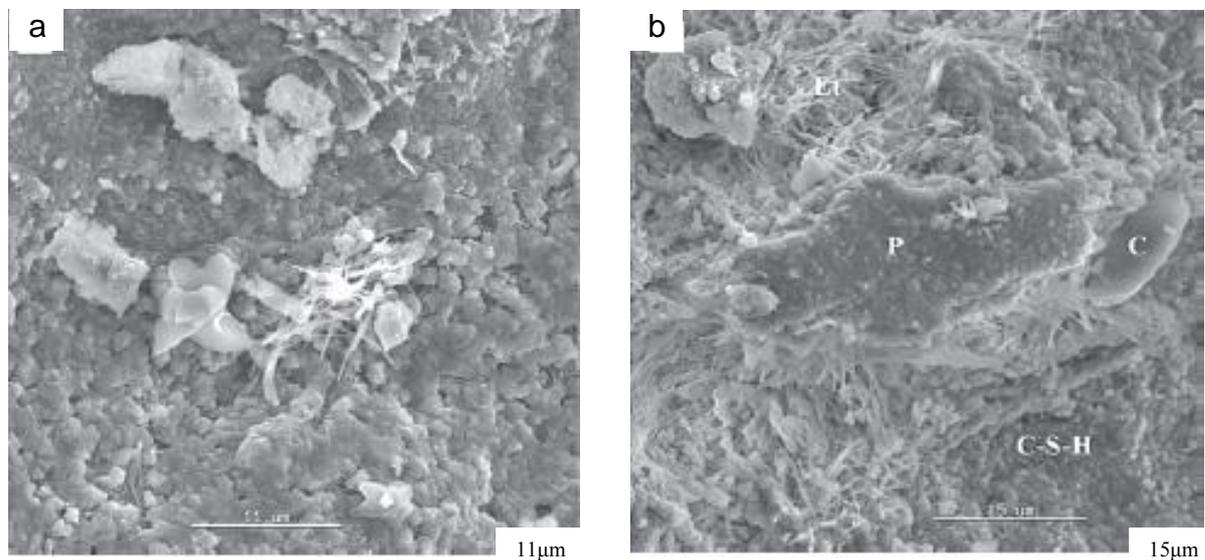


Figura 2.4 - Micrografia do concreto

a) Carbonatos na pasta (C)

b) Portlandita (P), Carbonatos (C), Silicato de Cálcio (C-S-H), Etringita (Et)

Fonte: SILVA *et al.*, 2002, p. 292.

Devido sua baixa solubilidade, o CaCO_3 precipita dentro dos poros, reduzindo a porosidade, a permeabilidade e a velocidade da carbonatação na matriz cimentícia. Além disso, a resistência superficial de argamassas e concretos de cimento Portland aumenta com o avanço da

carbonatação, devido ao preenchimento dos poros presentes nas regiões externas do material (TAYLOR, 1997 e RIBEIRO *et al.*, 2014). Assim, os produtos oriundos da reação do CO₂, além dos produtos de hidratação, alteram a estrutura de poros na superfície da pasta de cimento funcionando como uma camada protetora, dificultando sua difusão (KROPP e HILSDORF, 1995). A carbonatação nesta etapa está dividida em três camadas: a camada superficial já carbonatada, que apresenta um pH em torno de 8,5; a camada em processo de carbonatação, com um pH dentro de uma faixa variando aproximadamente entre 9 e 12; e a camada não carbonatada, com pH acima de 12,5 (KULAKOWSKI, 2002). De acordo com Kropp e Hilsdorf (1995) e Neville (2012), nos concretos compostos por cimento Portland, a carbonatação do C-S-H forma um gel de sílica amorfa, e, simultaneamente, uma estrutura com poros grandes, maiores que 100 nm, que facilita ainda mais a carbonatação.

c) Liberação de cloretos

Outro efeito da carbonatação é a liberação de cloretos que estão ligados à matriz cimentícia. O processo de redução do pH durante a carbonatação acarreta a quebra de ligações de cloroaluminatos, liberando os cloretos e deixando-os livres para acelerar a corrosão (RIBEIRO *et al.*, 2014). Segundo Bouny *et al.* (2014), os aluminatos C₃A e C₄AF que provêm do clínquer do cimento, tem a capacidade de ligação com os cloretos livres do concreto formando cloroaluminatos, que não participam como agentes do processo corrosivo. Quanto mais ligações de cloroaluminatos, menos cloretos livres, e, portanto, menor será o efeito nocivo no concreto. Os cloretos podem destruir a película passivadora e acelerar a corrosão sem que sejam consumidos nas reações, e, portanto, pequenas quantidades de cloretos podem ser responsáveis por grandes processos corrosivos.

d) Retração por carbonatação

A retração do concreto geralmente ocorre pela perda da água que não é utilizada nas reações químicas de hidratação do cimento para que a umidade interna permaneça em equilíbrio com a umidade do meio exterior. Essa retração é comum, mesmo com a ausência de carregamentos externos, diferente com o que ocorre na fluência do concreto (NUNES e FIGUEIREDO, 2007).

A correlação entre a perda de água e a umidade relativa é explicada por L'Hermite (1962) *apud* Nunes e Figueiredo (2007), conforme mostrado na Figura 2.5. O intervalo AB demonstra a perda de água livre e água capilar, que varia de acordo com a diferença da umidade relativa do meio ambiente e a que está livre para evaporar. O trecho BC refere-se à perda de água adsorvida pelas forças de superfície e responsável por uma grande parcela da retração por secagem. No trecho CD, ocorre a perda da água quimicamente combinada.

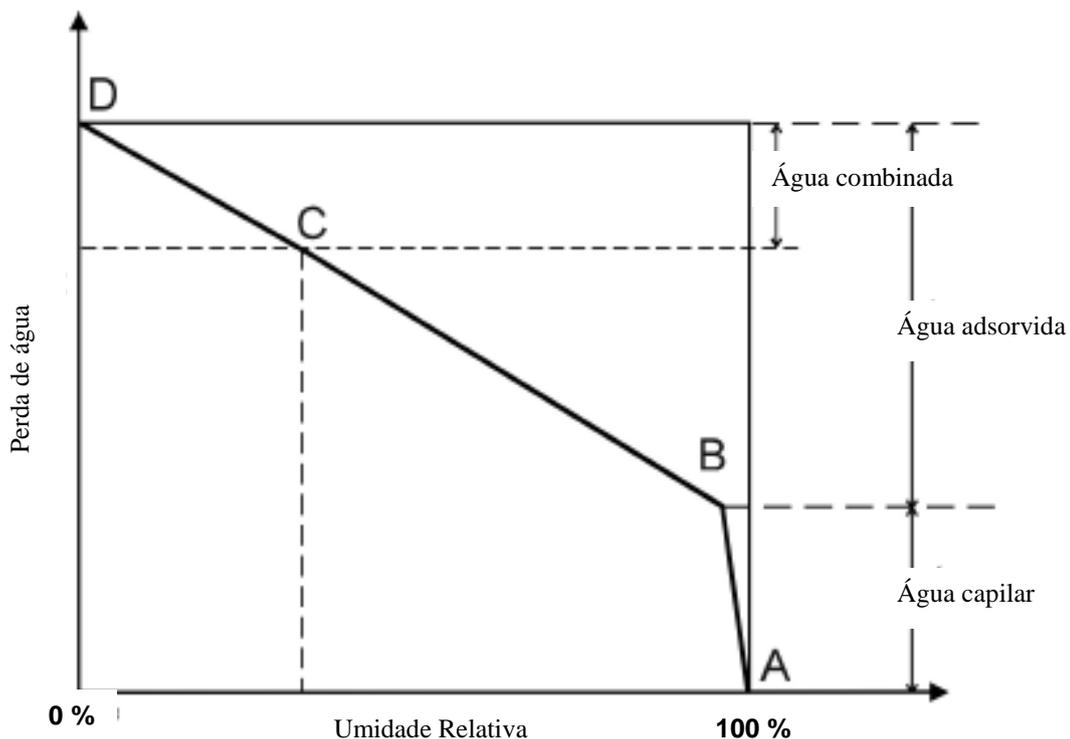


Figura 2.5 - Relação entre a perda de água na pasta e a umidade relativa
 Fonte: L'HERMITE, 1962 *apud* NUNES e FIGUEIREDO, 2007, p.6.

De acordo com Mindess e Young (1981) *apud* Nunes e Figueiredo (2007), conforme visto na representação da Figura 2.6, pode-se observar que a relação entre a perda de água (em massa) e a retração do concreto pode ser dividida em cinco estágios: no estágio 1, verifica-se a perda de água livre com pequena retração; no estágio 2, perda da água retida nos vazios capilares ocorrendo uma maior retração; no estágio 3, perda da água adsorvida fisicamente aos cristais de C-S-H; no estágio 4, perda de água interlamelar, que contribui na estrutura do C-S-H; e no estágio 5, perda da água quimicamente combinada e decomposição dos produtos de hidratação.

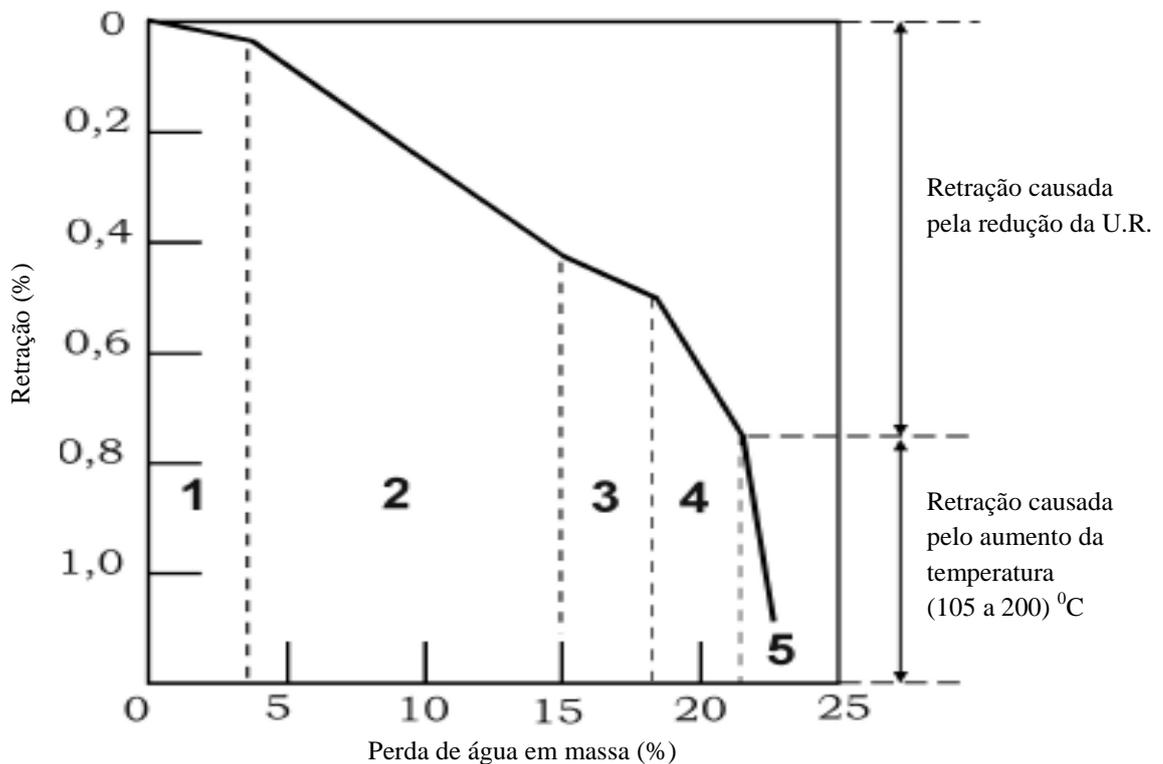


Figura 2.6 - Relação entre a perda de água e a retração do concreto
 Fonte: MINDESS e YOUNG, 2003, p. 421.

Além da retração pela perda de água, o concreto também sofre retração devido ao processo da carbonatação. Segundo o *American Concrete Institute Committee 224.1R* (2008), a retração por carbonatação é causada pela combinação dos compostos hidratados do cimento (C-S-H e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o CO_2 da atmosfera, com a formação de CaCO_3 . Quando isso ocorre, o concreto passa pela retração por carbonatação, considerada irreversível, devido a mudanças nas características do C-S-H.

Segundo Neville (2012), no processo da carbonatação, o CO_2 é fixado pela pasta de cimento hidratada aumentando a massa da pasta ocasionando conseqüentemente o aumento da massa do concreto. A retração por carbonatação é causada pela dissolução dos cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, enquanto sujeito a tensões de compressão devida a retração hidráulica, e deposição de CaCO_3 nos poros não suscetíveis à tensão. Assim, a compressibilidade da pasta de cimento é aumentada temporariamente. Ainda segundo Neville (2012), quando os carbonatos e o concreto secam simultaneamente, o aumento da massa de carbonatação pode em algum momento dar a impressão enganosa de que o processo de secagem atingiu um estágio de massa constante.

De acordo com Daimon *et al.* (1971) *apud* Bouny *et al.* (2014), durante a carbonatação, ocorrências de dissolução levam a um alívio das tensões internas da pasta de cimento endurecida, reduzindo a porosidade média e o tamanho dos poros à medida de nanômetros.

Segundo Bouny *et al.* (2014), os volumes molares dos produtos resultantes da reação de carbonatação são superiores aos dos produtos hidratados a partir dos quais eles são formados. O Ca(OH)_2 tem volume molar de $33,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que resulta em CaCO_3 com volume molar igual a $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, (mais que 11% de aumento). Já o C-S-H aumenta de $12 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ depois de carbonatado, (aumento de mais de 30%).

De acordo com estudos realizados por Matsushita *et al.* (2009), se não se levar em consideração as condições que influenciam a carbonatação, a relação entre o grau de carbonatação e a retração por carbonatação mostram aproximadamente a mesma tendência. A retração por carbonatação não ocorre quando o grau de carbonatação é menor que 20%. Quando o grau de carbonatação atinge valores entre 20% e 50%, a retração por carbonatação acontece pouco a pouco e alcança valores próximos a 0,1%. Entretanto, quando o grau de carbonatação tem valores entre 50% e 60%, a retração por carbonatação tem valores significativos chegando a 0,25%. Da mesma forma que a carbonatação atinge seus valores mais elevados quando a umidade relativa está entre 50% e 65% permitindo condições de difusão e dissolução de CO_2 no sistema de poros do concreto, a retração por carbonatação também atinge o seu pico para os mesmos valores de umidades (NEVILLE, 2012).

De acordo com Lawrence (2008), em estudos realizados com corpos prismáticos, observou-se que o valor total da retração, quando a retração por carbonatação ocorre concomitante com a retração por secagem, pode ser de até metade da soma da retração por carbonatação e posterior retração por secagem.

Segundo Neville (2012), a retração por carbonatação pode contribuir para o surgimento de pequenas malhas de fissuras poligonais, caso as tensões restritivas de contração do volume da argamassa geradas pelo agregado sejam maiores que a sua resistência.

2.1.4 Fatores que influenciam na carbonatação

Segundo Neville (2012), a penetração de agentes agressivos para o interior do concreto, como o dióxido de carbono e os íons de cloreto, dá-se por meio da difusividade que é função da estrutura de poros da matriz cimentícia. O que determina o mecanismo de transporte de agentes agressivos dominante nos compósitos de matriz cimentícia é a conectividade dos poros, configuração dos poros (tipo e distribuição do tamanho dos poros ou micro-fissuras), e a porcentagem preenchida com água. De acordo com Eglinton (2008), a ação dos ácidos que ocorre nos materiais hidratados do cimento é influenciada pela permeabilidade e condições de exposição do concreto e do tipo de cimento utilizado. Além disso, os fatores ambientais do clima como umidade relativa do ar e ventos são condicionantes para o processo. Fatores ligados à dosagem e à execução da pasta, relação água/aglomerante, tipo de cimento, adições, condições de cura e tamanho dos agregados, terão grande influência na estrutura do material que, por sua vez, estará associada com a dificuldade ou a facilidade dos agentes agressivos penetrarem no concreto (TAYLOR, 1997).

A seguir, serão feitas considerações sobre os principais fatores que influenciam na carbonatação dos compósitos de matriz cimentícia.

a) Concentração de gás carbônico (CO₂) na atmosfera

De acordo com Eglinton (2008), em ambientes naturais o ar é constituído basicamente de quatro gases: 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio, 0,9% de argônio e 0,03% a 0,04% de gás carbônico. Segundo Neville (2012), altas concentrações de CO₂ aumentam as chances de ataque ao concreto e da velocidade de carbonatação, mas mesmo em áreas rurais onde a concentração de CO₂ é pequena, ocorre a decomposição dos componentes químicos do cimento hidratado. Esse problema tem se agravado pelo aumento do teor de CO₂ na atmosfera, que vem crescendo em escala exponencial desde a revolução industrial que teve início por volta de 1750. Até o final do século, prevê-se que a concentração de dióxido de carbono na atmosfera seja o dobro da atual como mostra na Figura 2.7.

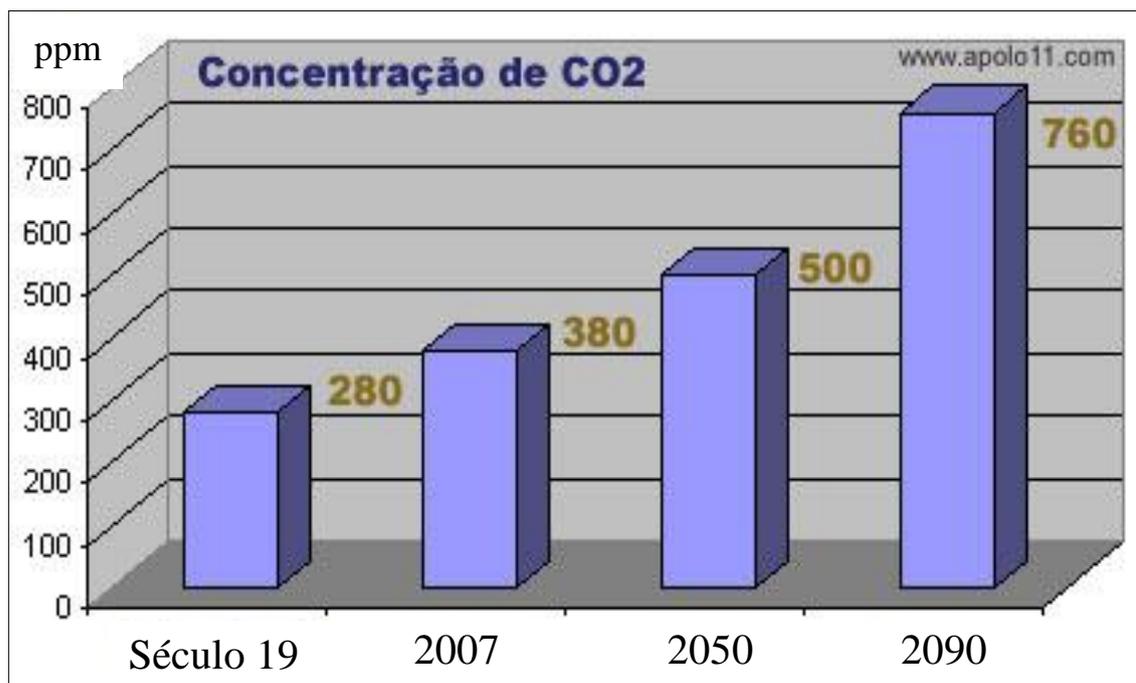


Figura 2.7 – Previsão do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera

Fonte: APOLO 11. Disponível em <www.apolo11.com/relogiocarbonico.php>. Acesso em 2 nov. 2014.

Segundo Neville (2012), a concentração de CO₂ no ambiente pode variar de regiões rurais para regiões urbanas da seguinte forma: meio rural com concentração de 0,03% em volume de CO₂; ambientes urbanos com 0,10% em volume de CO₂ e densa ocupação urbana ou industrial com concentrações de 0,30% a 1,0% em volume de CO₂. De acordo com Helene, (1993), a concentração de CO₂ em ambiente rural e urbano é menor ou igual a 0,30% e para ambientes industriais, as concentrações de CO₂ estão acima de 0,30%. Pode-se sugerir que, a velocidade da carbonatação é mais elevada nas zonas urbanas e em ambientes pouco ventilados com significativa concentração de CO₂, no caso de túneis e áreas indústrias.

Possan (2010) apresenta em seu trabalho, uma compilação dos teores médios de concentrações de CO₂ encontrados em alguns ambientes naturais e fechados, conforme mostra o Quadro 2.1. Observa-se que para áreas onde se encontra mais vegetação (zona rural) e supostamente menor concentração de pessoas, veículos e indústrias presente em grandes cidades, a concentração média de CO₂ é menor.

Quadro 2.1 - Teor de CO₂ em diferentes ambientes

Tipo de local / ambiente	Teor médio (%)	Pesquisador
Ambiente normal*	0,033	Da Silva (1998)
Ambiente normal*	0,030 a 0,050	Papadakis <i>et al.</i> (1989)
Ambiente normal*	0,030 a 0,040	Bernal <i>et al.</i> (2014)
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	0,030	Khunthongkeaw <i>et al.</i> (2006)
Zona rural	0,033	Tuutti (1982)
Zona urbana	0,036	Saetta e Vitaliani (2004)
Zona urbana	0,100	Tuutti (1982)
Zona urbana	0,080	Papadakis e Efstathiou (2006)
Zona urbana	0,060	Khunthongkeaw <i>et al.</i> (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	0,100 a 1,200	Helene (1993)
Zona urbana, Grande Porto Alegre, RS	0,063	Pauletti (2009)
Zonas agressivas	1,000	Tuutti (1982)

* considerar como ambiente rural ou urbano com baixa taxa de poluição

Fonte: adaptado de POSSAN, 2010, p.75.

A Figura 2.8 mostra que as variações de teor de CO₂ em diferentes ambientes, podem exercer grande influência na profundidade de carbonatação em concretos de resistência de até 30 MPa. Acima desta resistência, a influência da proporção de CO₂ sobre a carbonatação não é muito significativa, apresentando uma profundidade semelhante. A curva (1) refere-se à leituras realizadas em ambiente com concentração de CO₂ igual à 0,03% simulando o meio

rural, e a curva (2) representa ambientes urbanos com concentrações de CO_2 mais elevadas, da ordem de 0,2%.

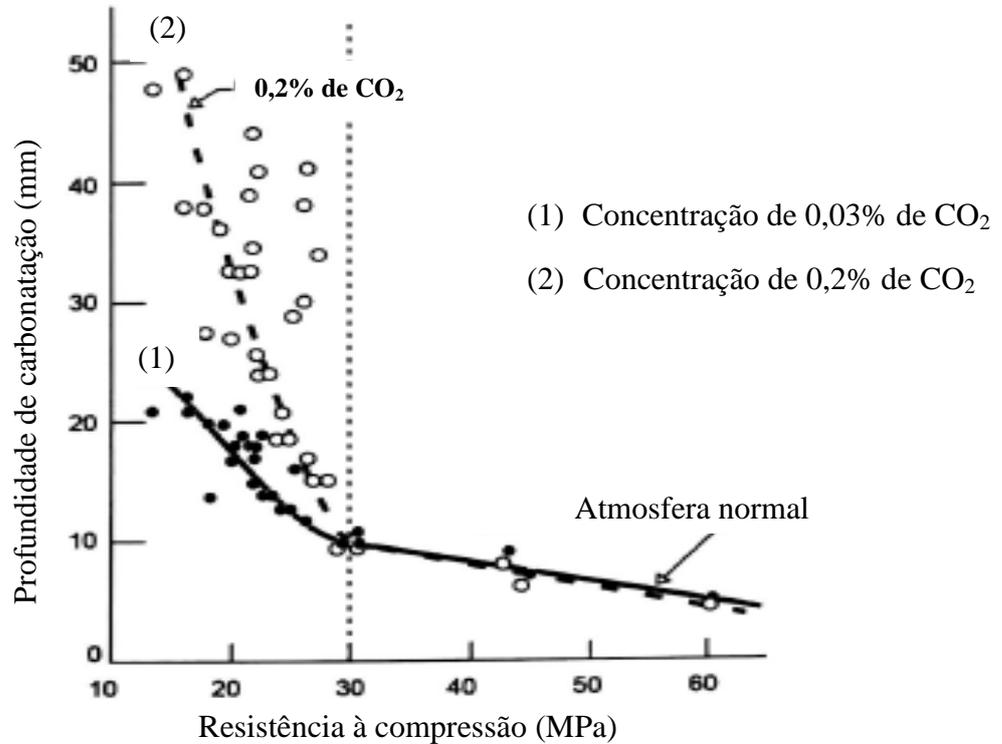


Figura 2.8 - Influência da concentração de CO_2 e da resistência à compressão sobre a profundidade de carbonatação

Fonte: NISCHER, 1986 *apud* BOUNY *et al.*, 2014, p. 279.

b) Teor de umidade do ambiente

Poros parcialmente preenchidos com água na superfície do concreto apresentam condição favorável à carbonatação. As interações entre os fluidos ambientais e o interior do concreto dependem do estado de saturação dos poros, ou seja, se os poros estiverem totalmente secos, o CO_2 penetra, mas permanece como uma espuma gasosa e a carbonatação não ocorre, pois não é possível sua dissolução para reagir com os produtos hidratados do cimento. Se os poros estiverem saturados, o CO_2 é dissolúvel, mas não consegue penetrar e efetivar a difusão do mesmo (SILVA, 1995; KROPP e HILSDORF, 1995; TAYLOR, 1997; NEVILLE, 2012; BOUNY *et al.*, 2014). Desse modo, observa-se que, em ambientes sujeitos a exposição de muito sol, chuvas frequentes ou onde a umidade relativa do ar (UR) varia abaixo de 20% e acima de 90%, a carbonatação é mais lenta ou quase nula (NEVILLE, 2012).

Por outro lado, segundo Verbeck (1950) *apud* Venuat e Alexandre (1969), em locais protegidos e ambientes internos, onde a umidade se mantém na faixa de 50% a 65% (FIGURA 2.9), poros parcialmente preenchidos com água e temperatura em torno de 25°C, a velocidade de avanço da carbonatação é maior, pois o grau de carbonatação atinge seu valor máximo e possui ambas as condições de difusão e dissolução de CO₂ no sistema de poros do concreto.

De acordo com Neville (2012), estudos realizados em laboratórios indicaram que o pico da carbonatação ocorre com taxas de umidade relativa entre 50% e 70%. Segundo Kropp e Hilsdorf (1995), índices mais altos de carbonatação ocorrem quando a umidade do meio ambiente está em torno de 50%. Já segundo Bouny *et al.* (2014), a carbonatação é máxima para umidades relativas em torno de 65%, levando em consideração regiões de clima temperado.

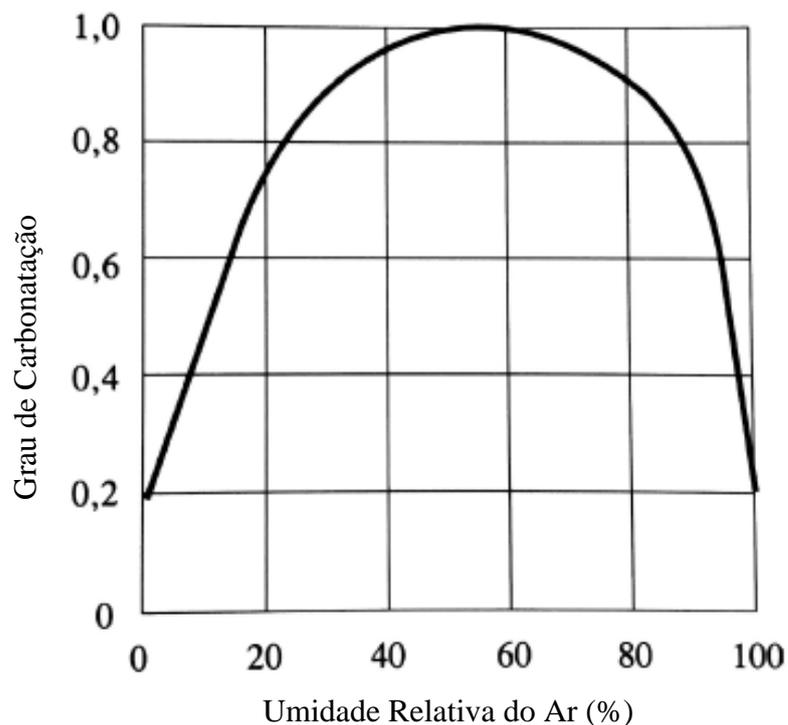


Figura 2.9 - Relação entre o grau de carbonatação e a umidade relativa do ar
Fonte: VERBECK, 1950 *apud* VENUAT e ALEXANDRE, 1969, p. 11.

Apesar da grande variabilidade nas taxas de carbonatação em diferentes climas e localidades, a profundidade da carbonatação em relação à resistência do concreto é estimada de acordo com alguns estudos realizados. Segundo estudos feitos no Reino Unido por Parrott (1987)

apud Neville (2012), foram relatados diferentes valores para profundidade da carbonatação versus a resistência do concreto, para locais expostos à chuva e locais protegidos. Na Tabela 2.1, verifica-se que em locais protegidos onde a umidade se mantém constante, a carbonatação é mais acentuada do que locais que se encontram expostos à chuva e com os poros frequentemente saturados.

Tabela 2.1 - Profundidade da carbonatação versus resistência após um período de 50 anos

Exposição	Carbonatação para concreto 25 MPa	Carbonatação para concreto 50 MPa
Locais protegidos	60 a 70 mm	20 a 30 mm
Exposto à chuva	10 a 20 mm	1 a 2 mm

Fonte: PARROTT, 1987 *apud* NEVILLE, 2012.

Na Tabela 2.2, observa-se que a profundidade da carbonatação diminui na proporção que a resistência do concreto aumenta.

Tabela 2.2 - Profundidade da carbonatação e resistência em locais protegidos após um período de 30 anos

Resistência em MPa	Profundidade da carbonatação
20	45 mm
40	17 mm
60	5 mm
80	2 mm

Fonte: PARROTT, 1987 *apud* NEVILLE, 2012.

Esses valores foram encontrados em trabalhos realizados no Reino Unido e devem ser usados apenas como referência, haja vista que a carbonatação sofre grande oscilação para diferentes regiões e climas. Além disso, somente a resistência não deve ser usada como parâmetro para expressar a profundidade da carbonatação em virtude dos inúmeros fatores a qual ela sofre influência (PARROTT, 1987 *apud* NEVILLE, 2012).

c) Relação água/cimento

De acordo com Figueiredo (2005), altas relações água/cimento estão diretamente relacionadas com o aumento da quantidade, dimensão e continuidade dos poros no concreto endurecido. Como resultado, a porosidade eleva a permeabilidade e as chances de difusão de CO_2 . Compósitos de matriz cimentícia com baixa relação água/cimento resultam em estruturas mais compactas e, conseqüentemente, mais resistentes à carbonatação. Isso se constata na Figura 2.10, que mostra o efeito de diferentes valores da relação a/c em função da profundidade de carbonatação e o tempo.

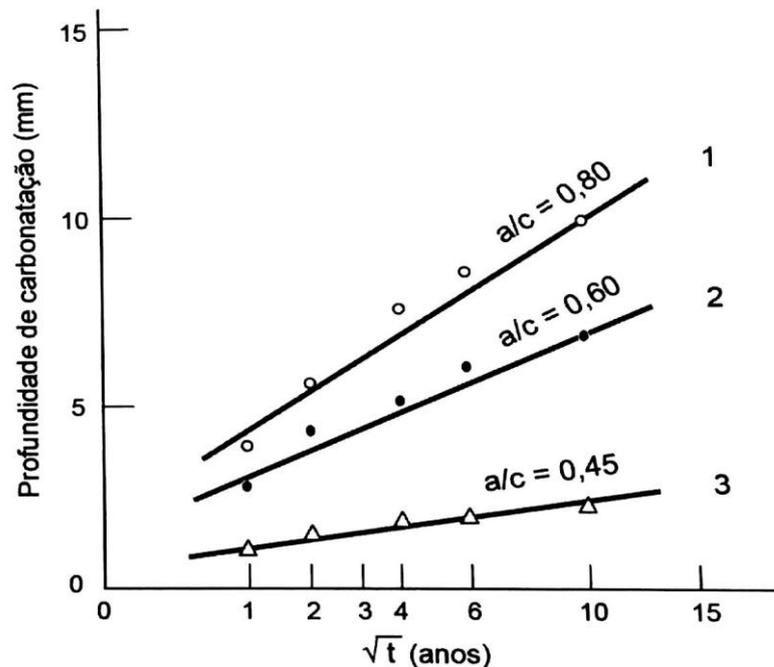


Figura 2.10 - Influência da relação a/c sobre a profundidade de carbonatação
 Fonte: SCHIESSL, 1976 *apud* BOUNY *et al.*, 2014, p. 276.

De acordo com Ribeiro *et al.*, (2014), a profundidade de carbonatação de concretos com relação água/cimento, em média, é de X para a/c = 0,45, 2X para a/c = 0,60 e 4X para a/c = 0,80. Segundo Kulakowski (2002), com a evolução do cimento, o concreto atinge as mesmas resistências mecânicas, até então empregadas, com relações água/cimento mais elevadas que, por sua vez, aumentam a porosidade e a permeabilidade do concreto diminuindo sua durabilidade. Assim, um concreto fabricado em 1975 para atingir $f_{ck} = 25$ MPa, consumia 378 kg/m^3 de cimento com relação água/cimento = 0,40. Hoje, para se atingir o mesmo

$f_{ck} = 25$ MPa, bastam 305 kg/m^3 de cimento e fator $a/c = 0,55$. Isso corresponde a um aumento de 38% em água e redução de quase 20% em cimento.

Mehta e Monteiro (2006) verificaram em seus estudos, a diferença da porosidade obtida para pastas de cimento Portland produzidas com 100 cm^3 de cimento e taxas de a/c igual a 0,7; 0,6; 0,5 e 0,4. Considerando 100% de hidratação do cimento, o volume de sólido hidratado para todas as pastas foi o mesmo (200 cm^3). Entretanto, o aumento da relação a/c é proporcional ao volume de espaços vazios como é mostrado na Figura 2.11. Levando em consideração os resultados obtidos, sugere-se uma relação $a/c = 0,32$, para hidratação total da matriz cimentícia apresentar uma porosidade próximo a 0%.

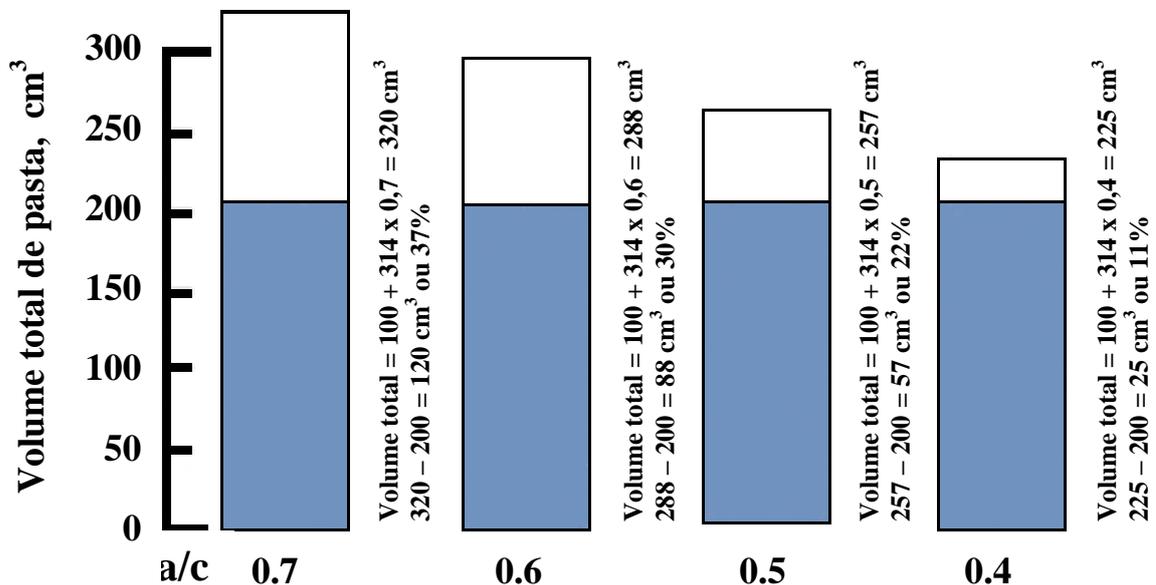


Figura 2.11 - Influência da relação a/c sobre a porosidade
Fonte: MEHTA; MONTEIRO, 2006, p.37.

d) Consumo e tipo de cimento

Segundo Bouny *et al.* (2014), a redução do cimento no concreto significa uma menor quantidade de reserva alcalina como o Ca(OH)_2 , aumentando a velocidade de difusão do CO_2 e conseqüente maior carbonatação. Neste caso, a difusão do CO_2 é mais rápida, pois o gás, para avançar e reduzir o pH, precisa consumir menos Ca(OH)_2 , que está presente em menor quantidade na pasta com menor teor de cimento. Em outras palavras, é necessário uma menor quantidade de CO_2 para remover todo o Ca(OH)_2 (NEVILLE, 2012). Conforme é mostrado na Figura 2.12, o aumento da profundidade de carbonatação é inversamente proporcional ao

consumo do cimento CEM I, isto é, quanto maior o consumo de cimento, menor será a espessura carbonatada (VENUAT e ALEXANDRE, 1969).

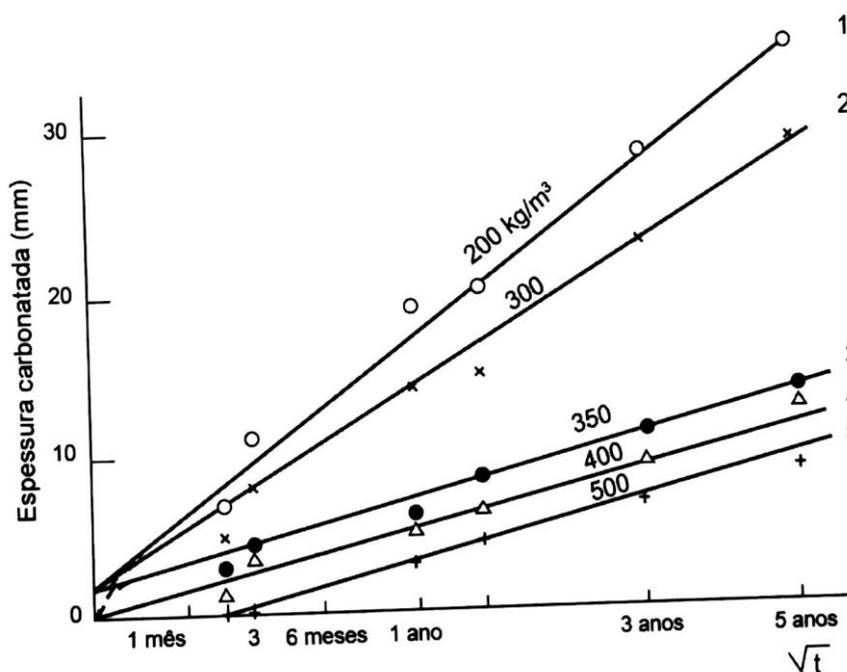


Figura 2.12 - Relação entre a espessura carbonatada e o consumo de cimento CEM I
Fonte: adaptado de VENUAT e ALEXANDRE, 1969, p.12.

O assunto sobre o tipo de cimento mais resistente à carbonatação causa controvérsias no meio científico, e também não há unanimidade entre os pesquisadores se as adições minerais fornecem benefícios frente à carbonatação (ISAIA *et al.*, 2003). O cimento Portland comum possui maior reserva alcalina que os outros tipos de cimento com adições minerais. Devido a isso, sugere-se que as pastas com cimento Portland puro são mais resistentes a carbonatação, pois o hidróxido de cálcio está presente em maior quantidade (FIGUEIREDO, 2005 e NEVILLE, 2012). Em contrapartida, segundo Mehta e Monteiro (2006) e Neville (2012), a reação das adições minerais com o Ca(OH)_2 , resulta no aumento da tortuosidade dos capilares e do tamponamento dos poros elevando a densidade da estrutura, com efeito de proteção contra a difusão de CO_2 e reduzindo a taxa de carbonatação.

De acordo com Figueiredo (2005), o cimento com adições de cinza volante, escória de auto-forno ou sílica ativa são mais vulneráveis à carbonatação, devido as reações pozolânicas com o consumo e redução da reserva alcalina de Ca(OH)_2 , facilitando a difusão do CO_2 . Já para baixos teores de adição mineral, o consumo da reserva alcalina é menor, e se obtém o

refinamento dos poros e dos grãos. Segundo Isaia (1995) *apud* Tasca (2012), estudos apresentaram aumento da diferença no coeficiente de carbonatação em 122 vezes entre o maior e o menor valor encontrado, para teores de substituição de cimento por adições entre 10% e 50%, em corpos de prova de mesma resistência e cura de 28 dias. Estudos realizados mostram que concretos produzidos com cimento contendo até 30% de cinza volante ou até 50% de escória de auto-forno, e submetidos à concentração de 0,03% de CO₂, resultaram em irrelevante diferença de carbonatação em relação ao cimento Portland Comum (BIER, 1987 *apud* NEVILLE, 2012). De acordo com Bouny *et al.* (2014), a variação da profundidade da carbonatação é desprezível para até 30% de cinza volante, mas na proporção de 50% de escória de auto-forno, a profundidade da carbonatação foi uma vez e meia maior do que a de um concreto produzido com cimento Portland Comum sem adição mineral. Da mesma maneira, concretos com adições de fíleres calcários de até 20% e de fíleres silicosos de até 25%, tiveram a mesma profundidade de carbonatação obtidas com cimento Portland Comum (RANC; CARIU, 1989 *apud* BOUNY *et al.*, 2014).

Ainda segundo Bouny *et al.* (2014), para diferentes tipos de concretos com resistência mecânica acima de 50 MPa, a carbonatação é insignificante devido a baixa porosidade. Nesse caso, valores expressivos de carbonatação só ocorrem no caso de concretos de resistência à compressão de média a baixa. De acordo com Nepomuceno (2005), a profundidade de carbonatação não tem conexão direta com a resistência à compressão sem se levar em conta os constituintes da mistura, pois ocorrem resistências semelhantes para concretos produzidos a partir de cimento Portland Comum e concretos produzidos com cimento compostos por adições com pouco volume alcalino e, portanto, mais propenso a carbonatação.

e) Lançamento e adensamento

De acordo com Bouny *et al.* (2014), a boa qualidade da mão de obra na execução das fôrmas, vibração do concreto e no acabamento, influenciam na velocidade de carbonatação. Concretos com baixa permeabilidade dificultam a entrada de agentes agressivos. Segundo Mehta e Monteiro (2006), a segregação pode ocorrer devido a característica das misturas secas, que consiste na separação dos agregados da argamassa no concreto. Isso ocorre em razão da vibração excessiva no adensamento ou lançamento do material a partir de grandes alturas. Além disso, a segregação pode acontecer graças à exsudação, que é uma característica das misturas do concreto muito fluido.

f) Cura

A cura exerce um papel fundamental quando se deseja reduzir o avanço da frente de carbonatação, pois tem influência direta na formação da microestrutura. A cura inadequada pode resultar em fissuras de retração plástica, permeabilidade e porosidade, possibilitando a entrada de agentes deletérios e diminuindo a durabilidade do concreto com a queda da resistência e aumento da carbonatação (SIMAS, 2007). Existem diversas formas para cura adequada do concreto, seja ela úmida, a vapor, películas químicas ou uso de material impermeabilizante, dificultando a saída de água. Além disso, a pré-existência de fissuras nas estruturas também facilita a entrada do CO_2 e acelera a carbonatação. Se a dimensão das fissuras for pequena, a fissura poderá se regenerar pelo acúmulo de carbonatos oriundos da carbonatação.

De acordo com a Figura 2.13, concretos produzidos com cimento contendo adições minerais e submetidos a uma cura ineficaz, são mais afetados pela carbonatação quando comparados a concretos produzidos com cimento Portland comum. Além disso, a maior redução no avanço da profundidade de carbonatação ocorre, principalmente, se a cura for mantida durante os primeiros 7 dias de idade. Segundo Bouny *et al.* (2014), quanto maior o tempo de cura, menor será a profundidade de carbonatação. A cura inadequada leva a uma hidratação insuficiente da superfície do concreto aumentando a porosidade e, conseqüentemente, a carbonatação.

Segundo Neville (2012), o processo de cura do concreto tem grande influência na carbonatação, obtendo-se uma maior porosidade quando se utiliza cura seca ao invés de cura úmida. Em estudos realizados por Lo e Lee (2002), a profundidade da carbonatação para amostras de concreto mantidas por 28 dias de cura submersa e 90 dias de carbonatação acelerada, resultou em 72 % da carbonatação das amostras curadas sem nenhum tipo de controle, expostas ao meio ambiente. Conforme pode-se verificar na Figura 2.14, para uma determinada relação a/c, a profundidade de carbonatação sempre será maior quando é realizada a cura seca ao invés da cura úmida. Em estudos realizados, observou-se que aumentando o período da cura úmida de 1 dia para 3 dias, reduziu a profundidade de carbonatação em cerca de 40%. Isso ocorre devido o aumento do grau de hidratação do cimento que reduz a porosidade, a permeabilidade e as fissuras da camada superficial do concreto (BOUNY *et al.*, 2014).

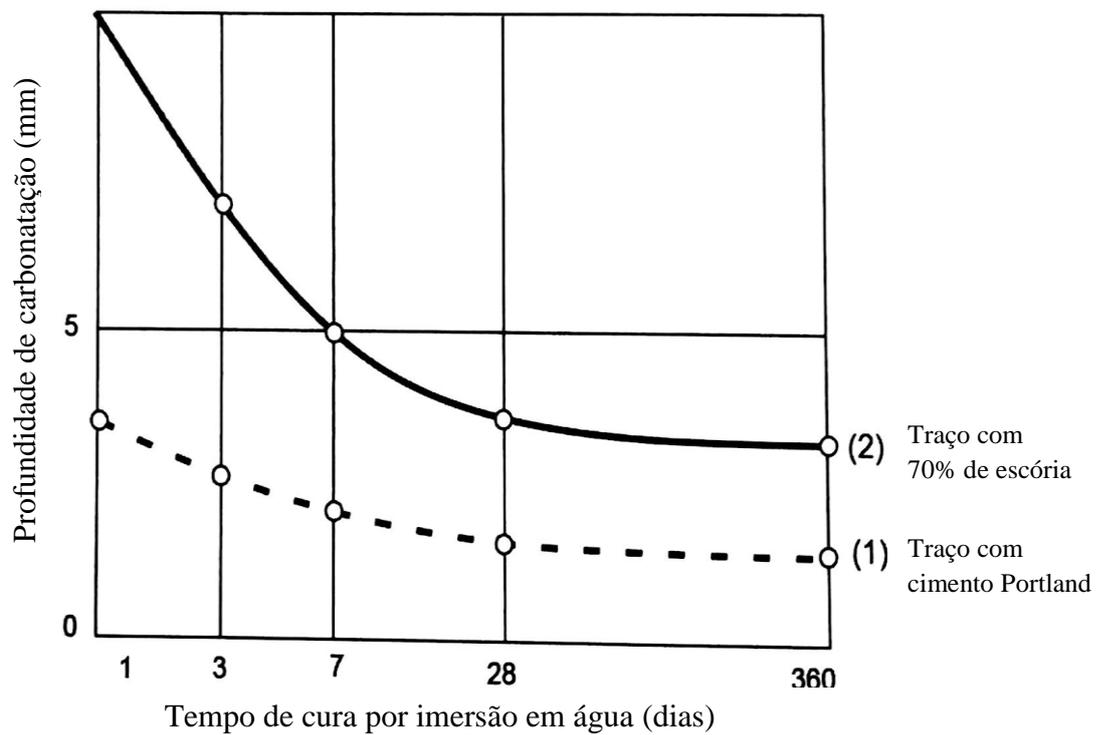


Figura 2.13 - Influência da cura sobre a profundidade carbonatada
 Fonte: MEYER, 1968 *apud* BOUNY *et al.*, 2014, p. 278.

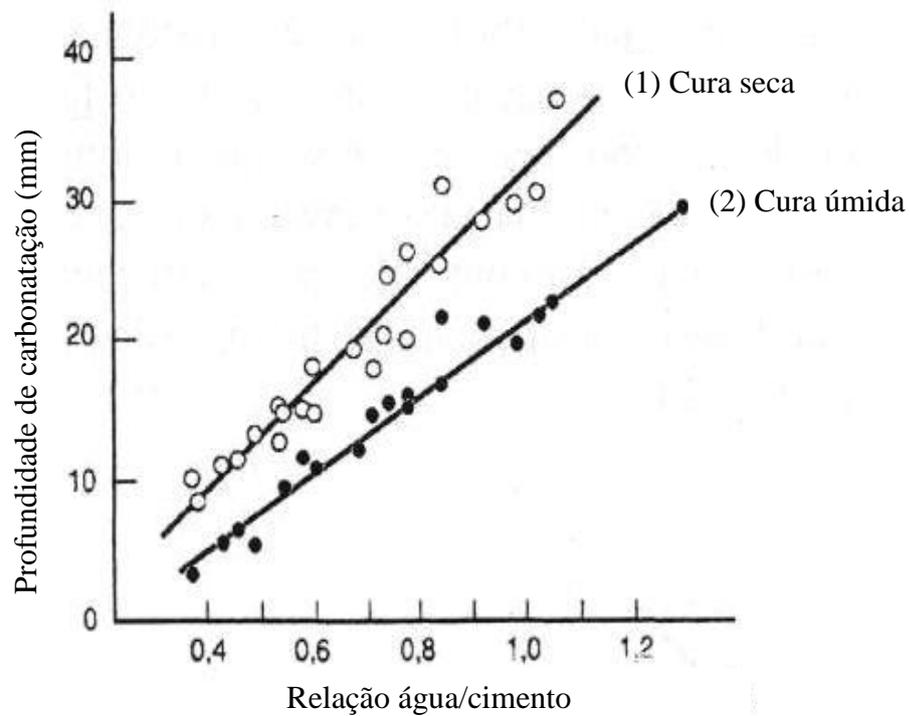


Figura 2.14 - Evolução da carbonatação em função da relação a/c para diferentes condições de cura

Fonte: BARON, 1987 *apud* BOUNY *et al.*, 2014, p. 277.

g) Espessura de cobrimento

De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014), o cobrimento da armadura é a espessura da camada de concreto responsável pela proteção da armadura ao longo da estrutura que inicia a partir da face externa das barras da armadura transversal (estribos) e se estende até a face externa da estrutura em contato com o meio ambiente. Modernos métodos de cálculo possibilitam projetar estruturas mais esbeltas, com dimensões menores para os elementos estruturais, muitas vezes levando ao desrespeito da extensão de cobrimento das armaduras estabelecidas em norma. O cobrimento tem como principal função proteger a armadura contra a corrosão evitando a formação de pilha eletroquímica. A qualidade do cobrimento é função da composição, compactação e cura do concreto. Para se determinar a espessura do cobrimento é necessário antes definir a classe de agressividade ambiental, de acordo com o ambiente o qual a estrutura está inserida e as condições de exposição, conforme mostra na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classes de agressividade ao concreto de acordo com o meio ambiente

Classe de agressividade ambiental	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural Submersa	Insignificante
II	Moderada	Urbana ^{1,2}	Pequeno
III	Forte	Marinha ¹ Industrial ^{1,2}	Grande
IV	Muito forte	Industrial ^{1,3} Respingo de maré	Elevado

- 1) Pode-se admitir um micro clima com uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).
- 2) Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) em: obras de região de clima seco, com umidade relativa do ar menor ou igual a 65%, partes da estrutura protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos, ou regiões onde chove raramente.
- 3) Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014).

Os valores para cobertura nominal são expressos na Tabela 2.4, de acordo com o elemento estrutural e em função da classe de agressividade ambiental pré-definida:

Tabela 2.4 - Agressividade ambiental e cobertura nominal

Tipo de estrutura	Componente ou Elemento	Classe de agressividade ambiental			
		I	II	III	IV ²
		Cobertura nominal (mm)			
Concreto Armado	Laje ¹	20	25	35	45
	Viga/Pilar	25	30	40	50

- 1) Para a face superior de lajes e vigas que serão revestidas com argamassa de contrapiso, com revestimentos finais secos tipo carpete e madeira, com argamassa de revestimento e acabamento tais como pisos de elevado desempenho, pisos cerâmicos, pisos asfálticos e outros tantos, as exigências desta tabela podem ser substituídas por 7.4.7.5, respeitando um cobertura nominal ≥ 15 mm;
- 2) Nas faces inferiores de lajes e vigas de reservatórios, estações de tratamento de água e esgoto, condutos de esgoto, canaletas de efluentes e outras obras em ambientes química e intensamente agressivos, a armadura deve ter cobertura nominal ≥ 45 mm.

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014).

Além disso, a qualidade do concreto deve atender as especificações da NBR 6118 (ABNT, 2014), no que tange à agressividade do ambiente em função da classe do concreto e relação água/cimento como mostra na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Relação entre classe de agressividade e qualidade do concreto armado e protendido

Concreto ¹	Tipo ^{2,3}	Classe de agressividade			
		I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	CA	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
	CP	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$	$\leq 0,45$
Classe de concreto NBR 8953 (ABNT, 2015)	CA	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$
	CP	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C35$	$\geq C40$

- 1) O concreto empregado na execução das estruturas deve cumprir com os requisitos estabelecidos na NBR 12655 (ABNT, 2015).
- 2) CA corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto armado.
- 3) CP corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto protendido.

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014).

2.1.5 Carbonatação acelerada e carbonatação natural

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos realizados com o objetivo de acompanhar o avanço da frente da carbonatação, utilizando métodos naturais e métodos acelerados. Nos trabalhos que utilizam métodos naturais, o fenômeno da carbonatação acontece espontaneamente nos corpos de prova e estruturas de concreto, que são expostas ao meio ambiente para futura avaliação dos resultados. Essa investigação também é denominada carbonatação natural (POSSAN, 2004).

Como as reações da carbonatação ocorrem muito lentamente tornando longo o tempo de espera, a maioria dos estudos são realizados em laboratório em busca de acelerar o processo submetendo os corpos de prova a uma atmosfera mais agressiva que o natural, reproduzindo o efeito do meio ambiente em condições aceleradas. Além disso, para a carbonatação natural, o ambiente de exposição ao tempo sofre constantes mudanças, o que não acontece para carbonatação acelerada.

O método da carbonatação acelerada consiste em manter os corpos de prova em uma câmara ou ambiente fechado, enriquecido de CO₂, com condições de umidade e temperatura controlados, durante um determinado tempo, medindo-se depois a profundidade da carbonatação. Segundo Figueiredo (2005), em ensaios de carbonatação acelerada, o ajuste da temperatura na câmara de carbonatação no intervalo entre 20°C e 45°C, não tem tanta importância na velocidade da carbonatação quanto ao percentual de exposição a CO₂ e umidade relativa. Segundo Neville (2012), as concentrações de CO₂ mais frequentemente usadas nos testes de carbonatação acelerada situam-se entre 4% e 5%, e umidade relativa entre 60% e 70%. Diversas pesquisas em laboratórios, entretanto, utilizam câmaras de carbonatação reguladas com atmosfera rica em CO₂ com taxas que variam entre 1% e 100%.

Cui *et al.* (2015), expôs amostras de concreto a cinco níveis de concentração de CO₂ (2, 10, 20, 50 e 100) % conforme mostra Figura 2.15. Seus estudos mostraram que, a uma mesma idade de carbonatação, a taxa de aumento de avanço da profundidade carbonatada foi maior em amostras de concreto expostas a baixas concentrações de CO₂ (2 a 20) %, do que quando expostas a concentrações de CO₂ mais elevadas (50 a 100) %. Observa-se nas seções 1 e 2 da Figura 2.15, que quando a concentração de CO₂ sobe de 2 % para 20 %, a taxa de aumento da profundidade de carbonatação é nitidamente maior que nas seções 3 e 4, cujas quais

correspondem à faixa de CO_2 entre 20 % e 100 %. Isso significa que, quando a concentração de CO_2 for superior a 20%, a elevação da concentração de CO_2 não consegue conduzir a um grande aumento da carbonatação. Quando a concentração de CO_2 excede 50% (seção 4), o aumento da carbonatação é mínimo.

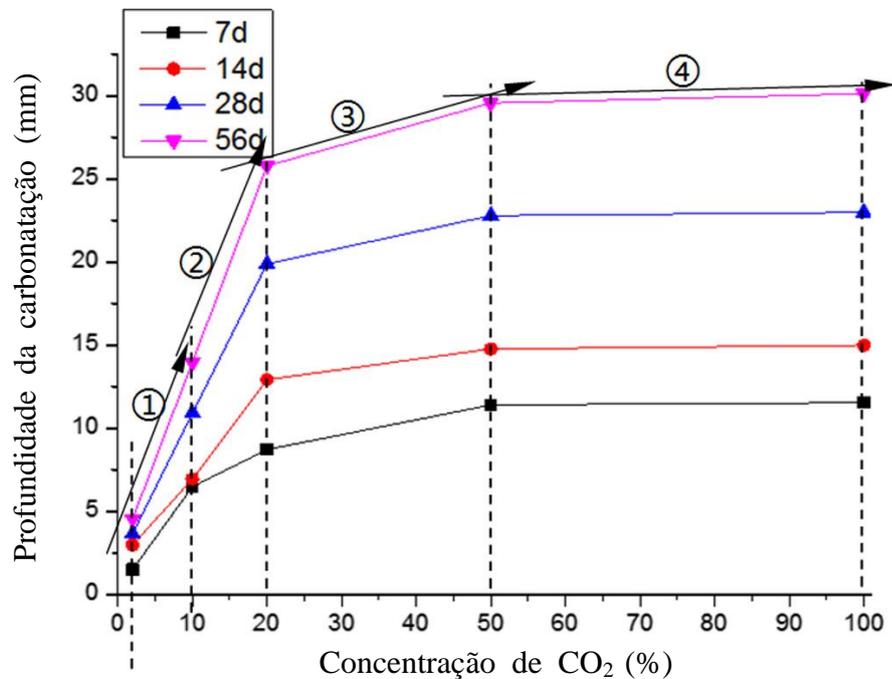


Figura 2.15 - Profundidade da carbonatação para diferentes concentrações de CO_2
 Fonte: CUI *et al.*, 2015, p.524.

Ainda neste estudo, os resultados de MEV revelam que o concreto, sob uma alta concentração de CO_2 , forma uma estrutura densa na camada mais externa reduzindo a difusão do CO_2 . A Figura 2.16 mostra a mudança na microestrutura dos produtos hidratados do cimento, avaliada aos 7 dias de carbonatação. Para concentração de 2 % de CO_2 , a pasta não apresenta carbonatação e a microestrutura é amorfa e irregular. Para 10 % de CO_2 , a porosidade do concreto carbonatado é reduzida e a estrutura mostra poros menores devido à formação de partículas de CaCO_3 depositadas em torno dos poros maiores. Para 20 % de CO_2 , a imagem é uma estrutura de rede relativamente densa e para 50 % de CO_2 , a microestrutura apresentou alta densidade, com poros pequenos e baixa conectividade.

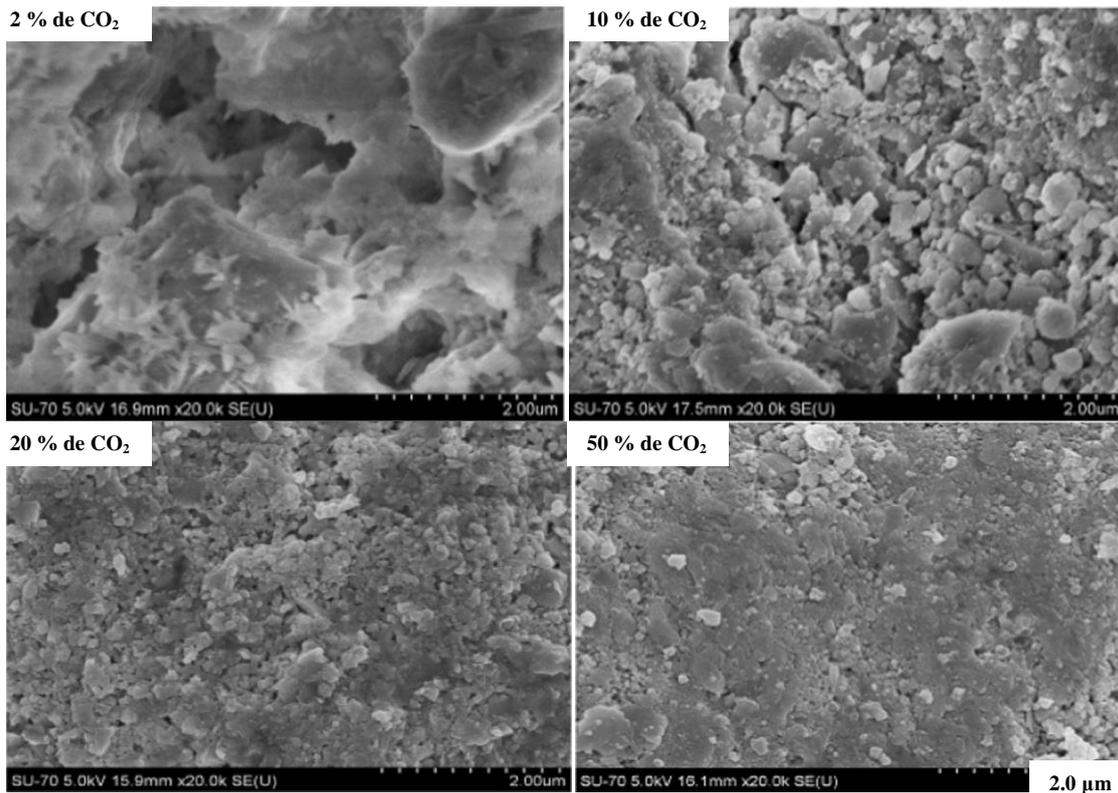
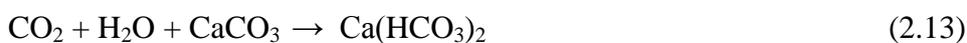
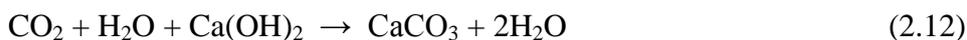


Figura 2.16 – Microestrutura avaliada pelo ensaio de MEV realizado aos 7 dias de carbonatação, nas concentrações de (2, 10, 20 e 50) % de CO₂

Fonte: CUI *et al.*, 2015, p.525.

De acordo com Mehta e Monteiro (2006), estudos realizados advertem que o aumento de CO₂ em quantidades muito altas dentro da câmara de carbonatação pode alterar a microestrutura da pasta carbonatada. Quando se estimula a velocidade da carbonatação com muito gás carbônico, a reação normal que resultaria em carbonato de cálcio (que é quase insolúvel) e água, pode transformar-se em bicarbonato de cálcio (que é solúvel). Isso pode ocorrer, pois a reação torna-se instável devido a grande geração de ácido carbônico livre na câmara, que transforma o carbonato de cálcio em bicarbonato de cálcio como mostram as Equações 2.12 e 2.13. Dessa forma, todo gás carbônico livre excedente à reação desejada, torna-se agressivo a pasta de cimento, pois acelera a reação de produção de bicarbonato de cálcio solúvel.



Estudos realizados por Thiery *et al.* (2004) mostram que em ensaios de carbonatação acelerada, a taxa de umidade tende a aumentar nos primeiros milímetros da amostra (FIGURA 2.17), fazendo com que a saturação ou o teor de umidade interna no corpo de prova de concreto seja maior que a umidade dentro da câmara, e assim, o grau de carbonatação seria maior para menores valores de umidade na câmara. Isto é, dentro da câmara de carbonatação, a maior taxa de carbonatação para diferentes idades é alcançada com umidades menores que as normalmente utilizadas para carbonatação natural.

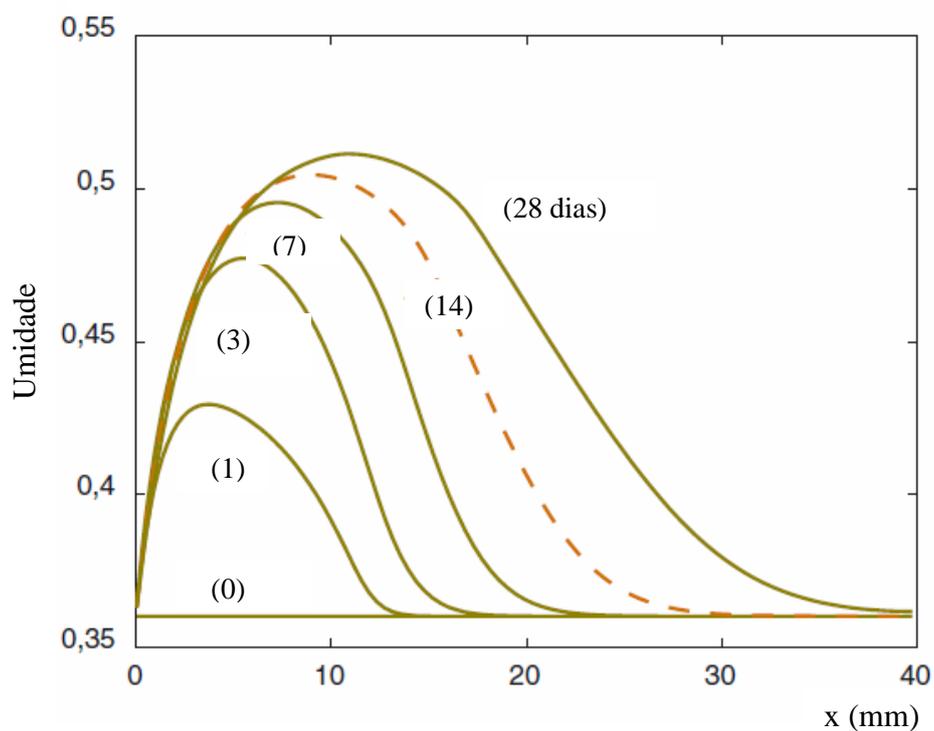


Figura 2.17 - Taxa de umidade após 1, 3, 7, 14 e 28 dias de carbonatação acelerada
Fonte: THIERY *et al.*, 2004, p.178.

As variações de umidade fora do concreto influenciam na saturação interna da estrutura, e, portanto no grau de carbonatação. A quantidade de água nos poros da matriz cimentícia interage com a umidade exterior de modo que haja um equilíbrio da umidade do material, existindo uma faixa onde o grau de carbonatação será máximo (SIMAS, 2007). Segundo Saeki *et al.* (1971) *apud* Simas (2007), quando a carbonatação ocorre no meio ambiente em quantidades normais de CO_2 , a difusão do mesmo na matriz cimentícia acontece naturalmente e o excesso de água que não reage com o CO_2 tem tempo suficiente para deixar o corpo de prova, mantendo o equilíbrio com a umidade exterior. No caso da carbonatação acelerada, o

teor de água da matriz cimentícia se torna mais elevado do que a umidade dentro da câmara de carbonatação. Com o aumento da quantidade de CO_2 reagindo com a umidade da superfície da matriz cimentícia, a difusão tende a ser mais rápida retendo umidade no corpo de prova, necessitando de uma menor quantidade da umidade exterior na reação. Conforme mostrado na Figura 2.18, para a carbonatação acelerada, o grau de carbonatação atinge valores máximos quando a umidade externa da amostra tem medidas próximas a 30%, enquanto que para carbonatação natural, esse número está entre 50% e 65%.

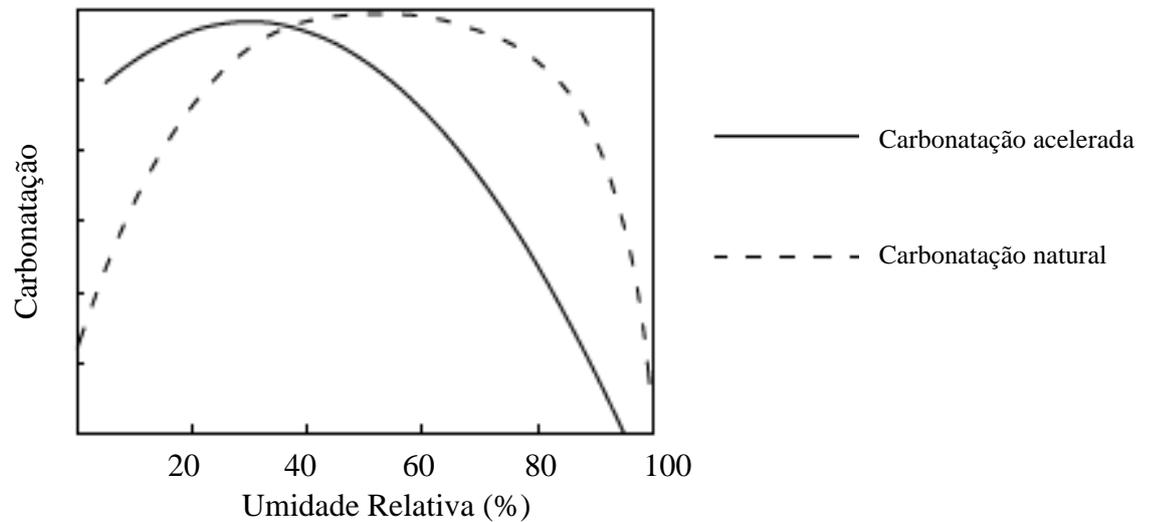


Figura 2.18 - Relação entre a umidade relativa para a profundidade de carbonatação acelerada e a carbonatação natural
 Fonte: adaptado de SIMAS, 2007, p.17 e 29.

Segundo Kropp e Hilsdorf (1995), comparando-se a profundidade de carbonatação em ensaios acelerados com a obtida em amostras armazenadas no ambiente, protegidas da chuva, verificou-se que uma semana em condições de aceleração correspondeu a quinze meses de exposição natural. Em um estudo de carbonatação de concretos realizado por Ho e Lewis (1987), os resultados mostraram que uma semana em câmara de carbonatação equivale a doze meses de carbonatação natural. Devido ao grande número de variáveis que influenciam no fenômeno da carbonatação, é difícil considerar uma correlação precisa nos mais variados estudos da carbonatação acelerada e a carbonatação natural.

2.1.6 Variação do pH em compósitos de matriz cimentícia

Uma solução é determinada ácida ou básica de acordo com a concentração de íons hidrogênio dissolvidos em relação à água. Na água pura, as proporções entre os íons hidrogênio (H^+) e íons hidroxila (OH^-) para a molécula de água (H_2O) são iguais e equivale a 1×10^{-7} . Assim, o produto iônico da água é dado conforme mostra a Equação 2.14. Quando os ácidos são dissolvidos em água, produzem íons de hidrogênio (H^+), e, quando as bases são dissolvidas em água, produzem íons de hidroxila (OH^-).

$$(H^+) \cdot (OH^-) = (1 \times 10^{-7}) \cdot (1 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-14} \quad (2.14)$$

Segundo Eglinton (2008), a acidez de uma solução é medida a partir do pH (potencial hidrogeniônico) que é o logarítmo negativo na base 10 da concentração de íons de hidrogênio que vai de uma escala de 0 a 14 e é expressa em moles/litro (EQUAÇÃO 2.15).

$$pH = -\log(H^+) \quad (2.15)$$

Isso significa que um pH = 9 é dez vezes mais alcalino que um pH = 8, ou, 100 vezes mais alcalino que um pH = 7. A proporção de íons hidrogênio (H^+) da água pura é 10^{-7} , indicando que seu pH é igual a 7 moles/litro. Desse modo, quanto mais íons de hidrogênio, menor será o pH fazendo com que a solução que compõe o líquido intersticial presente nos poros do concreto seja mais ácido; e quanto mais íons de hidroxila, maior será o pH fazendo com que o concreto seja mais alcalino.

Dentro dos poros do concreto estão dissolvidos vários íons OH^- provenientes das bases alcalinas, que são responsáveis pelo pH alcalino, garantindo a passivação das armaduras (NEPOMUCENO, 2005). Com a perda da alcalinidade, o concreto passa a trabalhar como um eletrólito formando pilhas galvânicas que provocam a migração dos íons, fechando o circuito elétrico da corrosão.

Segundo Bouny *et al.* (2014), a carbonatação consome os álcalis do cimento reduzindo os íons OH^- . Inversamente proporcional, a quantidade de íons H^+ aumenta baixando o pH do líquido intersticial. O mesmo acontece com as adições minerais, que também consomem os álcalis do cimento. A cinza volante e a escória de alto-forno diminuem levemente o pH em

relação ao cimento Portland comum, entretanto, a adição da sílica ativa em substituição parcial ao cimento, reduz sensivelmente o pH conforme mostra a Figura 2.19. Para concretos com relação $a/c = 0,5$ e substituição de 20% do cimento pela sílica ativa, verifica-se uma queda de 1 ponto na escala do pH em relação ao traço que utilizou apenas cimento Portland, após 4 semanas de cura. Para a substituição de 30%, a redução atinge 2 pontos na escala do pH após 8 semanas de cura. Caso a substituição não ultrapasse 10%, a redução do pH é pequena e sem grandes prejuízos para os compósitos de matriz cimentícia.

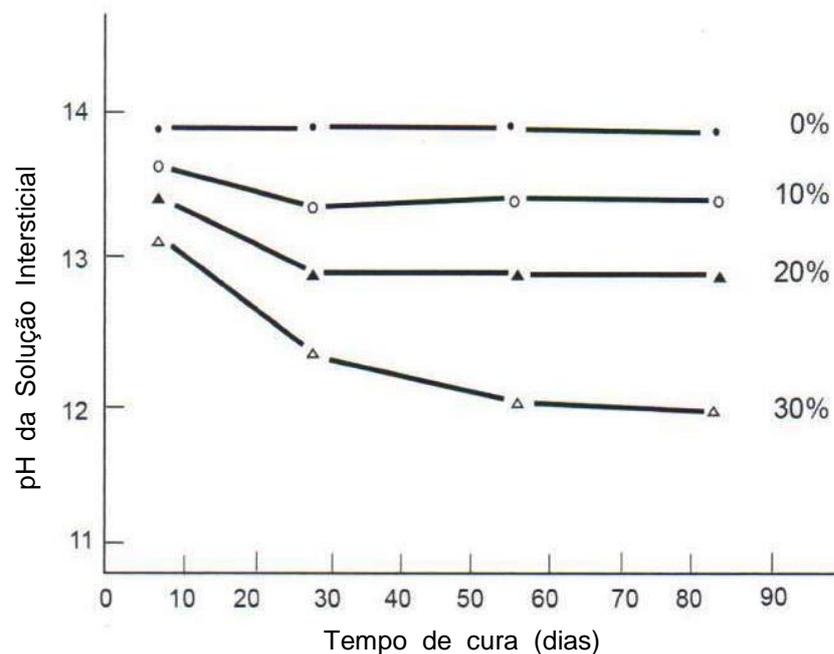
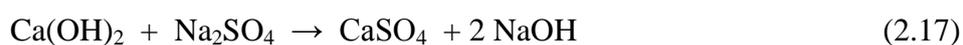


Figura 2.19 - Influência da porcentagem de sílica ativa sobre o pH da pasta de cimento
Fonte: PAGE, 1983 *apud* BOUNY *et al.*, 2014, p.270.

Costuma-se descrever que a alcalinidade da solução nos poros da matriz cimentícia é basicamente decorrente da presença do Ca(OH)_2 . De fato, as principais bases alcalinas presentes logo após a mistura de um concreto, que mantém o pH acima de 12,5 são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), formados após reações do Ca(OH)_2 com sulfatos alcalinos, conforme mostram as Equações 2.16 e 2.17 (BOUNY *et al.*, 2014).



Isso ocorre, mesmo que o teor de CaO no cimento, com aproximadamente 20%, seja muito maior do que a proporção dos óxidos alcalinos Na₂O e K₂O, correspondente a menos de 1% (SAGUES *et al.*, 1997). A principal diferença entre o hidróxido de sódio (ou potássio) e o hidróxido de cálcio é a solubilidade desses produtos químicos produzidos pela carbonatação. A solubilidade do hidróxido de cálcio é muito baixa (1 g/l) comparada ao do hidróxido de sódio ou de potássio (acima de 1000 g/l), mantendo o Ca(OH)₂ na forma sólida no interior da pasta de cimento Portland (MYOUNG *et al.*, 2014). Em uma solução saturada de hidróxido de cálcio, a concentração de H⁺ é de cerca de $1 \times 10^{-12,4}$ e o pH é de cerca de 12,4. Em uma solução de hidróxido de sódio, a concentração de H⁺ é de 1×10^{-14} e o pH equivale a 14 (GRUBB *et al.*, 2007). Apesar disso, Pu *et al.* (2012) verificaram por meio do ensaio de fotometria de chama, realizada em amostras carbonatadas que, a concentração de íons K⁺ e Na⁺ na solução dos poros, foram reduzidas para aproximadamente 10% de seus valores originais, já com 3 dias de carbonatação acelerada.

De acordo com Eglinton (2008), para diferentes concentrações de CO₂ presentes na atmosfera, existem diferentes valores de pH quando o mesmo é dissolvido em água. Conforme mostrado na Tabela 2.6, uma concentração de CO₂ igual a 0,03% em volume e à pressão atmosférica, é solúvel em água na proporção de 0,00054 gramas por litro, resultando em uma solução com pH no valor de 5,72. O CO₂ a 0,3% em volume, é solúvel em água em uma proporção 10 vezes maior, originando uma solução com pH igual a 5,22. Logo, quanto maior o volume de CO₂ na atmosfera, mais ácida será a solução nos poros do concreto.

Tabela 2.6 - pH e solubilidade do CO₂

% CO ₂ Atmosfera	valor Ph	CO ₂ dissolvido (g/l)
0,03	5,72	0,00054
0,3	5,22	0,0054
1.0	4,95	0,19
10	4,45	0,18
100	3,95	1,8

Fonte: adaptado de EGLINTON, 2008.

2.1.7 Medição da profundidade da carbonatação

Segundo Kulakowski (2002) e Figueiredo (2005), existem vários métodos de ensaio para determinar a profundidade de carbonatação, dentre eles a difração de raios X (DRX), a análise térmica diferencial (ATD) associada à termogravimetria (TGA), a espectroscopia por infravermelho (FTIR), a microtomografia de raios X (μ -CT), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os indicadores ácido/base, isto é, indicadores do potencial hidrogeniônico (pH). Os métodos são utilizados de acordo com a sua disponibilidade, muitas vezes para comparar com algum outro método e complementar a pesquisa.

A análise de DRX é usada na identificação mineralógica em materiais que apresentem uma estrutura cristalina, e pode determinar a intensidade de distribuição de cristais de Ca(OH)_2 e CaCO_3 (CHANG E CHEN, 2006). A ATD e a TGA são empregadas simultaneamente com a utilização de uma termobalança. A ATD é uma técnica que se baseia na medição de diferenças de temperatura entre dois materiais em função da temperatura ou do tempo (análise qualitativa), assim determina a temperatura na qual ocorre o pico de decomposição do Ca(OH)_2 em $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. A TGA é uma técnica de caracterização que mede a variação de massa em função da temperatura ou do tempo (análise quantitativa), assim permite determinar a concentração de Ca(OH)_2 e CaCO_3 presentes por meio da decomposição pelo calor (VILLAIN *et al.*, 2007). A FTIR fornece o espectro de infravermelho da amostra e assim é possível determinar a profundidade que ocorre o pico das ligações C-O presente nos cristais de CaCO_3 , correspondente à frente de carbonatação. Lo e Lee (2002) utilizaram a espectroscopia por infravermelho em seus estudos e conseguiram identificar as alterações de espectro associadas com a presença de Ca(OH)_2 e as transformações morfológicas de C-S-H.

A μ -CT permite avaliar a diferença da densificação da matriz cimentícia do material entre a parte carbonatada e não carbonatada, por meio da análise de informações em imagens 3D. Por meio da MEV, é possível observar a presença ou não de cristais de CaCO_3 , em suas variadas formas cristalinas (FIGUEIREDO, 2005).

Pode-se medir a profundidade da frente de carbonatação utilizando-se indicadores ácido/base, por meio da verificação da mudança de cor da solução aspergida em função do pH do concreto. Segundo Ribeiro *et al.* (2014), este é o procedimento mais simples a ser efetuado em obra, tem baixo custo de execução e é um método parcialmente destrutivo, havendo

necessidade de reparo após o ensaio. Normalmente, a fenolftaleína mantém-se incolor em pH inferior a 9 e apresenta uma coloração vermelho púrpura em pH básicos superiores a 9, mas a sua cor pode mudar para valores entre pH=8,2 e pH=9,8 (SILVA, 1995). Já Ribeiro *et al.* (2014) sugere que a fenolftaleína tem cor róseo-avermelhada para valores de pH iguais ou superiores a 9,5 e incolor abaixo dessa medida. Para Grubb *et al.* (2007), a mudança de cor da solução de fenolftaleína ocorre para valores de pH entre 9 e 9,5. De acordo com outros pesquisadores, a faixa de viragem desta solução só ocorre quando o pH atinge valores entre 8,0 e 10 (Yu *et al.*, 2010; McPolin *et al.*, 2009; BERNAL *et al.*, 2014).

De acordo com Chang e Chen (2006), em trabalhos realizados para verificar a profundidade da carbonatação utilizando métodos mais sofisticados, tais como a difração de raios X, a termogravimetria e a espectroscopia por infravermelho, a estrutura microscópica do concreto evidenciou profundidades de carbonatação maiores aos valores medidos pelos indicadores ácido/base. Isso ocorre porque o dióxido de carbono pode reagir em profundidades muito maiores do que as indicadas pela fenolftaleína. Lo e Lee (2002) obtiveram valores da profundidade de carbonatação, realizada pelo método de espectroscopia por infravermelho, 23,9 % maiores que os apresentados pela fenolftaleína. A espectroscopia por infravermelho não pode fornecer uma linha contínua da profundidade da carbonatação, mas sugere-se que ela conseguiu identificar a frente parcialmente carbonatada com mais precisão do que o indicador de fenolftaleína. A profundidade de carbonatação deve ser determinada para saber se há uma espessura suficiente de concreto não carbonatado para proteger a armadura e, conseqüentemente, a vida útil da estrutura.

Segundo Bouny *et al.* (2014), a carbonatação é associada à redução gradativa do pH. Conforme se observa na Figura 2.20, à medida que a carbonatação projeta-se para a superfície do concreto, a medida do pH que inicialmente se encontrava acima de 11,5 é reduzido para valores próximos a 8,5.

A figura mostra a existência de uma faixa de concreto em carbonatação, situada entre o concreto são e o concreto já carbonatado. Haja vista que o ponto de viragem máximo da fenolftaleína equivale aproximadamente a um pH = 9,8, a ocorrência de carbonatação nas regiões que apresentam valores de pH entre 11,5 e 9,8 não pode ser identificada por esse método.

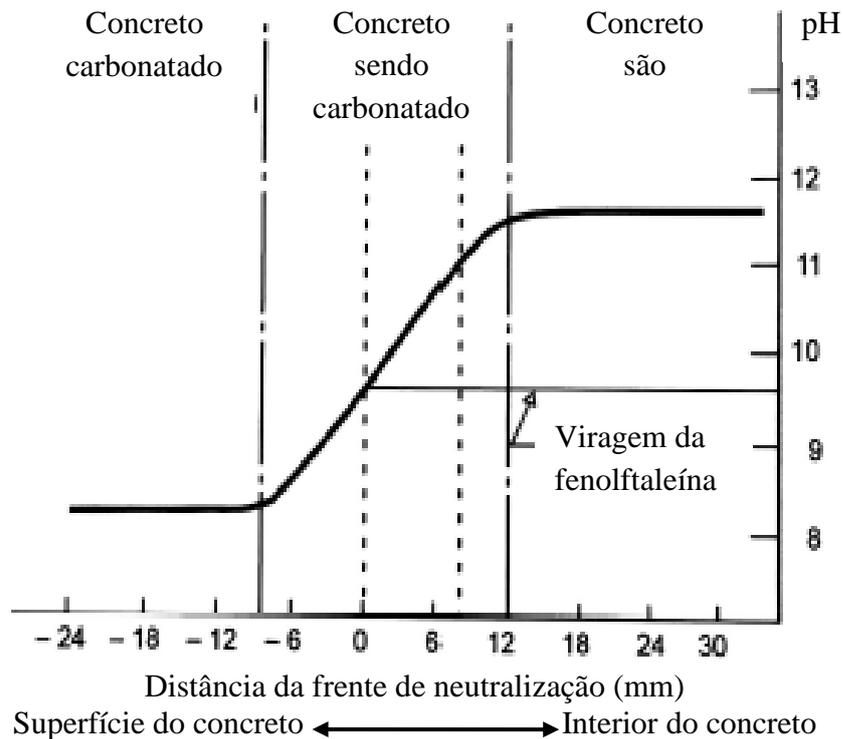


Figura 2.20 – Gradiente do pH ao nível da frente de carbonatação
 Fonte: KASHINO, 1984 *apud* BOUNY *et al.* 2014, p.274.

Sabendo que o valor de viragem da fenolftaleína está entre 8,2 e 9,8 e que a armadura pode despassivar para medidas de pH por volta de 11,5, a despassivação do aço pode ocorrer antes mesmo da carbonatação ser identificada pelo reagente de viragem. Entretanto, o uso de equipamento específico para leitura do pH em superfícies de compósitos de matriz cimentícia como um pHmetro, permite um monitoramento eficiente da variação do potencial hidrogeniônico induzida pela carbonatação, indicando que regiões em corpos de prova sofreram redução de alcalinidade antes mesmo da carbonatação ser detectada pelo ensaio utilizando a solução de fenolftaleína (LACERDA *et al.*, 2015).

É importante salientar que, ambos os métodos não são capazes de indicar a razão pela qual ocorreu a perda da alcalinidade, seja esta por carbonatação ou por outras causas, como exposição a ácidos, por exemplo. Assim, nos casos de investigação onde o fator causador da redução do pH não é conhecido, são necessárias análises laboratoriais (CEN 14630, 2006).

Segundo Neville (2012), a coloração cor-de-rosa indica a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mas não se pode afirmar a ausência total da carbonatação nessa área. A fenolftaleína diferencia regiões de

alta alcalinidade das regiões de baixa alcalinidade na solução dos poros, mas não consegue identificar se a redução do valor do pH é causada pela carbonatação ou por outros gases de ação ácida.

2.1.7.1 Recomendações normativas

Pode-se observar uma grande variação nos métodos e condições nas quais o material é submetido em estudos onde busca-se avaliar a profundidade de carbonatação, tornando difícil a comparação dos resultados de diferentes pesquisas. Diversas normas se propõem a tentar padronizar os testes de carbonatação natural e carbonatação acelerada, para a avaliação da profundidade da carbonatação nos compósitos de matriz cimentícia.

a) RILEM CPC-18 (1988)

Para determinar a profundidade da camada carbonatada em superfície de compósitos cimentícios, a União Internacional de Laboratórios e Especialistas em Materiais de Construção, Sistemas e Estruturas (RILEM, do nome em francês) por meio de sua instrução normativa CPC-18 (1988), recomenda que o ensaio seja executado utilizando indicador composto por uma solução com 1% de fenolftaleína em 70% de álcool etílico.

A norma RILEM CPC-18 (1988) sugere aspergir a solução, na forma de névoa, na região recém-fraturada a fim de evitar a carbonatação devido à ação do CO₂ presente no ar em contato com a face exposta. De acordo com a norma, a solução a base de fenolftaleína apresenta coloração vermelha quando o pH atinge medidas acima de 9,2 e mantém incolor para valores abaixo. A norma não determina que os corpos de prova devam ser obrigatoriamente rompidos, mas menciona que realizar cortes utilizando serra não é um procedimento adequado. Antes de aspergir a solução, a superfície quebrada deve ser imediatamente limpa de poeira ou partículas soltas. Após a secagem da solução, pode-se aspergir uma resina para manter a cor da fenolftaleína para futuros estudos.

A RILEM CPC-18 recomenda que a medição deva ser realizada sobre a superfície da amostra recém-separada ou 24 horas após se aspergir a solução de fenolftaleína, quando a diferença das partes carbonatada e não carbonatada serão mais evidentes. A profundidade será a média calculada das medições máxima e mínima de todos os lados da amostra. Para a medição de

corpos de prova prismáticos, os cantos das amostras e grandes profundidades devem ser desconsiderados, pois o ataque e difusão do CO₂ acontecem por meio de duas frentes distintas. Para carbonatação acelerada, esse método não sugere nenhuma condição específica, mas os procedimentos do ensaio devem ser definidos com precisão e seguidos durante os testes. Para carbonatação natural com amostras armazenadas em local interno, os valores de CO₂, temperatura e umidade são definidos a 0,03%, 20°C e 65% respectivamente. Quando as amostras forem armazenadas em local externo, devem ser protegidas da chuva com espaço livre ao redor das amostras de no mínimo 20 mm para livre circulação de ar. As datas recomendadas para os testes são 7, 28, 90, 180 dias e 1, 1,5, 2, 3 anos após a primeira exposição ao CO₂, dependendo da condição de exposição (acelerada ou natural respectivamente).

b) NORDTEST METHOD: NT Build 357 (1989)

A Nordtest NT Build 357 (1989) especifica testes referentes ao monitoramento da profundidade de carbonatação acelerada em laboratório, por meio do uso de uma solução indicadora de pH composta por 1g de fenolftaleína dissolvida em 500 ml de álcool etílico e 500 ml de água destilada ou deionizada.

O método pode ser utilizado em corpos de prova cilíndricos ou prismáticos fabricados com concretos ou argamassas. A preparação das amostras é rigorosamente especificada nesse método: os corpos de prova devem ser preparados com fator a/c igual a $(0,60 \pm 0,01)$, slump de (120 ± 20) mm e agregado de dimensão de no máximo 16 mm. As amostras são desmoldadas após 24 horas e mantidas em cura submersa em temperatura de (20 ± 2) °C até os 14 dias de idade. Após esse período, são colocados em ambiente protegido, a temperatura de (20 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 5) % até 28 dias de idade, antes de serem submetidos à carbonatação. Durante a carbonatação, sugere-se que as amostras sejam mantidas em condições controladas de 3% de CO₂ e (55 a 65) % de umidade relativa. A temperatura não é especificada para esse método.

A profundidade da carbonatação é medida após se aspergir a solução indicadora de fenolftaleína na superfície recém-fraturada. O concreto ou argamassa não carbonatado é colorido de vermelho, enquanto a parte carbonatada mantém-se incolor. De acordo com a norma, a faixa de viragem do indicador da solução de fenolftaleína ocorre quando do pH

atinge valores entre 8,3 e 10. A profundidade de carbonatação deve ser medida em milímetros, da superfície do concreto ou argamassa, até a linha onde o CO₂ reduziu a alcalinidade e o material passa da cor incolor para vermelho. No caso de diferentes medidas para a profundidade de carbonatação, a média deve ser calculada. Para corpos de prova prismáticos, a medição dos cantos das amostras deve ser ignorada, pois o CO₂ penetra através de duas frentes distintas.

c) Portuguese Standard LNEC E391 (1993)

A norma LNEC E391 (1993) recomenda que para o preparo das amostras, as mesmas devem ser submetidas à cura submersa por um período de 14 dias à temperatura de (20 ± 2) °C, e então acondicionadas em ambiente fechado com a umidade relativa em torno de (50 ± 5) % e temperatura à (20 ± 2) °C, até atingir 28 dias de idade. Após esse período de cura, os corpos de prova destinados a carbonatação acelerada, devem ser expostos à câmara de carbonatação com condições controladas de CO₂ igual a $(5 \pm 0,1)$ %, umidade relativa entre (55 e 65) % e temperatura de (23 ± 3) °C. Os procedimentos para medição da profundidade da carbonatação seguem os mesmos métodos recomendados pela RILEM CPC-18 (1988).

d) French Test Method AFPC-AFREM (1997)

A AFPC-AFREM (1997) recomenda o uso de um indicador de pH composto por uma solução com 1% de fenolftaleína em 70% de álcool etílico. As amostras são preparadas e mantidas em cura submersa por um período de 28 dias. Para os testes com carbonatação acelerada, é utilizado uma câmara de carbonatação, onde os corpos de prova são acondicionados em ambiente com a umidade relativa a 65 %, temperatura a 20 °C e concentração de CO₂ a 50 %. A profundidade da carbonatação então é medida em diferentes idades de exposição à câmara. Para os testes de carbonatação natural, as amostras são mantidas em ambiente fechado, com condições climáticas controladas de umidade relativa e temperatura a 50 % e 20 °C respectivamente, até o dia dos testes de carbonatação.

e) EN 13295 (2004)

O Comitê Europeu de Normalização (CEN) *British Standard European Norm* (BS EN) 13295 (2004) recomenda esse método para medir a resistência do material contra a carbonatação

quando avaliado sob as condições de ensaio acelerado. As amostras prismáticas são preparadas de acordo com norma europeia CEN EN 196-1 (1995), onde são cobertas com um filme plástico por 24 horas. Os CPs são desmoldados e novamente envolvidos com um filme plástico por mais 48 horas. As amostras são mantidas em condições de umidade relativa $(60 \pm 10) \%$ e temperatura a $(21 \pm 2) ^\circ\text{C}$ por um período de mais 25 dias. A norma relata que esse processo é feito para manter uniforme o teor de umidade das amostras e que nessas condições de ensaio, os produtos formados pela carbonatação acelerada são semelhantes aos observados em ensaios de amostras em carbonatação natural.

Após o período de cura, os corpos de prova são expostos à câmara de carbonatação acelerada com ambiente controlado de CO_2 igual a 1 %, umidade relativa $(60 \pm 10) \%$ e temperatura a $(21 \pm 2) ^\circ\text{C}$. A profundidade da carbonatação é medida após os CPs serem mantidos por um período de 56 dias armazenados nestas condições.

f) EN 14630 (2006)

O Comitê Europeu de Normalização (CEN) *British Standard European Norm* (BS EN) 14630 (2006), sugere que a solução indicadora da diferença de pH deve ser composta por 1g de fenolftaleína dissolvida em 70 ml de álcool etílico ou isopropílico e 100 ml de água destilada ou deionizada. A carbonatação é medida fisicamente pelo uso de um paquímetro e solução de fenolftaleína conforme definido no padrão do CEN BS EN 14630 (2006). O ensaio pode ser realizado no local ou laboratório, em corpos de prova ou fragmentos retirados de estruturas de concreto endurecido. A especificação do CEN BS EN 14630 (2006) recomenda a seguinte metodologia para determinação da profundidade de carbonatação:

- corpos de prova devem ser divididos perpendicularmente à sua altura e fragmentos extraídos de estruturas devem ser coletados de forma perpendicular à superfície do concreto externo original;
- a solução indicadora de pH deve ser aspergida no corpo de prova ou na região recém-fraturada do concreto para que não haja tempo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagir com o CO_2 presente na atmosfera adulterando o resultado;
- a mudança de cor deve ser medida e registrada no prazo de 30 segundos após a pulverização;

- no caso de concreto muito seco, uma leve névoa de água pode ser aplicada na superfície dividida, imediatamente antes de aspergir a fenolftaleína;

A área central em vermelho representa um concreto não carbonatado (não ocorreu viragem da fenolftaleína), enquanto que na região incolor indica o concreto carbonatado (FIGURA 2.21). A norma sugere que, para valores de pH aproximadamente acima de 9, o indicador de fenolftaleína confere ao concreto uma cor vermelho-púrpura. Ensaios com fenolftaleína também podem ser realizados em amostras pulverizadas utilizando-se uma furadeira em sucessivas profundidades, tomando o cuidado de não contaminar a amostra com a cal livre da região não carbonatada.

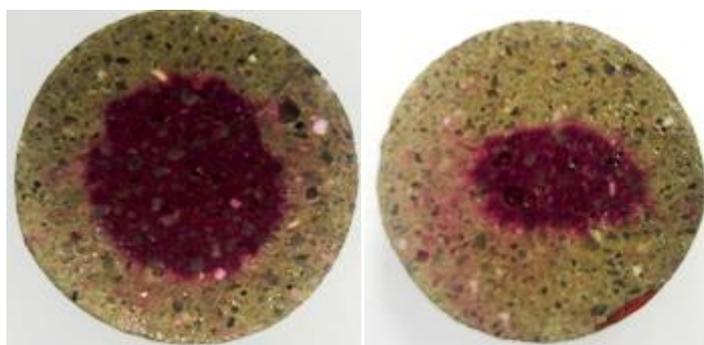


Figura 2.21 - Uso da fenolftaleína para identificar a carbonatação em corpos de prova de compósitos de matriz cimentícia em diferentes idades

- de acordo com a Figura 2.22, a profundidade de carbonatação é dada pela distância B (em mm) medida a partir da superfície externa do concreto (1) para a borda da região que se inicia a cor vermelho púrpura (3). Devido à frente de carbonatação (2) apresentar profundidades irregulares, deve ser medido os valores mínimos A e os valores máximos B para que se obtenha uma média;

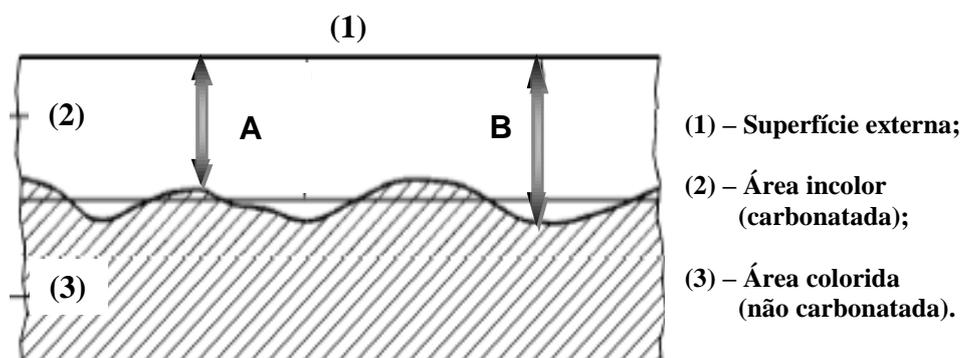


Figura 2.22 - Frente de carbonatação
 Fonte: CEN BS EN 14630, 2006, p.7.

- quando ocorrer bolsões isolados geralmente causados por rachaduras onde a profundidade máxima B é significativamente maior que as profundidades em A (FIGURA 2.23), então o valor fora do padrão deve ser excluído do cálculo médio.

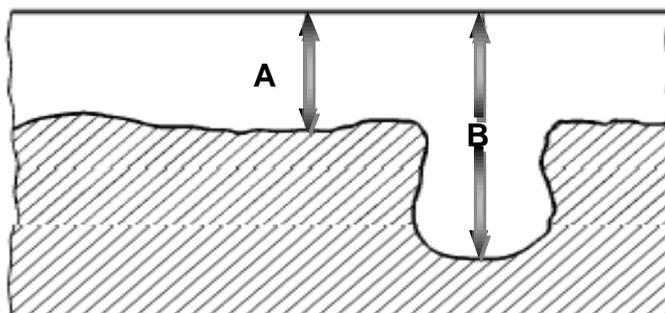


Figura 2.23 - Pontos de carbonatação irregulares
Fonte: CEN BS EN 14630, 2006, p.7.

g) ISO 1920-12 (2015)

A *International Organization for Standardization* - ISO 1920-12 (2015) especifica um método para avaliar e comparar a resistência à carbonatação em diferentes concretos da mesma classe de resistência, submetidos à carbonatação acelerada. Após a amostra permanecer por um período de pré-condicionamento e, em seguida, ser exposta a altos níveis de dióxido de carbono, a medição da profundidade da carbonatação é realizada.

A norma sugere que amostras cúbicas ou prismáticas nas dimensões de (100 x 100 x 400) mm sejam moldadas e cobertas por um filme impermeável. Devem passar por um período de cura de 28 dias submersos em água ou em câmara úmida, à temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de no mínimo 95 %. Em locais de clima quente, a temperatura da água ou câmara úmida pode ser na faixa de $(27 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Após a cura de 28 dias, as amostras são mantidas a temperatura de $(18 \text{ a } 29) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de (50 a 70) % por mais 14 dias, antes de suas partes superior e inferior serem seladas com parafina ou material semelhante, para prevenir o ingresso de CO_2 .

As amostras são armazenadas em uma câmara de carbonatação com condições controladas de CO_2 , temperatura e umidade relativa, pré-definidos a $(3,0 \pm 0,5) \%$, $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $(55 \pm 5) \%$, respectivamente, por um período de 70 dias. Em locais de clima quente, as condições na câmara de carbonatação podem ter temperatura $(27 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(65 \pm 5) \%$.

Condições diferentes podem ser usadas em todas as etapas, mas devem ser relatadas no trabalho. Após esse período, os cubos são divididos ao meio, perpendicularmente às faces expostas, sendo então a profundidade de carbonatação medida. Quando a intenção é medir a profundidade da carbonatação em uma mesma amostra, após cada período de exposição, uma fatia 50 milímetros é quebrada e testada para a profundidade de carbonatação. As faces das extremidades divididas são seladas, e o restante devolvido para a câmara de carbonatação. Nesse caso, as idades de exposição na câmara de carbonatação sugeridas são 56, 63 e 70 dias. A norma comenta que o corte com serra não é adequado.

A carbonatação é medida usando-se uma solução de fenolftaleína como indicador de pH, composto por 1 g de fenolftaleína em pó dissolvida em 70 ml de etanol e 30 ml de água deionizada, pulverizada sobre a superfície limpa do concreto recém-separado. A profundidade da carbonatação é dada pela média da medição de 5 pontos em cada face, ou pela média de 20 pontos quando é medida em apenas uma face da amostra fatiada. A profundidade de carbonatação será determinada pela medida perpendicular à superfície exposta da amostra com uma precisão de 0,5 mm por ponto medido. Devem ser desconsiderados poros profundos e grandes agregado no cálculo médio da profundidade.

Variações de peso, resistência mecânica e permeabilidade também são monitoradas nos trabalhos sobre carbonatação, mas estas medições não são especificadas como uma parte dos métodos e normas de ensaio (BERNAL *et al.*, 2014).

2.1.7.2 Outras técnicas de medição do pH

De acordo com Bouny *et al.* (2014) e Grubb *et al.* (2007), logo após a hidratação dos compostos anidros do clínquer, é possível medir o pH básico no líquido intersticial do concreto com valores entre 13,5 e 14. Entretanto, medir somente o valor do pH não é suficiente para a avaliação do risco ácido que o concreto está sujeito, uma vez que não fornece informações sobre quais os agentes ácidos estão presentes na solução (EGLINTON, 2008).

O pH de uma solução no interior do concreto pode ser medido utilizando várias técnicas: sonda de pH com um medidor digital, onde o sensor é colocado em contato com a superfície umedecida do concreto ou colocado em uma solução diluída com amostra em pó do concreto; fitas que medem o pH, que são posicionadas na superfície molhada do concreto e depois

comparadas com uma cartela de cores identificando o pH pela cor correspondente; indicadores em forma de lápis, que compara a cor do risco no material com uma tabela de cores.

a) Sonda Indicadora de pH (pHmetro)

Os testes de pH são usualmente realizados em soluções líquidas para indicar o grau de acidez ou alcalinidade, relatado pelo logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio da mesma. Deste modo, a medição do pH diretamente na superfície de uma substância sólida como o concreto, se torna uma tarefa difícil. Ao longo dos anos, os estudos sobre o pH de um sólido eram feitos em uma fração de pó obtida do material, diluídos em líquidos. Atualmente, aparelhos mais avançados possibilitam a medição do pH em superfícies planas, sem a necessidade de preparo em solução.

O pH do concreto ou argamassa cimentícia pode ser medido utilizando um equipamento munido de um sensor (FIGURA 2.24), que tem a capacidade de fornecer o valor do pH quando inserido em uma solução, ou quando em contato com a superfície sólida e plana do material a ser estudado. Para a medição em superfície plana, o simples contato da sonda com o material cimentício já é o suficiente para se conseguir o valor do pH. É necessário apenas que a superfície esteja limpa e com uma lâmina de água destilada ou deionizada, para uma melhor condutividade entre o eletrodo e a face (PU *et al.*, 2012).



Figura 2.24 - pHmetro para medir pH em superfície de matriz cimentícia

É recomendável que a calibração do equipamento siga as instruções do próprio fabricante, devido a grande variedade de modelos comercializados. A calibração, deve ser realizada com soluções de diferentes pHs, em pelo menos dois pontos, incluindo o ponto $\text{pH} = 7$ e outro ponto próximo ao pH do material a ser estudado, de modo a compensar um eventual desvio nos valores a serem medidos.

Para a medição do pH em um material extraído por lixamento ou perfuração, uma solução aquosa do material em pó deve ser preparada. Segundo a ASTM C 25 (2011), o valor do pH deve ser medido com uma sonda colocada em solução de 10 g da amostra em pó e 200 ml de água deionizada, após serem misturadas por 30 minutos e deixada em repouso por mais 30 minutos. É necessário colocar uma barra magnética quando a mistura é agitada para criar um campo magnético com a base do agitador garantindo deste modo uma agitação eficaz. O repouso é preciso para permitir que o material em suspensão se acomode e a temperatura estabilize em $(25 \pm 3) ^\circ\text{C}$. A norma estabelece que, para assegurar uma medição exata do pH, quando os valores obtidos para amostras muito alcalinas forem maior que 11,5, é obrigatório que todas as amostras e as soluções estejam a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ quando medidos, caso o equipamento não tenha um compensador de temperatura manual ou automático. Uma vez que a atividade dos íons H^+ é dependente da temperatura, também a temperatura influencia o valor de pH. Quando há um aumento na temperatura, o pH diminui, da mesma forma, uma diminuição na temperatura implica em um aumento no pH. Isso ocorre devido ao fato de que, com o aumento da temperatura da solução, as moléculas de água tendem a separarem-se em íons hidrogênio e oxigênio. Ao aumentar a proporção de moléculas decompostas, é produzido mais hidrogênio, diminuindo o pH da solução.

De acordo com o *International Concrete Repair Institute (ICRI)* norma 03740 (2003), deve-se preparar uma solução com 10 g da amostra passada na peneira $90 \mu\text{m}$ ($n^\circ 170$) e 90 g de água destilada ou deionizada, misturados por 1 minuto. Nesse caso, pode-se utilizar a sonda ou a fita indicadora de pH para a medição do pH.

Kakade (2014) sugere que, a coleta da amostra para medir o pH em superfície de concreto como pisos, deve ser feita com uma lixa $N^\circ 50$ em uma área com o diâmetro de aproximadamente 300 mm, por um período de (60 ± 10) segundos.

McPolin *et al.* (2007) extraiu amostras em pó perfurando os corpos de prova em diferentes profundidades, produzindo uma solução pó/água destilada na proporção 1:20. O pH da solução foi medido com uma sonda de pH após 24 horas de repouso. Em outro trabalho, McPolin *et al.* (2009) serrou as amostras em fatias com precisão de 3 mm e extraiu o fluido dos poros desses discos, usando um equipamento de extração de fluido de poros. Quando suficiente fluido foi obtido, o pH foi medido usando uma sonda de pH. Outros discos foram moídos a mão com um pilão até a consistência de pó e o pH foi medido em solução pó/água deionizadas, utilizando a sonda de pH.

Sagues *et al.* (1997) e Li *et al.* (1999), monitoraram o pH das amostras realizando pequenas perfurações no corpo de prova de concreto e, em seguida, enchendo os orifícios com água destilada. A amostra era mantida em umidade relativa igual a 100% e a evolução do pH da água depositada no furo era medida com um micro sensor de pH.

b) Fita Indicadora de pH

A ASTM F 710 (2011) sugere que se coloquem algumas gotas de água destilada ou deionizada na superfície do concreto limpo, formando um círculo de aproximadamente 25 mm de diâmetro. Esperar cerca de (60 ± 5) segundos, e então, mergulhar a fita ou papel indicador de pH nessa água. Remover a fita imediatamente e comparar com gráfico para determinar leitura do pH. Um gráfico fornecido normalmente com as listras lhe permite determinar o pH com base na mudança de cor da tira de teste conforme mostra Figura 2.25.



Figura 2.25 - Fita indicador de pH

Kakade (2014) sugere que o método de teste do pH fornecido pela ASTM F710 é falho, pois costuma medir o pH da água na superfície do concreto. Na Figura 2.26, Kakade mostra a incoerência do resultado obtido para o pH do concreto que é um material altamente alcalino, atingir valor igual a seis, relatado por técnicos e obtido por meio da ASTM F710.

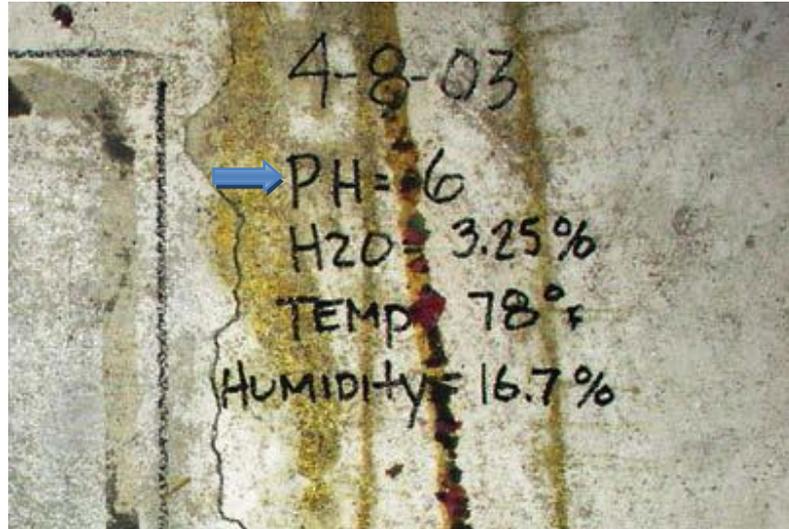


Figura 2.26 - pH do concreto igual a 6, obtido por meio da norma ASTM F710
Fonte: KAKADE, 2014, p.16.

c) Lápiz Indicador de pH

Para medição do pH com o lápis indicador (FIGURA 2.27), deve-se umedecer a superfície onde se deseja medir o pH. Após alguns segundos, risca-se a região até obter uma largura de faixa por volta de 1 cm e compara-se a cor obtida do risco com a cartela de cores, identificando o pH pela cor correspondente (GRUBB *et al.*, 2007).



Figura 2.27 - Lápiz indicador de pH
Fonte: GRUBB *et al.*, 2007, p.82.

Apesar de ser um método barato, não é fácil comparar a cor obtida com as cores da cartela, quando o pH atinge valores entre 10 e 13. Com base nos estudos realizados por Grubb *et al.* (2007), a temperatura e a taxa de diluição da amostra tem grande relevância sobre o pH, quando medido em uma solução. Grubb *et al.* (2007), compararam a medida do pH de uma superfície de concreto pelos métodos da fita de pH, pHmetro e Lápis de pH, obtendo valores nesta ordem igual a 10; 11,5 e inconclusivo. Para os ensaios da Fita e pHmetro, foi necessário lixar a superfície para extrair material e produzir a solução. Para o Lápis, o pH foi medido diretamente na superfície umedecida com água deionizada, mas a mudança de cor obtida não garantiu a nitidez necessária para se distinguir entre as opções de cor fornecidas para os valores de pH entre 10 e 13.

Yu *et al.* (2010) compararam várias soluções indicadoras para estimar a carbonatação e o pH de materiais cimentícios, analisando as cores obtidas nas soluções lixiviadas, produzidas com amostras passante nas peneiras #50, #100 e #325 em diferentes tempos de dissolução, conforme mostrado na Figura 2.28. Os resultados demonstraram que o tamanho da amostra presente na solução tem menor influência na medição do pH para tempos de dissolução acima de 3 minutos. Além disso, a solução indicadora de pH combinando fenolftaleína e timolftaleína, mostrou maior eficácia para se estimar o início da carbonatação em comparação a solução de fenolftaleína sozinha.

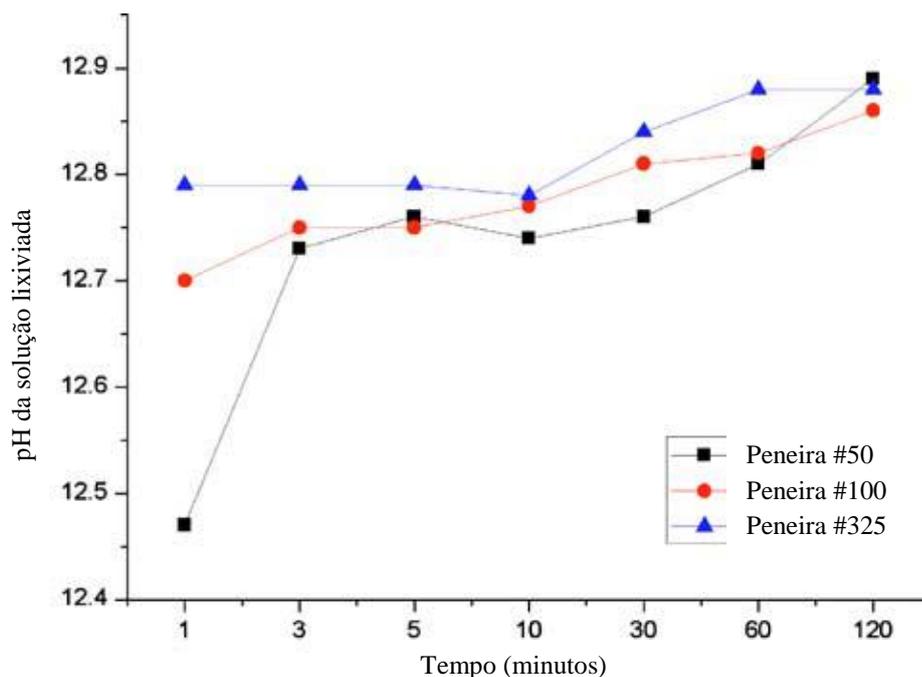


Figura 2.28 - Valores de pH de soluções produzidas com diferentes tamanhos de amostras
Fonte: YU *et al.*, 2010, p.5.

Kakade (2014) preparou duas amostras de concreto com diâmetro de 250 mm, onde coletou material pulverulento lixando manualmente em diferentes regiões por 30, 60 e 120 segundos. O pH da solução produzida foi medido com um medidor de pH digital e com uma fita indicadora de pH e obtiveram resultados semelhantes para todas as regiões.

2.2 Microtomografia de raios X (μ -CT)

O método da fenolftaleína pode determinar a profundidade da carbonatação em uma perspectiva 2D (duas dimensões). Já a microtomografia de raios X (μ -CT) é uma técnica não destrutiva que pode produzir informações em 3D com base no empilhamento de sessões 2D enquanto o CP é rotacionado em um eixo fixo, fornecendo dados da microestrutura interna do material analisado, como densidade, estrutura e distribuição de poros (JIANDE *et al.*, 2013; LYDZBA *et al.*, 2014).

O processo tomográfico consiste em girar o corpo de prova em etapas de ângulos iguais até completar 360°. A cada etapa, são adquiridos vários quadros gerando uma imagem. Após a captura das imagens, as mesmas são reconstruídas para uma visualização em 3D (LIMA *et al.*, 2006). A amostra é posicionada entre a fonte de raios X e o detector da forma mais adequada possível, a fim de se obter as melhores definições de imagem como é mostrado no modelo da Figura 2.29.

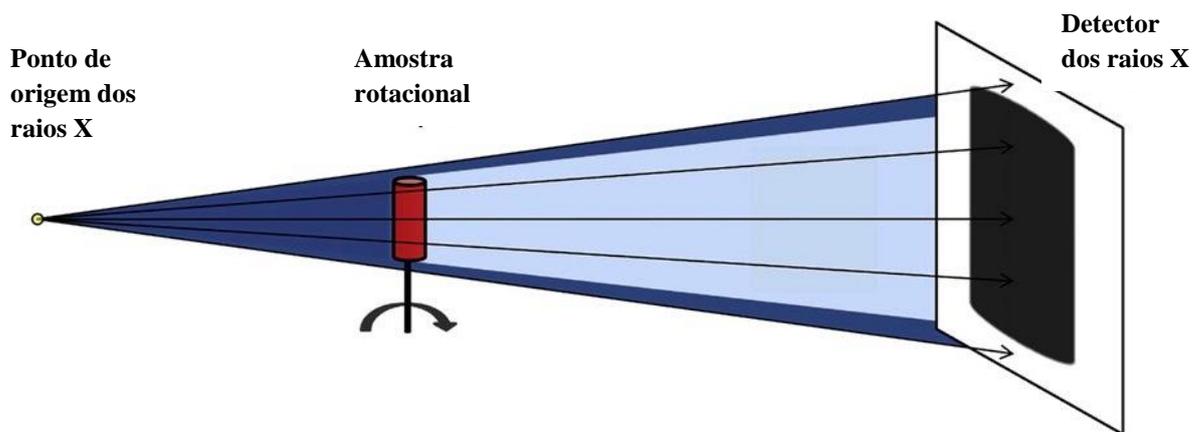


Figura 2.29 - Modelo do sistema tomográfico
Fonte: CNUdde e BOONE, 2013, p.3.

O ponto de origem dos raios X é composto por um tubo que emite ondas eletromagnéticas de alta frequência e alto poder de penetração. Os raios X passam pela amostra e são coletadas pelo detector, onde um tubo intensificador de imagem transforma os fótons de raios X em fótons de luz, acoplado a uma câmara de vídeo tipo CCD (*charge coupled devices*) obtendo as imagens radiográficas em tempo real, que são analisadas e reconstruídas, tornando possível a obtenção de um modelo 3D (LIMA *et al.*, 2006). A Figura 2.30 mostra esquematicamente as etapas da μ -CT desde a aquisição das imagens até os modelos em 3D.

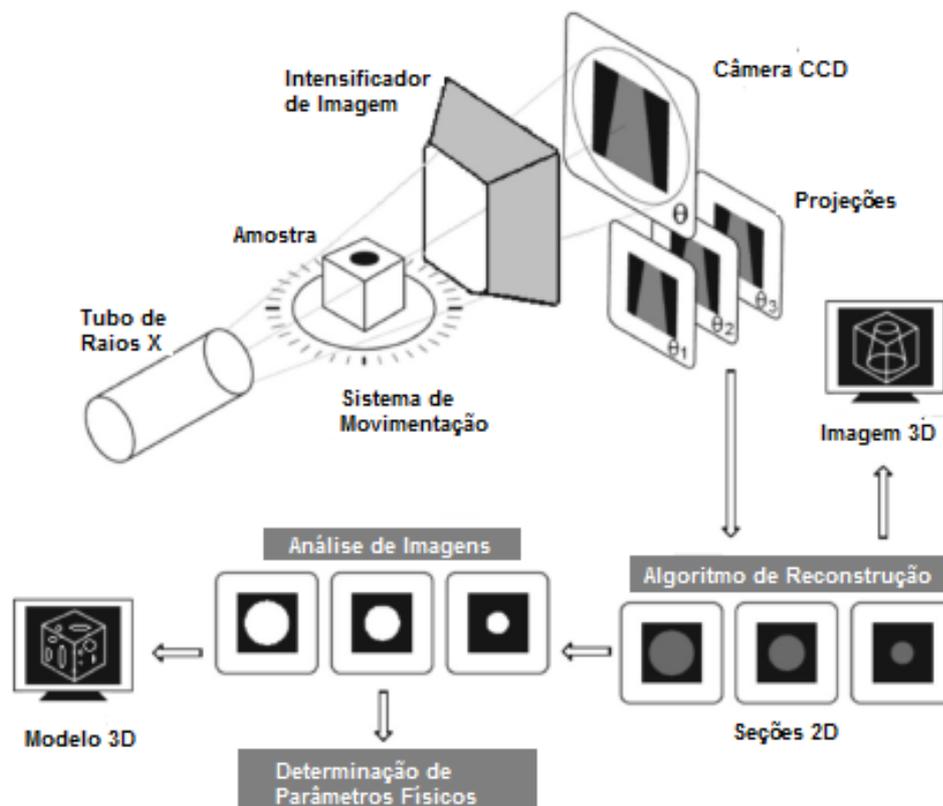


Figura 2.30 - Esquema ilustrativo detalhado da μ -CT
 Fonte: FERNANDES *et al.*, 2009, p. 37.

O interesse em se usar a μ -CT consiste no fato de ser uma técnica não destrutiva, sem a necessidade de preparação prévia da amostra, que pode investigar a estrutura interna de um compósito cimentício, fornecendo valores de porosidade e densidade entre as partes carbonatada e não carbonatada, sem inviabilizar a mesma amostra para ensaios posteriores. Em contrapartida, o trabalho com a μ -CT exige utilizar amostras pequenas para uma melhor resolução nas imagens, e, no caso de algumas amostras fragmentadas, a porção pode não representar todas as propriedades do material estudado (CNUUDE; BOONE, 2013).

Com a μ -CT pode-se avaliar o percentual da porosidade aberta e total, a distribuição do tamanho dos poros, o índice de fragmentação e a dimensão fractal. O índice de fragmentação tem relação com a conectividade dos poros. Quanto menor o índice de fragmentação, maior é a conectividade dos poros e a permeabilidade do material. Já a dimensão fractal está relacionada com a distribuição espacial dos poros no interior da amostra (BERNARDES *et al.*, 2015).

Jiande *et al.* (2013) usaram a μ -CT para monitorar a evolução da frente de carbonatação na microestrutura de compósitos cimentícios, em diferentes idades de carbonatação acelerada. Para isso, foram utilizados corpos de prova cilíndricos nas dimensões de (4,64 x 8,01) cm moldados com argamassa de cimento Portland e mantidos em cura em uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por 3 meses. Após a cura, as amostras foram secas a temperatura de 50 °C por 48 horas, topo e base selados com parafina, e transferidos para câmara de carbonatação acelerada com concentração de CO_2 igual a $(20 \pm 3) \%$. As amostras foram avaliadas por um microtomógrafo com tensão máxima de 195 kV nas idades de 0, 3, 7, 14 e 28 dias. Após o início da carbonatação, os resultados para os tons de cinzas foram bem diferentes para as partes carbonatadas (cinza claro) e não carbonatadas (cinza escuro), conforme mostrado na Figura 2.31.

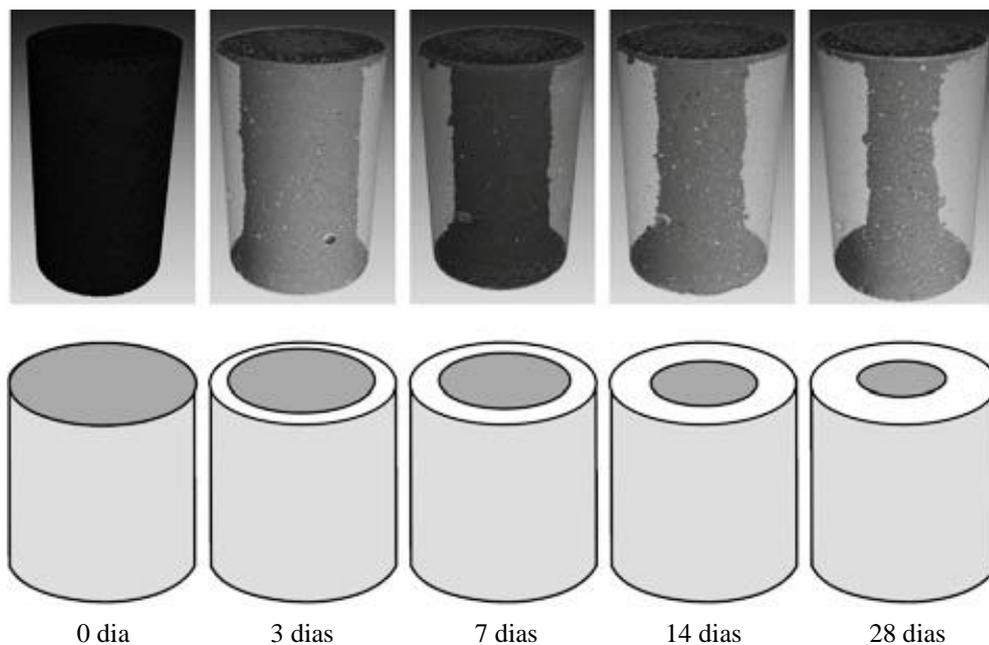


Figura 2.31 - Avanço da frente de carbonatação para diferentes idades
Fonte: JIANDE *et al.*, 2013, p.305.

Pessôa *et al.* (2012) utilizaram a técnica da μ -CT realizando uma comparação com os resultados obtidos por meio de um Scanner Comercial, para estudar a porosidade de corpos de prova cilíndricos medindo (2,5 x 5) cm, confeccionados com concreto. Observou-se uma boa relação entre os valores encontrados pelos dois métodos, para o mesmo tipo de amostra.

Lydzba *et al.* (2014) aplicaram a μ -CT para realizar uma análise do comportamento de degradação microestrutural em uma amostra cilíndrica de concreto, de dimensões (5 x 10,1) cm, retirada da parede do sistema de esgoto da cidade. A amostra foi primeiramente analisada com uma solução indicadora de pH que revelou uma profundidade de carbonatação de 0,5 cm. Depois foi usado um microtomógrafo modelo Skyscan 1172, que possui tensão máxima de 100 kV. A imagem inicial (1), não mostrou diferenças entre a parte carbonatada e não carbonatada devido a baixa resolução fornecida pelo equipamento. Apesar disso, após um corte e aproximação da superfície do material (2), conseguiu-se reconstruir a imagem e verificar a diferença de tons cinza claro (parte superficial mais densa) e cinza escuro (parte interior menos densa), identificando as diferenças de densidades como mostra a Figura 2.32. Como foi mencionado anteriormente, o composto cimentício carbonatado tende a ter maior densidade do que o não carbonatado.

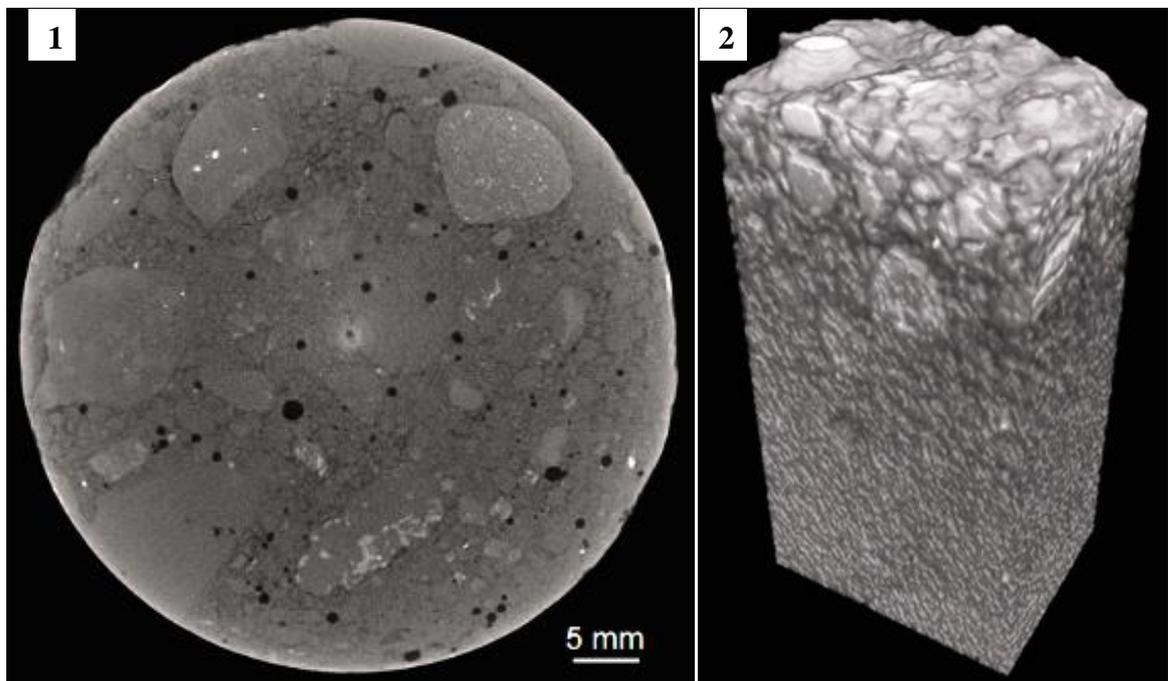


Figura 2.32 - Diferença de densidade para imagens 2D e 3D reconstruídas
Fonte: LYDZBA *et al.*, 2014, p.51.

Bernardes *et al.* (2015) analisaram a estrutura de poros em diferentes datas de amostras moldadas com argamassa de cimento Portland nas dimensões (2 x 4) cm, utilizando a técnica de μ -CT. Para os diferentes pontos de interesse estudados no CP de 7 dias, não houve uma variação significativa no diâmetro dos poros, enquanto que para o CP de 28 dias, a região central demonstrou o diâmetro dos poros ligeiramente menor do que as outras regiões. Observou-se que, em geral, houve uma redução no diâmetro dos poros de 7 para 28 dias.

2.3 Picnometrias

Para complementar os estudos sobre a porosidade e seu efeito sobre o avanço da frente de carbonatação, pode-se utilizar de forma associada as técnicas de picnometria de gás hélio (He) e picnometria de mercúrio (Hg). A porosidade é o volume dos espaços vazios de uma amostra em relação ao seu volume total. É considerada porosidade fechada, quando os vazios não tem conectividade com o exterior, mas podem estar conectados entre si, e porosidade aberta, quando se comunicam entre si e com o exterior. O volume, forma e dimensão dos poros desses vazios tem grande influência na resistência e durabilidade dos compósitos cimentícios. Para uma mesma porosidade, poros menores resultam em maior resistência.

A resistência à compressão é considerada como uma das mais importantes propriedades do concreto, pois nos permite uma inferência de qualidade da estrutura. A densidade e a presença de vazios na matriz cimentícia do material está diretamente ligada às propriedades físicas e mecânicas do concreto. Quanto maior a porosidade, menor será a resistência do material. Quanto maior a intercomunicabilidade da rede de poros, menor é a durabilidade do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Além disso, é importante classificar os poros, pois em uma amostra há uma grande variedade de formas e tamanhos de poros. Existem várias categorias de tamanhos de poros descritos na literatura, sendo difícil dar uma classificação consistente para as faixas de macro, meso e microporos, que ainda são um assunto de intensas discussões. De acordo com Li e Li (2014), os poros do concreto podem ser classificados em quatro grandes tipos: poros de gel (com diâmetro < 10 nm), poros de transição (diâmetro de 10 a 99 nm), poros capilares (diâmetro de 100 a 1000 nm) e macroporos (diâmetro > 1000 nm).

Segundo Zdravkov *et al.* (2007), a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), classifica os poros de acordo com o tipo e tamanho, como mostra na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Classificação do tipo e tamanho dos poros

Tipo do poro	Tamanho do poro
Microporos	entre (0,4 e 2) nm
Mesoporos	entre (2 e 50) nm
Macroporos	entre (50 e 7.500) nm
Megaporos	maior que 7500 nm

Fonte: ZDRAVKOV *et al.*, 2007, p.389.

Helene (1993) sugere a classificação do concreto de acordo com o índice de vazios e absorção de água, como mostra a Tabela 2.8. Porosidade menor que 10 % pode indicar boa qualidade do concreto; entre 10 e 15 % aponta um concreto normal, porém permeável e não satisfatório para ambientes agressivos; porosidade acima de 15 %, muito permeável e mais suscetível à carbonatação.

Tabela 2.8 - Classificação do concreto em função da porosidade

Concreto armado	Porosidade	Absorção de água por imersão	Resistência (MPa)
Durável	menor que 10%	menor que 4,2 %	fck maior que 35 MPa
Normal	entre (10 e 15) %	entre (4,2 e 6,3) %	fck entre (20 e 35) MPa
Deficiente	maior que 15 %	maior que 6,3 %	fck menor que 20 MPa

Fonte: HELENE, 1993.

O volume total de poros em um sólido pode ser estimado por meio da relação entre a densidade real, obtida por meio da picnometria de hélio, e a densidade volumétrica, obtida pela picnometria de mercúrio (MAGALHÃES, 2007). A densidade é denominada real quando no cálculo do volume se considera apenas a parte sólida da amostra, excluindo poros e espaços vazios. A densidade aparente inclui no cálculo do volume os espaços vazios que

podem existir no interior da amostra como os poros fechados e inacessíveis. A densidade volumétrica inclui todos os poros e vazios do material (OLIVEIRA *et al.*, 2010; ROUQUEROL *et al.*, 1994).

A densidade (ρ) é a relação entre a massa (m) e o volume (V) de um material, dada pela unidade de concentração (g/cm^3), conforme é mostrado na Equação 2.18. A massa é a quantidade de matéria correspondente a um dado volume (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

$$\rho_{\text{material}} = \frac{m}{V} \quad (2.18)$$

Onde:

ρ_{material} = densidade do material

m = massa do material

v = volume do material

2.3.1 Picnometria de Hélio

A picnometria de Hélio é baseada na Lei de Boyle, que relata que a pressão absoluta e o volume de certa quantidade de gás confinado são inversamente proporcionais se a temperatura permanecer constante em um sistema fechado. No ensaio de picnometria de hélio, o gás hélio é usado como fluido de deslocamento por se tratar de um gás inerte, de pequeno tamanho atômico, penetrando nos microporos acessíveis da amostra de até 0,1 nm ou 1 angstrom (MOURA; FIGUEIREDO, 2002). Nesse caso, a amostra pode estar inteira para se determinar a porosidade aberta e a densidade aparente, ou a amostra é moída, para definir a densidade real.

O ensaio baseia-se em duas câmaras de volumes conhecidos V_m e V_z , situadas dentro do picnômetro, e ligadas por uma válvula de expansão conforme é mostrado na Figura 2.33. Uma câmara tem a finalidade de armazenar a amostra e a outra funciona como câmara de expansão. O gás é injetado a uma dada pressão, na câmara de expansão e, em seguida, a válvula de expansão é aberta relaxando a pressão para a segunda câmara contendo a amostra (ROMANO, 2013).

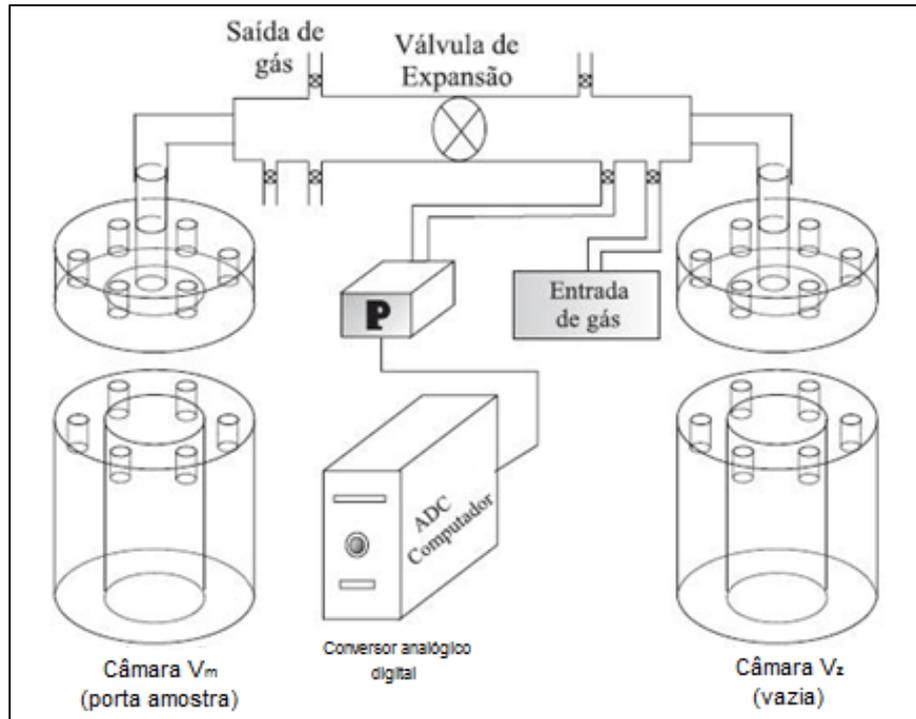


Figura 2.33 - Representação do picnômetro a gás
 Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2010, p.1385.

As mudanças de pressão que ocorrem nas câmaras do porta amostra (V_m) e de expansão (V_z) são regidas pela lei dos gases ideais mostrada na Equação 2.19, que estabelece uma constância na relação entre pressão, volume e temperatura para um gás ideal confinado. Considerando que não ocorrem variações de temperaturas dentro do equipamento e entre o equipamento e a vizinhança, aplica-se a lei dos gases ideais no estado inicial com a válvula fechada e no estado final com a válvula aberta (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

$$PV = nRT \quad (2.19)$$

Onde:

P = pressão absoluta (Pa)

V = volume do reservatório (m^3)

n = número de mols do gás (mol)

R = constante dos gases ideais = $8,314 (m^3 Pa mol^{-1} K^{-1})$

T = temperatura termodinâmica (K)

Segundo Smith (1996) *apud* Moura e Figueiredo (2002), a medida do equilíbrio da pressão é usada para calcular o volume sólido da amostra a partir das Equações 2.20 e 2.21, onde V_a é o volume da câmara da amostra, V_e é o volume da câmara de expansão e V_s é o volume do sólido.

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (2.20)$$

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (2.21)$$

2.3.2 Picnometria de Mercúrio

Para o ensaio de picnometria de Hg, usa-se um frasco de vidro totalmente preenchido com mercúrio. Uma amostra de massa conhecida é introduzida no frasco provocando o deslocamento de um volume de mercúrio. O mercúrio não penetra nos poros abertos da amostra devido à sua alta tensão superficial. O volume extravasado é pesado para obter a massa desse volume. De posse da massa do mercúrio derramado e da densidade específica do mercúrio (13,6 g/cm³), é possível calcular o volume do mercúrio deslocado conforme Equação 2.22.

$$V_{\text{mercúrio}} = \frac{m}{\rho} \quad (2.22)$$

Onde:

$V_{\text{mercúrio}}$ = Volume do mercúrio deslocado

m = massa do mercúrio

ρ = densidade do mercúrio

O volume deslocado do mercúrio é igual ao volume da amostra introduzida no frasco. Logo, conhecendo-se a massa e o volume da amostra, pode-se calcular a densidade volumétrica utilizando-se a Equação 2.18.

2.4 Incorporação de ar

2.4.1 Aditivo

Aditivo é um produto químico adicionado aos compósitos de matriz cimentícia para obter modificações específicas, ou modificações das propriedades normais do concreto e argamassa, com o fim de reforçar ou melhorar certas características, facilitando seu preparo e utilização (NEVILLE, 2012; PETRUCCI, 1995). Normalmente são adicionados em uma proporção que varia entre 0,05% e 5% da massa do material cimentício. A NBR 13529 (ABNT, 2013) define aditivo como o produto adicionado à argamassa em pequena quantidade, com a finalidade de melhorar uma ou mais propriedades, no estado fresco ou endurecido. A eficácia de cada aditivo depende de sua dosagem, de suas características, e das quantidades e tipos dos seus componentes como cimento e agregados (MARTIN, 2005). Com os aditivos, as propriedades de argamassas e concretos podem ser melhoradas na sua trabalhabilidade, tempo de pega, resistência e durabilidade, mas não compensam a baixa qualidade ou a dosagem incorreta dos materiais integrantes. Os problemas podem estar associados à incompatibilidade entre um determinado aditivo e o cimento ou de aditivos usados numa mesma mistura, sendo necessário estudos e ensaios de laboratório envolvendo esses materiais antes do uso em obras (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

A NBR 11768 (ABNT, 2011) classifica os aditivos de acordo com o tipo e sua finalidade: tipo P, plastificante ou redutor de água (mínimo 6% de redução); tipo A, acelerador do tempo de pega; tipo R, retardador do tempo de pega; tipo PR, plastificante e retardador do tempo de pega; tipo PA, plastificante e acelerador do tempo de pega; tipo SP, superplastificante (mínimo 12% de redução de água); tipo SPR, superplastificante retardador; tipo SPA, superplastificante acelerador e tipo IAR, incorporador de bolhas de ar.

2.4.2 Aditivo Incorporador de Ar - IAR

De acordo com a NBR 13529 (ABNT, 2013), o aditivo incorporador de ar é capaz de formar microbolhas de ar estáveis homogeneamente distribuídas na argamassa, conferindo-lhe melhor trabalhabilidade, redução do consumo de água e outras propriedades no estado endurecido. Segundo Martin (2005), os aditivos incorporadores de ar permitem a incorporação controlada de uma determinada quantidade de bolhas microscópicas de ar em

concretos, argamassas ou pastas, separadas entre si e uniformemente distribuídas. As microbolhas são inseridas na mistura e permanecem na matriz após o endurecimento.

Segundo Mindess *et al.* (2003), para quantidades de ar entre 3% e 6%, existem nos concretos endurecidos entre 0,1 e 0,4 bilhões de bolhas por m^3 com diâmetro na sua maioria inferior a 75 μm . A Figura 2.34 mostra a imagem obtida durante um ensaio de micrografia, onde observa-se pequenas bolhas esféricas com diâmetro de 50 μm até 1250 μm dispersas aleatoriamente ao longo da pasta. Na mistura da argamassa, o aditivo faz com que a água se torne um tipo de espuma fina, estabilizando as bolhas de modo que elas sejam aprisionadas na pasta durante o endurecimento.

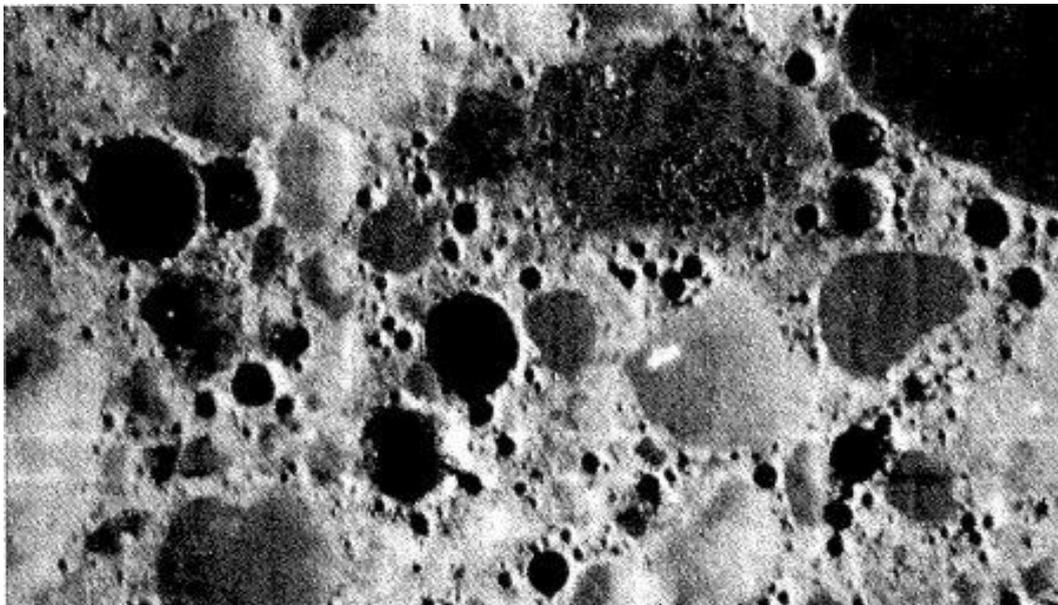


Figura 2.34 - Micrografia do ar incorporado ao concreto
Fonte: MINDESS *et al.*, 2003, p.170.

Os aditivos incorporadores de ar são tensoativos aniônicos, onde suas moléculas apresentam uma porção polar/hidrofílica (afinidade por água) e outra apolar/hidrofóbica (não tem afinidade por água). Conforme mostra na Figura 2.35 a parte polar (cabeça) é adsorvida pelas partículas de cimento, enquanto que a parte apolar (cauda) se une à microesfera de ar. A formação das bolhas de ar é causada pela agitação e aglutinação das partes polares dos tensoativos (MARTIN, 2005; ALVES, 2002).

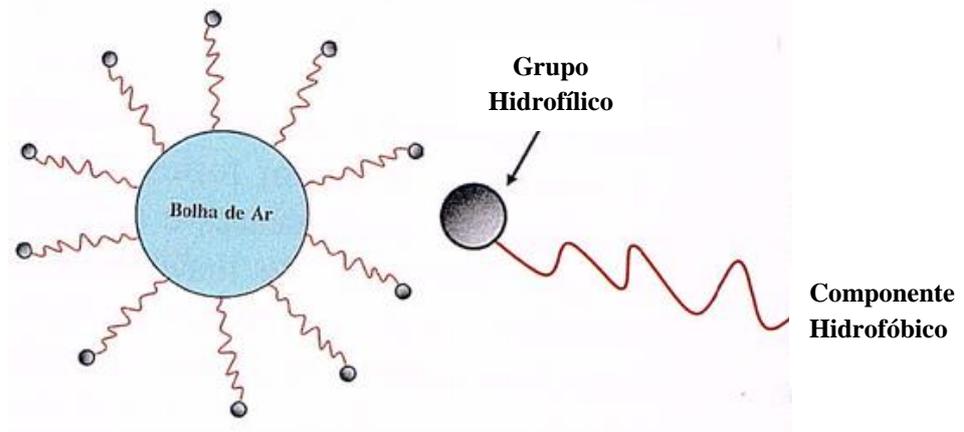


Figura 2.35 - Bolha de ar envolta por moléculas de tensoativos
 Fonte: MARTIN, 2005, p.394.

Em geral, para misturas de compósitos de matriz cimentícia endurecidos, com uma mesma razão de fator a/c, a introdução de ar pode produzir uma redução da resistência à compressão de 5% para cada 1% de ar incorporado (FIGURA 2.36). Em compensação, a incorporação de ar na média de 7% aumenta a durabilidade do concreto ao reduzir sua permeabilidade. Além disso, verifica-se a redução do peso específico melhorando o desempenho térmico e acústico (MINDESS *et al.*, 2003).

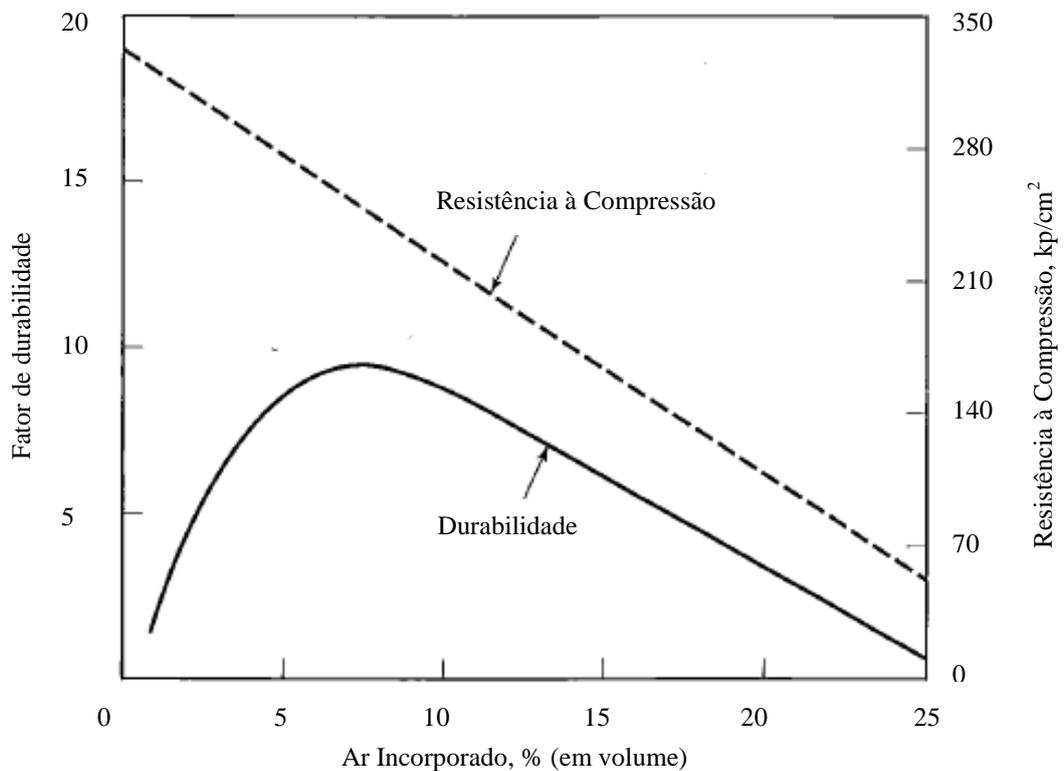


Figura 2.36 - Durabilidade e resistência em relação ao ar incorporado
 Fonte: adaptado de MINDESS *et al.*, 2003, p.175.

Os aditivos incorporadores de ar são muito utilizados em países de clima frio, pois o fenômeno de gelo e degelo gera a expansão da água nos poros capilares, condicionando o concreto a tensões e conseqüente ruptura. As microbolhas deixam espaços livres para a água se expandir, reduzindo a tensão interna (MARTIN, 2005). O controle do teor de ar nos compósitos de matriz cimentícia é importante para a qualidade na produção do concreto, mas não foi encontrado na literatura trabalhos correlacionando o teor de ar no concreto fresco e a velocidade da carbonatação.

Com a incorporação de ar, a argamassa no estado fresco diminui sua massa específica e adquire maior volume para uma mesma quantidade de material anidro. Além disso, a argamassa apresenta maior consistência e plasticidade, enquanto o concreto diminui a consistência e aumenta a fluidez devido aos agregados graúdos.

Ao longo do texto dessa revisão bibliográfica, pôde-se obter uma visão geral das informações de maior importância para execução desse trabalho. Foram apresentadas algumas definições e conceitos das reações químicas que origina a carbonatação, além dos efeitos e fatores que influenciam o seu avanço. Em seguida, foram abordados tópicos referentes aos procedimentos adotados e a importância em monitorar o avanço da frente de carbonatação e a variação do pH, em compósitos de matriz cimentícia, com e sem aditivo incorporador de ar, de acordo com as recomendações normativas.

3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

O estudo proposto foi realizado com o emprego de corpos de prova cilíndricos nas dimensões de (2 x 4) cm e (5 x 10) cm preparados com argamassas, para que as diversas grandezas de agregados não influenciassem nos resultados, devido aos diferentes tamanhos dos corpos de prova utilizados. As argamassas foram produzidas com cimento Portland CPV-ARI (Alta Resistência Inicial), água potável, aditivo incorporador de ar e quatro frações granulométricas de areia: fina, média fina, média grossa e grossa tomando como referência os procedimentos estabelecidos na NBR 7215 (ABNT, 1996).

3.1.1 Cimento CP V – ARI

O cimento Portland de alta resistência inicial (CPV – ARI) foi escolhido para dosagem dos corpos de prova por ser o cimento com o menor volume de adições disponível no mercado brasileiro, sendo essas limitadas a um percentual máximo de 5 % de adição de material carbonático. Segundo a NBR 5733 (ABNT, 1991), o cimento Portland CPV-ARI deve possuir em sua composição 95 % a 100 % de Clínquer e Gesso, e 0 % a 5 % de material carbonático. Além disso, o material carbonático utilizado como adição deve ter no mínimo 85 % de carbonato de cálcio (CaCO_3). Com o uso deste cimento busca-se reduzir as variáveis que poderiam dificultar a análise dos resultados, causadas quando se usa um cimento com adições.

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram respectivamente a caracterização física e química do cimento CPV - ARI e os limites estabelecidos na NBR 5733 (ABNT, 1991).

Tabela 3.1 - Propriedades físicas do cimento CP V – ARI utilizado

Ensaio realizado		NBR Utilizada	Unidade	Cimento CP V	Limites NBR 5733
Finura	Resíduo na peneira 75 µm (nº 200)	NBR 11579: 2013	%	≤ 6	≤ 6
	Blaine: área específica	NBR NM 76: 1998	cm ² /g	4699	≥ 3000
Início de pega		NBR NM 65: 2003	minutos	130	≥ 60
Fim de pega		NBR NM 65: 2003	minutos	190	≤ 600
Expansibilidade a quente		NBR 11582: 2012	milímetros	≤ 5	≤ 5
Massa específica		NBR NM 23:2001	g/cm ³	3,14	-
Resistência à compressão	1 dia de idade	NBR 7215: 1996	MPa	30,0	≥ 14
	3 dias de idade	NBR 7215: 1996	MPa	42,4	≥ 24
	7 dias de idade	NBR 7215: 1996	MPa	47,8	≥ 34

Fonte: Relatório de assessoria técnica 50F/2015, Holcim. Amostra retirada do Lote 189327PZ1.

Tabela 3.2 - Composição química do cimento CP V – ARI utilizado

Ensaio realizado	NBR Utilizada	Cimento CP V (% da massa)	Limites NBR 5733 (% da massa)
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 14656: 2001	0,74	≤ 6,5
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NBR 14656: 2001	2,97	≤ 4,5
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	NBR 14656: 2001	4,95	--
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	NBR 14656: 2001	3,04	--
Óxido de silício (SiO ₂)	NBR 14656: 2001	19,14	--
Óxido de cálcio (CaO)	NBR 14656: 2001	64,13	--
Óxido de sódio (Na ₂ O)	NBR 14656: 2001	0,16	--
Óxido de potássio (K ₂ O)	NBR 14656: 2001	0,92	--
Anidrido carbônico (CO ₂)	NBR NM 20: 2012	2,83	≤ 3,0
Perda ao fogo 950 °C (PF)	NBR NM 18: 2012	3,95	≤ 4,5
Resíduo insolúvel (RI)	NBR NM 15: 2012	0,97	≤ 1,0

Fonte: Relatório de assessoria técnica 50F/2015, Holcim. Amostra retirada do Lote 189327PZ1.

3.1.2 Areia

Foi utilizada a “Areia Normal Brasileira” produzida e fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), que é o material de referência para uso em laboratórios estabelecida pela norma NBR 7215 (ABNT, 1996), e atende as prescrições da NBR 7214 (ABNT, 2012). A areia é disposta em embalagens de 25 kg, separada em frações granulométricas de acordo com a Tabela 3.3. Sua massa específica foi determinada pelo método do frasco de Chapman.

Tabela 3.3 - Frações granulométricas da areia utilizada

Material retido entre as peneiras de abertura nominal	Peneira número #	Denominação	Massa específica g/cm ³ NBR NM 52: 2009
2,4 mm e 1,2 mm	16	Grossa	2,618
1,2 mm e 0,6 mm	30	Média grossa	2,632
0,6 mm e 0,3 mm	50	Média fina	2,639
0,3 mm e 0,15 mm	100	Fina	2,646

Fonte: adaptado da NBR 7214 (ABNT, 2012).

3.1.3 Aditivo

O aditivo utilizado foi o incorporador de ar “CENTRAMENT AIR 202”, fornecido pela MC-Bauchemie Brasil, cujas características físicas e químicas fornecidas pelo fabricante são mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Propriedades físicas e químicas do aditivo utilizado

Característica	Valor do Lote
Aspecto	Líquido castanho claro
Densidade relativa (g/cm ³)	1,00
pH	9,0
Reatividade	Nenhuma
Odor	Característico
Ponto de fusão/congelamento	0 °C
Estabilidade	Estável
Solubilidade	Água a 20 °C
Toxicidade e corrosão	Leve

Fonte: Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos da MC-Bauchemie.

3.1.4 Água

A água consumida para mistura da argamassa foi fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). A água é potável e foi utilizada a uma temperatura de (25 ± 2) °C conforme especificado pela NBR 7215 (ABNT, 1996).

3.2 Plano experimental

Para se alcançar os objetivos propostos foi definido o seguinte plano experimental:

- moldagem e cura dos corpos de prova;
- caracterização mecânica dos CPs (5 x 10) cm por ensaio de compressão axial;
- acompanhamento da carbonatação pela variação do pH nos CPs (2 x 4) cm e (5 x 10) cm, utilizando-se equipamento específico para este fim;
- medição do avanço da frente de carbonatação nos CPs (2 x 4) cm e (5 x 10) cm, conforme os padrões da norma europeia EN 14630 (CEN, 2006);
- medição do avanço da frente de carbonatação nos CPs (2 x 4) cm e (5 x 10) cm, com o auxílio da ferramenta de análise de imagens *software ImageJ*.
- determinação de aspectos relacionados a estrutura de poros dos CPs (2 x 4) cm, em diferentes idades, sendo realizada por meio dos ensaios de microtomografia de raios X (μ -CT) e picnometria de hélio e mercúrio.

Foram elaborados para a realização dos ensaios propostos três traços distintos. Os traços foram denominados da seguinte forma: traço padrão (PAD), traço com aditivo incorporador de ar (IAR) e traço com maior fator a/c (FAC), modificado em relação ao traço padrão (PAD) de modo a se obter uma resistência mecânica à compressão axial semelhante a do traço IAR. A medição do avanço da frente de carbonatação, do pH, da densidade e da porosidade foi realizada nos três tipos de traços, em diferentes datas, com o objetivo de avaliar a influência do aditivo incorporador de ar no avanço da carbonatação. Para verificação e comparação dos resultados, foram utilizados os ensaios de picnometria de hélio e mercúrio a fim de determinar a densidade e o percentual de porosidade total das amostras. Pela μ -CT, além da porosidade total, foi obtido a percentagem da distribuição do tamanho dos poros, o índice de fragmentação e a dimensão fractal.

A confecção dos corpos de prova foi realizada em quatro etapas:

- Etapa A: 36 CPs nas dimensões de (5 x 10) cm foram moldados para serem utilizados nos ensaios de resistência à compressão axial, divididos em três traços e quatro idades de ruptura (TABELA 3.5);
- Etapa B: 18 CPs nas dimensões de (5 x 10) cm foram moldados para serem utilizados nos ensaios de acompanhamento do avanço da frente da carbonatação pela variação do pH, divididos em três traços e seis idades de estudo (TABELA 3.6);
- Etapa C: 9 CPs nas dimensões de (2 x 4) cm foram produzidos para o acompanhamento do avanço da frente da carbonatação, divididos em três traços e três idades de estudo (TABELA 3.7);
- Etapa D: 3 CPs nas dimensões de (2 x 4) cm foram confeccionados e destinados aos ensaios de microtomografia de raios X e picnometrias de He e Hg, divididos em três traços e duas idades de estudo (TABELA 3.8).

As Tabelas 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 descrevem as idades, tipos e números de CPs utilizados nos ensaios realizados no presente trabalho. A idade zero representa o momento quando os CPs são retirados da câmara úmida após 28 dias de cura e então colocados na câmara de carbonatação.

Tabela 3.5 - Esquema dos ensaios de resistência à compressão axial

Idade dos CPs (dias)	Etapa A		
	Resistência à Compressão CPs (5 x 10) cm		
	Traço padrão sem aditivo (PAD)	Traço com aditivo (IAR)	Maior fator a/c sem aditivo (FAC)
3	3	3	3
7	3	3	3
28	3	3	3
56	3	3	3
Total CPs	12	12	12

Tabela 3.6 - Esquema dos ensaios de carbonatação pela variação do pH, para CPs (5 x 10) cm

Idade dos CPs (dias)	Etapa B		
	Carbonatação e pH CPs (5 x 10) cm		
	Traço padrão sem aditivo (PAD)	Traço com aditivo (IAR)	Maior fator a/c sem aditivo (FAC)
0	1	1	1
7	1	1	1
14	1	1	1
21	1	1	1
28	1	1	1
56	1	1	1
Total CPs	6	6	6

Tabela 3.7 - Esquema dos ensaios de carbonatação pela variação do pH, para os CPs (2 x 4) cm

Idade dos CPs (dias)	Etapa C		
	Carbonatação e pH CPs (2 x 4) cm		
	Traço padrão sem aditivo (PAD)	Traço com aditivo (IAR)	Maior fator a/c sem aditivo (FAC)
7	1	1	1
14	1	1	1
21	1	1	1
Total CPs	3	3	3

Tabela 3.8 - Esquema dos ensaios de μ -CT e picnometrias de He e Hg, para os CPs (2 x 4) cm

Idade dos CPs (dias)	Etapa D		
	μ -CT e picnometrias de He e Hg CPs (2 x 4) cm		
	Traço padrão sem aditivo (PAD)	Traço com aditivo (IAR)	Maior fator a/c sem aditivo (FAC)
0	1	1	1
14	*1	*1	*1
Total CPs	1	1	1

* Ensaio foi realizado com o mesmo CP da idade zero para posterior comparação dos resultados.

3.2.1 Dosagem da argamassa

Foram produzidas três tipos de argamassas na proporção 1:3 (cimento/areia) utilizando os materiais especificados no item 3.1. Os três traços foram denominados e abreviados de acordo com a sua principal característica: traço padrão (PAD), traço com aditivo incorporador de ar (IAR) e traço com maior fator água/cimento (FAC). As proporções e quantidades dos traços são descritas nas Tabelas 3.9, 3.10 e 3.11, respectivamente. O consumo de cimento em g/cm^3 foi de 0,51, 0,41 e 0,48 para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente.

Tabela 3.9 - Quantidade de materiais para o traço padrão (PAD)

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624 ± 0,4
Água (a/c = 0,48)	300 ± 0,2
Areia fração grossa	468 ± 0,3
Areia fração média grossa	468 ± 0,3
Areia fração média fina	468 ± 0,3
Areia fração fina	468 ± 0,3

Fonte: NBR 7215 (ABNT, 1996, p.7).

Tabela 3.10 - Quantidade de materiais para o traço com aditivo (IAR)

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624 ± 0,4
Água (a/c = 0,48)	300 ± 0,2
Areia fração grossa	468 ± 0,3
Areia fração média grossa	468 ± 0,3
Areia fração média fina	468 ± 0,3
Areia fração fina	468 ± 0,3
Aditivo incorporador de ar (0,1 %)	0,62 ± 0,01

Tabela 3.11 - Quantidade de materiais para o traço com maior fator a/c (FAC)

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624 ± 0,4
Água (a/c = 0,70)	437 ± 0,2
Areia fração grossa	468 ± 0,3
Areia fração média grossa	468 ± 0,3
Areia fração média fina	468 ± 0,3
Areia fração fina	468 ± 0,3

3.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova

Na preparação dos CPs foram utilizados moldes padronizados de (5 x 10) cm e moldes desenvolvidos no tamanho de (2 x 4) cm, conforme mostrado na Figura 3.1. Os devidos cuidados foram tomados na moldagem dos CPs no tamanho de (2 x 4) cm, de modo que apresentassem propriedades físicas e mecânicas similares aos CPs normalizados nas dimensões de (5x10) cm.

Em estudo realizado por Bernardes (2013), comparando a resistência à compressão axial na idade de 7 dias entre CPs de dimensões (5 x 10) cm e (2 x 4) cm, preparados com mesmo traço de argamassa, observou-se valores médios similares para ambas as dimensões, próximos a 40 MPa.

A moldagem dos CPs tomou como base os procedimentos estabelecidos na NBR 7215 (ABNT, 1996), e foi realizada em ambiente com umidade relativa à $(65 \pm 2) \%$ e temperatura a $(26 \pm 1) ^\circ\text{C}$. O adensamento dos CPs foi realizado mecanicamente utilizando mesas vibratórias específicas para cada uma das duas dimensões de CPs produzidos.



Figura 3.1 - Moldes para os CPs de (2 x 4) cm e (5 x 10) cm
Fonte: BERNARDES, 2013, p.77.

A moldagem dos CPs para os ensaios foi realizada em nove bateladas: três para o traço padrão (PAD), três para o traço com aditivo incorporador de ar (IAR) e três para o traço com maior fator a/c (FAC).

A moldagem e adensamento dos CPs (5 x 10) cm foi realizada utilizando-se a mesa vibratória mostrada na Figura 3.2. O procedimento de preenchimento dos moldes e tempo de vibração da mesa variou para cada tipo de traço, de acordo com as respectivas consistências adquiridas, sendo executado da seguinte forma:

Traço padrão (PAD)

- Preenchimento de $2/3$ (dois terços) do molde (5 x 10) cm, com o auxílio de uma espátula para acomodar a argamassa no seu interior;
- Adensamento da primeira camada por 40 segundos, com consequente abatimento no volume da argamassa;
- Preenchimento total do molde;
- Adensamento da segunda camada por 30 segundos e novo abatimento do volume;
- Novo preenchimento total do molde, excedendo o limite do topo;
- Adensamento da última camada por mais 20 segundos;
- Arrasamento e acabamento do topo com auxílio de uma espátula.



Figura 3.2 - Mesa vibratória utilizada no adensamento dos CPs (5 x 10) cm

Traço com aditivo (IAR)

- Preenchimento de $2/3$ (dois terços) do molde (5 x 10) cm, com o auxílio de uma espátula para acomodar a argamassa no seu interior;
- Adensamento da primeira camada por 40 segundos, com consequente abatimento no volume da argamassa;
- Preenchimento total do molde, excedendo o limite do topo;
- Adensamento da última camada por mais 40 segundos;
- Arrasamento e acabamento do topo com auxílio de uma espátula.

Traço (FAC)

- Preenchimento de $3/4$ (três quartos) do molde (5 x 10) cm, com o auxílio de uma concha para acomodar a argamassa no seu interior;
- Adensamento da primeira camada por 8 segundos, com insignificante abatimento no volume da argamassa;
- Preenchimento total do molde;
- Adensamento por 3 segundos;
- Aplicou-se 10 batidas leves na lateral do molde utilizando uma espátula para liberar algum ar eventualmente ainda preso;
- Arrasamento e acabamento do topo com auxílio de uma espátula.

A moldagem e adensamento dos CPs (2 x 4) cm foram realizados utilizando-se uma mesa vibratória menor, mostrada na Figura 3.3. O procedimento de preenchimento dos moldes e tempo de vibração da mesa variou para cada tipo de traço, de acordo com as respectivas consistências adquiridas, sendo executado da seguinte forma:

Traço padrão (PAD)

- Preenchimento de $2/3$ (dois terços) do molde (2 x 4) cm, usando uma espátula para acomodar a argamassa no seu interior;
- Adensamento da primeira camada por 40 segundos, com pequeno abatimento no volume de argamassa;

- Encaixe no topo do CP de um extensor para complementação da argamassa;
- Preenchimento total do molde até a altura do extensor;
- Adensamento da última camada por 30 segundos, com novo abatimento no volume de argamassa;
- Retirada do extensor;
- Finalização efetuando-se o arrasamento e acabamento do topo com o auxílio da espátula.



Figura 3.3 - Mesa vibratória utilizada no adensamento dos CPs (2 x 4) cm

Traço com aditivo (IAR)

- Preenchimento de 2/3 (dois terços) do molde (2 x 4) cm, usando uma espátula para acomodar a argamassa no seu interior;
- Adensamento da primeira camada por 40 segundos, com pequeno abatimento no volume de argamassa;
- Encaixe no topo do CP de um extensor para complementação da argamassa;
- Preenchimento total do molde até a altura do extensor;
- Adensamento da última camada por 20 segundos, com novo abatimento no volume de argamassa;
- Retirada do extensor;
- Finalização efetuando-se o arrasamento e acabamento do topo com o auxílio da espátula.

Traço (FAC)

- Preenchimento de 3/4 (três quartos) do molde (2 x 4) cm, usando uma espátula para acomodar a argamassa no seu interior;
- Adensamento da primeira camada por 5 segundos, com insignificante abatimento no volume da argamassa;
- Encaixe no topo do CP de um extensor para complementação da argamassa;
- Preenchimento total do molde até a altura do extensor;
- Aplicou-se 10 batidas leves na lateral do molde utilizando uma espátula;
- Retirada do extensor;
- Finalização efetuando-se o arrasamento e acabamento do topo com o auxílio da espátula.

Após a etapa de moldagem, todos os CPs foram mantidos em câmara úmida com temperatura controlada de (23 ± 2) °C e umidade relativa (UR) maior que 95% por um período de 24 horas. Após esse período, foram desmoldados e superficialmente enxutos com papel toalha, adquirindo a condição de SSS (saturada, superfície seca). Foram pesados com precisão de duas casas decimais, tendo suas dimensões medidas para posterior obtenção de seu volume.

As medidas foram realizadas com o uso de um paquímetro da seguinte forma: duas medidas do diâmetro do topo, duas medidas do diâmetro em sua altura média, duas medidas do diâmetro da base e duas medidas da altura. O volume total de cada traço foi obtido pela soma do volume de todos os CPs produzidos pelo traço correspondente, utilizando-se das dimensões dos próprios moldes, inclusive as medidas das sobras. Nessa fase, os 36 CPs (5 x 10) cm destinados ao ensaio de resistência à compressão axial, retornaram para a câmara úmida, onde permaneceram até o momento das respectivas datas de rompimento.

Para todos os demais CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm designados aos ensaios de pH, carbonatação, μ -CT e picnometrias, antes de retornarem para câmara úmida, foi realizada a primeira medição do pH do topo e da base, utilizando-se para tal, um equipamento específico. Os CPs foram então devolvidos para câmara úmida onde permaneceram por um período total de 28 dias de cura, até o momento das próximas medições de pH.

3.3 Métodos de ensaio

A seguir, são apresentados os procedimentos experimentais adotados e os respectivos equipamentos utilizados para a realização dos ensaios previstos no plano experimental.

3.3.1 Resistência à compressão

Aos 3, 7, 28 e 56 dias de idade, 9 CPs nas dimensões (5 x 10) cm foram retirados da câmara úmida e submetidos ao ensaio mecânico de resistência à compressão axial: 3 CPs do traço padrão sem aditivo (PAD), 3 CPs do traço com aditivo incorporador de ar (IAR) e 3 CPs do traço com maior fator a/c, sem aditivo (FAC). Os CPs tiveram suas extremidades capeadas com enxofre para garantir o paralelismo entre as mesmas. Os CPs foram rompidos respeitando as idades especificadas, dentro da tolerância de tempo conforme estabelecida na NBR 5739 (ABNT, 2007), mostrado na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Idade e tolerância de atraso para rompimento

Idade de ensaio	Tolerância permitida (horas)
24 h	0,5
3 d	2
7 d	6
28 d	24
63 d	36
91 d	48

Fonte: NBR 5739 (ABNT, 2007, p.4).

Foi utilizada uma prensa da marca Emic com capacidade de 200 kN, com uma junta universal especial e célula de carga adequada ao tamanho dos CPs (5 x 10) cm. O carregamento foi aplicado continuamente e sem choques, com a velocidade de $(0,25 \pm 0,05)$ MPa/s, conforme especificação da NBR 7215 (ABNT, 1996).

A prensa foi calibrada por um laboratório acreditado no INMETRO em Janeiro de 2015, utilizando uma Célula de Carga calibrada pelo IPT em Abril de 2012 e seguindo os padrões da NBR 7500-1 (ABNT, 2004).

3.3.2 Carbonatação

Todos os CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm destinados aos ensaios de avaliação da alteração de pH em decorrência da carbonatação, μ -CT e picnometrias foram retirados da câmara úmida após o período de 28 dias. Antes de serem colocados na câmara de carbonatação, foi realizada a segunda medição do pH do topo e base de todos os CPs, correspondendo à idade de 0 dia de carbonatação.

Um processo de secagem da amostra após a cura, chamado sazonalamento, é recomendado pelas diversas normas correlatas. Segundo Pauletti (2004) e Silva *et al.* (2009), essa etapa corresponde ao período de tempo entre a cura e a exposição da amostra à ação do CO₂, para equilibrar o grau de saturação da umidade nos poros do concreto. Entretanto, o período a ser adotado ainda requer estudos e discussões, pois a falta de padronização nos ensaios faz com que os pesquisadores omitam essa etapa, ou, quando executada, seja conduzida com valores e métodos distintos. De acordo com Silva *et al.* (2009) um dos métodos mais adotados é a exposição das amostras em ambiente de laboratório, sem qualquer controle de temperatura ou umidade relativa, por períodos que variam entre 10 e 80 dias.

Neste trabalho, os CPs foram secos com papel toalha e passaram por um período de 8 horas expostos ao ambiente de laboratório, mantendo o mesmo grau de saturação nos poros para todos os CPs, antes de serem colocados na câmara de carbonatação. O equilíbrio de umidade nos poros foi realizado diretamente dentro da câmara de carbonatação, considerando-se que, se os CPs permanecessem um longo período de sazonalamento fora da câmara, a carbonatação já teria início devido ao CO₂ do ambiente, sem condições controladas de temperatura e umidade relativa.

Os CPs foram colocados em uma câmara de carbonatação, modelo *Thermo Scientific Steri-Cult* CO₂, ficando expostos a condições estáveis de umidade relativa a $(65 \pm 1) \%$, temperatura a $(28 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e concentração de dióxido de carbono a $(5,0 \pm 0,1) \%$, conforme mostrado na Figura 3.4, até o dia previsto para a realização dos ensaios.

Os ensaios de carbonatação acelerada foram realizados com rigoroso controle de temperatura, umidade e teor de CO₂, que foram aqui definidos com base em outros estudos sobre carbonatação (NEVILLE, 2012; BOUNY *et al.*, 2014 e PAULETTI *et al.*, 2005).



Figura 3.4 - Câmara de carbonatação acelerada

a) Preparo das amostras

Conforme mostrado na Tabela 3.6, aos 0, 7, 14, 21, 28 e 56 dias de carbonatação, 3 CPs (um de cada tipo de traço estudado), nas dimensões (5 x 10) cm, foram retirados da câmara de carbonatação para realização dos ensaios de medição de pH e avaliação do avanço da frente de carbonatação, por meio da aspensão de solução de fenolftaleína.

Após pesados, fez-se a terceira medição do pH no topo e base de cada CP. Em seguida, o CP foi serrado ao meio no sentido perpendicular à sua altura, com o auxílio de uma máquina de corte específica. Foi então medido o pH no centro de uma das faces internas do CP e a profundidade da carbonatação na outra face interna, utilizando uma solução de fenolftaleína. A metade usada para medir a profundidade da carbonatação foi novamente serrada paralelamente a sua altura, e novamente medida a carbonatação na face resultante. Os procedimentos foram os mesmos para os CPs nas dimensões (2 x 4) cm nas idades de 7, 14 e 21 dias de carbonatação, conforme mostrado na Tabela 3.7.

O corte dos CPs, realizado nas datas especificadas, foi efetuado com uma máquina de corte equipada com um disco de precisão, utilizando água, conforme procedimentos descritos no trabalho realizado por McPolin *et al.*, (2009). Um teste preliminar foi realizado por McPolin *et al.* (2009) para assegurar que não havia nenhuma lixiviação de hidróxido de cálcio pela água.

Kulakowski (2002) recomenda fraturar o corpo de prova, pois o corte com serra elétrica pode contaminar a frente de carbonatação com o pó durante o processo de serragem. Além disso, Kulakowski comenta que quando o corte é realizado com o uso de água, pode ocorrer lixiviação dos álcalis da superfície cortada, reduzindo o pH e mascarando a frente de carbonatação.

Segundo Simas (2007), a fratura produz uma superfície irregular tornando a medição da frente de carbonatação difícil e incerta. No caso específico deste trabalho, onde se pretende realizar a leitura do pH por meio da utilização de uma sonda de superfície, a fratura do CP resulta em faces desniveladas que inviabilizam a utilização de tal equipamento.

Pessôa (2002) avaliou a influência do consumo de cimento em estruturas de concreto carbonatadas, utilizando corpos de prova serrados, e não comentou problemas com esse método. Pu *et al.* (2012) fez estudos sobre o pH na solução dos poros de concretos carbonatados, utilizando amostras serradas com uma serra tico-tico. Myoung *et al.* (2014) aconselha que o corte a seco deve ser bem lento para que a temperatura não alcance a média de 450 °C, pois pode decompor o Ca(OH)_2 .

Ademais, os resultados de estudos preliminares realizados nessa pesquisa mostraram que os corpos de prova molhados durante o corte com disco de serra, não alteram a leitura da carbonatação, quando os mesmos forem secos e limpos. Realizou-se também, testes comparativos com corpos de prova rompidos, e os resultados indicam não haver diferenças entre os procedimentos.

b) Medição do pH com sonda

Para a medição do pH, foi utilizado o equipamento ExStik[®] PH150-C (FIGURA 3.5), específico para medição quantitativa do pH (mede os íons de hidrogênio na solução) em superfícies de materiais cimentícios sólidos, semi-sólidos e líquidos. Este equipamento possui um eletrodo de medição de pH combinado com uma sonda de compensação automática de temperatura de (0 até 90) °C, conforme recomenda a norma ASTM C 25 (2011).

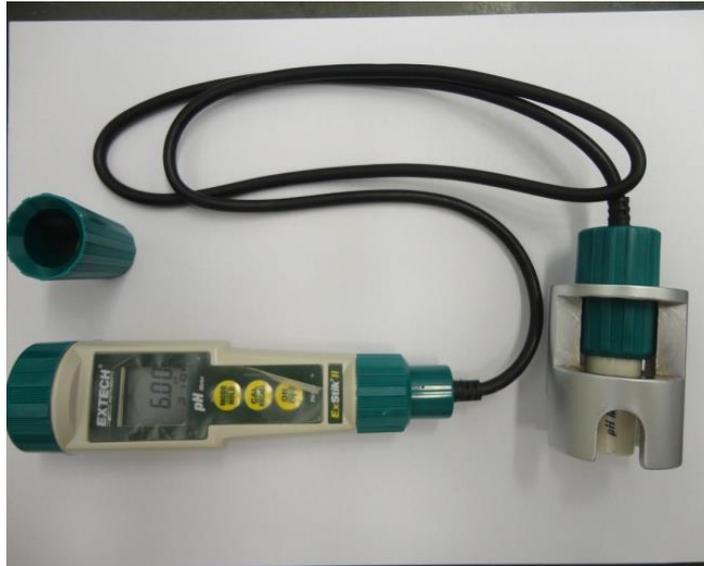


Figura 3.5 - Medidor de pH marca ExStik modelo PH150-C

As medidas foram realizadas em amostras com superfície inicialmente seca, sendo aspergida água deionizada na região de contato da sonda, conforme mostrado na Figura 3.6, para melhorar a condutividade entre o eletrodo e a face.

O equipamento foi calibrado respectivamente em soluções padrão de pH igual a 7, 4 e 10 a cada quinze medições ou quando pedido pelo aparelho, conforme instruções do fabricante. Entre cada medição, a ponta da sonda foi limpa com jatos de água deionizada e seca com uma toalha de papel limpa e descartável.



Figura 3.6 - Medição do topo e base do pH dos CPs (2 x 4) cm e (5 x 10) cm

c) Medição do pH com indicador de fenolftaleína

Em seguida ao corte, a metade do CP destinada à medição da frente de carbonatação, foi totalmente seca com um papel toalha descartável para, em seguida, ser aspergida uma solução de fenolftaleína em sua superfície.

Pode-se constatar visualmente a diferença de coloração, caracterizando a faixa incolor formada a partir da superfície, demonstrando a profundidade da argamassa carbonatada. É fundamental nessa etapa, que a aspersão da fenolftaleína cubra toda a superfície sem excesso, pois a solução pode escorrer e distorcer o resultado.

A metade do CP usada foi novamente serrada paralelamente a sua altura e realizada nova aspersão da solução de fenolftaleína para identificar a carbonatação interna. A profundidade média da frente de carbonatação foi calculada, fazendo-se a média de oito medidas realizadas na superfície do primeiro corte mais oito medidas do segundo corte, com um paquímetro digital. Tais medidas foram realizadas a partir da face externa da seção, até o limite da borda da região de coloração vermelho-púrpura, como é mostrado na Figura 3.7.

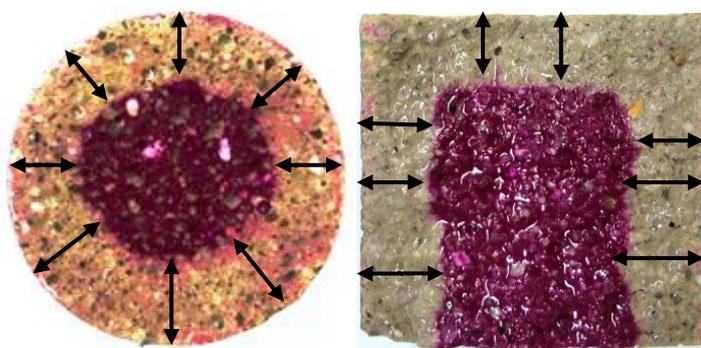


Figura 3.7 – Ilustração esquemática dos pontos de medição da profundidade da frente de carbonatação

Os procedimentos de medição da carbonatação foram realizados seguindo os padrões da *European Committee for Standardization* (CEN), norma europeia BS EN 14630:2006, que estabelece o procedimento de medida da profundidade de carbonatação com o uso da fenolftaleína.

d) Medição da profundidade de carbonatação com o auxílio do software ImageJ

As faces dos CPs, após a aspersão da fenolftaleína, foram fotografadas com uma câmera digital de alta resolução, para em seguida se quantificar a frente de carbonatação por meio das imagens obtidas, utilizando o software *ImageJ*.

O *ImageJ* é um programa Java de processamento e análise de imagens de domínio público, inspirado pelo software *NIH Image*, que é executado no Macintosh, Linux e Windows. Ele foi desenvolvido por Wayne Rasband no departamento de pesquisas RSB - *Research Services Branch* do Instituto NIMH - *National Institute of Mental Health*, que faz parte do Instituto Nacional de Saúde NIH - *National Institutes of Health* em Bethesda, Maryland, EUA (*RESEARCH SERVICES BRANCH*, 2015). O software fornece ferramentas em sua interface que podem medir a área, perímetro e ângulos definidos pelo usuário, além de manipular o contraste, nitidez e coloração das imagens (FIGURA 3.8).

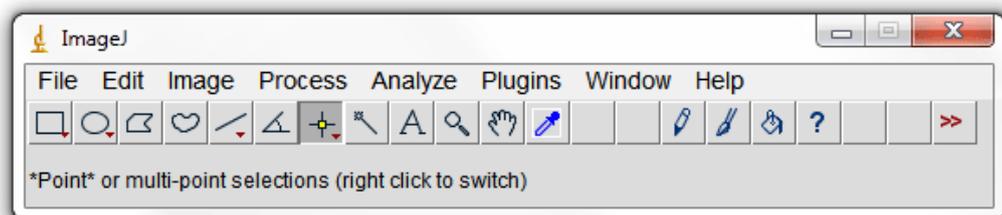


Figura 3.8 – Interface do *ImageJ*

Após a instalação do software, a foto a ser analisada é aberta utilizando os comandos (File – Open) e a escala de medida calibrada (Analyze – Set Scale). Utilizam-se então as ferramentas para delimitar os contornos da peça e o perímetro da área não carbonatada, pelo contraste de cor da região carbonatada, permitindo, desse modo, se obter os valores das áreas (Analyze – Measure). Através do valor da área não carbonatada obtido pela região demarcada pela cor escura (Image – Adjust – Brightness/Contrast), é calculado o diâmetro da área não carbonatada pela Equação 3.1.

$$d = \sqrt{\frac{Anc \times 4}{\pi}} \quad (3.1)$$

onde:

d = diâmetro da área não carbonatada e Anc = área não carbonatada.

Para obter a medida linear da profundidade de carbonatação, subtraia-se o raio da circunferência total do corpo de prova pelo raio da região não carbonatada, obtido por meio do diâmetro médio dessa área. Ao finalizar, a imagem e as medidas podem ser salvas para comparação dos resultados.

3.3.3 Avaliação da estrutura de poros pela μ -CT e picnometrias de He e Hg

Nesta etapa, avaliou-se a estrutura de poros da matriz cimentícia do material, presente nas camadas carbonatadas e não carbonatadas dos CPs, pelos ensaios de μ -CT e picnometrias de He e Hg, conforme mostrado na Tabela 3.8. Para tanto, 1 CP cilíndrico na dimensão (2 x 4) cm de cada um dos três traços (PAD, IAR e FAC), foram retirados da câmara úmida após 28 dias de cura, correspondente a 0 dia de carbonatação. Os CPs foram devidamente preparados e os ensaios de μ -CT e Picnometria de He foram realizados nas amostras, antes de serem acondicionados na câmara de carbonatação. Aos 14 dias de carbonatação, os mesmos 3 CPs foram retirados da câmara de carbonatação e novamente submetidos aos ensaios de μ -CT e Picnometrias de He e Hg. Em seguida, os CPs foram pulverizados e foi realizado novamente o ensaio de picnometria de He.

a) Microtomografia de raios X (μ -CT)

Após 28 dias em câmara úmida, os CPs destinados ao ensaio de μ -CT foram superficialmente enxutos com papel toalha e, logo em seguida, embalados em filme de PVC, para se evitar que a interação com o CO₂ presente no ar pudesse alterar a estrutura dos poros (KULAKOWSKI, 2002). O filme de PVC foi removido e os CPs foram colocados em uma estufa a vácuo, e mantidos à temperatura de (35 ± 0,1) °C por um período de 24 horas, a fim de retirar o excesso de umidade dos poros. Para a leitura no microtomógrafo, cada CP, por sua vez, foi fixado no porta-amostra e ajustado a uma distância da fonte de raios X de modo a permitir a leitura da parte superior com cerca de 12 mm de altura e um tamanho de pixel de 5,4 μ m.

Para o ensaio de μ -CT, foram utilizados CPs com tamanho reduzido de (2 x 4) cm, com o intuito de compatibilizar a amostra à capacidade de leitura do microtomógrafo utilizado (BERNARDES, 2013).

O ensaio da μ -CT foi realizado com o aparelho de microtomógrafo de alta resolução modelo SkyScan 1172, que possui câmera CCD com resolução de 10 MP (Megapixel) e um tubo de raios X que opera dentro de um intervalo de tensão de 20 a 100 kV e potência de 10 W. Possui um tamanho de foco variável com a potência aplicada. O equipamento é gerenciado por um conjunto de quatro computadores conectados em rede, que aumentam a capacidade de processamento e produção dos modelos 3D. Este conjunto é mostrado na Figura 3.9.

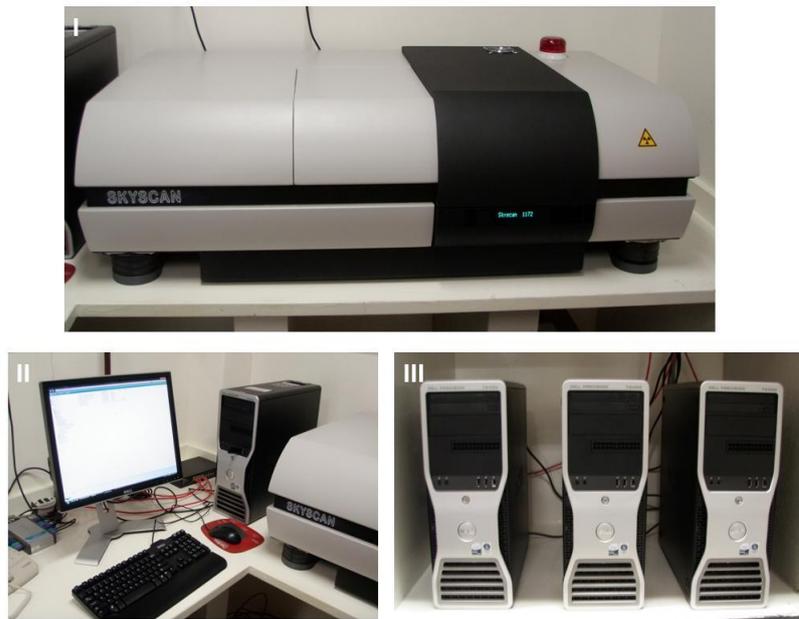


Figura 3.9 - Equipamentos para microtomografia de raios X
I - Microtomógrafo SkyScan 1172
II e III - Computadores de controle e aquisição de dados
Fonte: BERNARDES, 2013, p.83.

No escaneamento das imagens foi utilizada a tensão máxima de 100 kV e resolução de (4000 x 2000) pixels. Para garantir que apenas fótons de alta energia atinjam a amostra e minimizar os efeitos distorsivos da tomografia, foi introduzido um filtro de Al + Cu entre a fonte de radiação e a amostra, e adotada uma rotação em ângulos de até 180°. Para a construção das imagens em 3D foi utilizado o software NRecon, e para calcular os parâmetros morfológicos, o software CTAn (SKYSCAN, 2009). Através do software, foi possível selecionar regiões de interesse para realização dos cálculos, delimitando as áreas a serem estudadas por círculos como mostra na Figura 3.10, conforme sugerido no trabalho de Bernardes *et al.* (2015).

O círculo vermelho representa a delimitação total coincidindo com o limite do CP. O círculo verde representa um recuo de 1,0 mm para excluir dos cálculos, os defeitos presentes entre o CP e a fôrma, como possíveis bolhas, sendo esta a região analisada neste trabalho, em conjunto com a região central do CP. O círculo azul central representa um recuo de 5,5 mm a partir da delimitação total global.

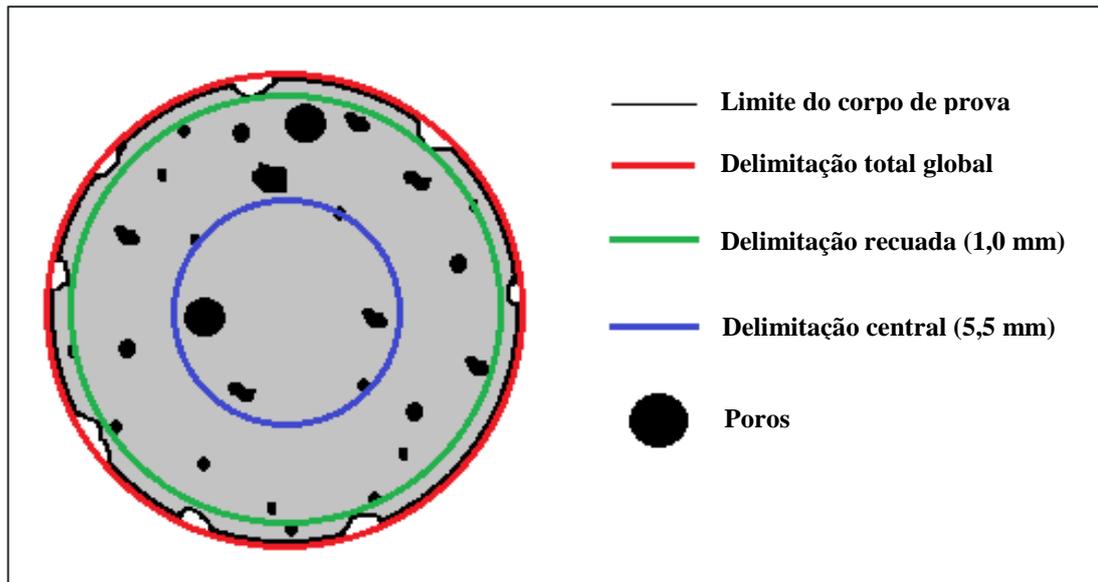


Figura 3.10 – Delimitação das regiões de interesse
Fonte: BERNARDES *et al.*, 2015, p.705.

O mesmo procedimento de μ -CT foi realizado na idade de 14 dias de carbonatação, para posterior comparação dos resultados. Nas mesmas datas de 0 e 14 dias de carbonatação, logo após a realização do ensaio de μ -CT, os CPs foram secos em uma estufa a vácuo antes de serem feitos os ensaios de picnometria. A idade de 14 dias de carbonatação foi escolhida baseada em testes anteriores que demonstraram a existência de uma região carbonatada bem delimitada.

b) Picnometrias de Hélio e Mercúrio

Para os ensaios de picnometria, foram aproveitados os mesmos três corpos de prova (2 x 4) cm utilizados no ensaio de μ -CT, para futura comparação dos resultados. A picnometria de hélio foi realizada com 0 e 14 dias de carbonatação acelerada, enquanto que a picnometria de mercúrio ocorreu aos 14 dias de carbonatação. Esses ensaios foram realizados com o CP inteiro, para se obter uma comparação da porosidade aberta do material.

Também aos 14 dias de carbonatação acelerada, após os ensaios de μ -CT, picnometria de hélio e mercúrio, foi executado novamente a picnometria de hélio, desta vez com os CPs pulverizados, para se estimar a porosidade total do material e a densidade real, considerando a ausência de vazios para o material pulverizado passante 100 % na peneira número # 200.

– Picnometria de Hélio com CP inteiro

Para a realização dos ensaios de picnometria, as três amostras foram colocadas em uma estufa a vácuo de secagem THERMO SCIENTIFIC, Modelo VT6025, estabilizada a temperatura de $(35 \pm 0,1)$ °C, acoplada a uma bomba de vácuo por um período total de 48 horas. Essa temperatura na preparação da amostra foi adotada com base em estudos anteriores, que demonstraram que a prática de temperaturas maiores pode alterar a microestrutura dos poros do CP (BERNARDES *et al.*, 2015). As amostras foram retiradas a cada quatro horas e pesadas em uma balança analítica SHIMADZU modelo AUW-220D, com precisão de cinco casas decimais, até que a diferença da massa entre os dois últimos valores não ultrapassasse 0,1 % da média das duas últimas leituras (LNEC E 395, 1993). A massa da amostra foi obtida pela média de cinco pesagens consecutivas antes de serem colocadas na câmara de gás do picnômetro. Os equipamentos são mostrados na Figura 3.11.



Figura 3.11 - Estufa de secagem e balança analítica

Os ensaios de picnometria de hélio foram realizados com um equipamento QUANTACHROME ULTRAPYC HELIUM PYCNOMETER 1200e - Modelo UPY-31,

mostrado na Figura 3.12, utilizando-se um porta-amostra em aço inoxidável, com o volume nominal de $131,7 \text{ cm}^3$. O Picnômetro ULTRAPYC 1200e é um aparelho totalmente automático, capaz de medir o volume real e a densidade do CP. A interação com o usuário pode ser feita através de um teclado alfanumérico e o visor LCD de informações, ou por um computador conectado por um cabo Ethernet disponibilizando todas as funções do teclado alfanumérico.



Figura 3.12 - Picnômetro de Hélio ULTRAPYC 1200e

O CP após colocado no porta-amostra é submetido a três purgas com gás hélio para remoção de contaminantes, ar preso ou eventual umidade. Em seguida, são executadas cinco leituras consecutivas das pressões.

– **Picnometria de Mercúrio com CP inteiro**

A picnometria de Mercúrio foi realizada aos 14 dias de carbonatação acelerada, logo após a secagem e o ensaio de picnometria de Hélio com CP inteiro para obter a densidade volumétrica. A picnometria de mercúrio foi realizada com um frasco de picnometria de vidro, calibrados e com tampa, que tem capacidade volumétrica de 100 ml. O frasco foi totalmente preenchido com mercúrio e fechado com a tampa. Foram realizadas cinco pesagens consecutivas do CP (2 x 4) cm para cálculo da média da massa. O CP foi introduzido no picnômetro cheio de mercúrio e realizado a média de cinco pesagens consecutivas do mercúrio extravasado. Os equipamentos são apresentados na Figura 3.13.



Figura 3.13 - Balança analítica e frasco para picnometria de mercúrio

– Picnometria de Hélio com CP pulverizado

A picnometria de Hélio com o CP moído foi realizado para calcular a densidade real da amostra. Nessa etapa, após o CP (2 x 4) cm passar pelo processo de secagem em uma estufa a vácuo, este foi pulverizado em moinho de almofariz de ágata até a granulometria inferior a 75 μm ser obtida. No final dessa fase, o material passou por quarteamento a fim de obter uma fração de aproximadamente 3 g. O material foi pesado com a precisão de quatro casas decimais e novamente seco em uma balança digital com sistema de secagem de amostra, programada a temperatura de 105 $^{\circ}\text{C}$, até atingir a redução de 5 % de massa (FIGURA 3.14). A amostra seca foi novamente pesada antes de ser inserida no picnômetro de He.

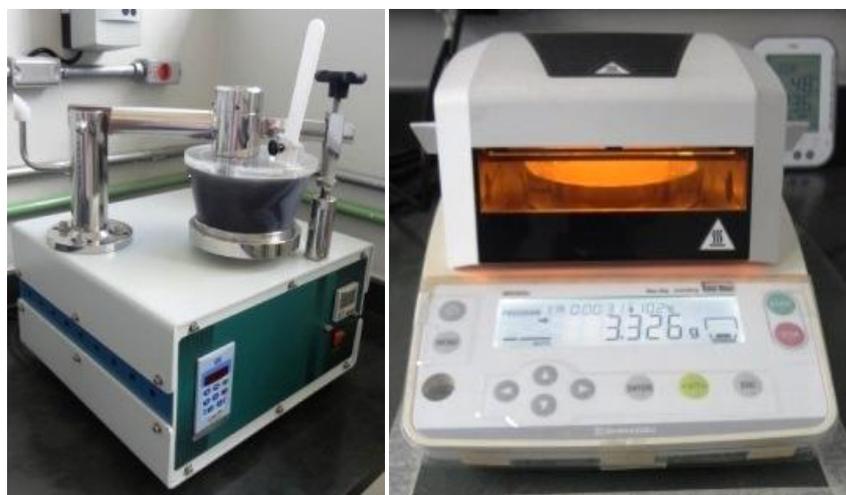


Figura 3.14 - Moínho de ágata e balança digital com sistema de secagem de amostras

Por meio dos valores da densidade real da fração sólida e densidade volumétrica, obtidos através dos ensaios de picnometrias de He e Hg, respectivamente, pode-se utilizar as Equações 3.2, 3.3, 3.4 ou a Equação 3.5 para determinar o cálculo da porosidade total do material.

$$V_{poros} = \frac{\rho_{real} - \rho_{vol.}}{\rho_{real} \times \rho_{vol.}} \quad (3.2)$$

$$V_{sólid.} = \frac{1}{\rho_{real}} \quad (3.3)$$

$$Porosidade\ total\ (\%) = \frac{V_{poros}}{V_{poros} + V_{sólid.}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$Porosidade\ total\ (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{vol.}}{\rho_{real}}\right) \times 100 \quad (3.5)$$

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados oriundos dos ensaios especificados no capítulo 3, bem como suas análises.

São comparados os valores de resistência mecânica à compressão, em várias idades, dos corpos de prova com dimensão normalizada de (5 x 10) cm, para os três traços estudados. O avanço da carbonatação foi analisado utilizando CPs nas dimensões de (5 x 10) cm e (2 x 4) cm, confeccionados com e sem aditivo incorporador de ar (IAR).

Os valores de porosidade total, calculados a partir dos resultados de densidade real e volumétrica, obtidos pelas técnicas de picnometria de hélio e mercúrio, respectivamente, foram realizados com os CPs na dimensão de (2 x 4) cm e analisados para as idades de 0 e 14 dias de carbonatação. Por fim, os resultados de porosidade e parâmetros morfológicos dos corpos de prova de (2 x 4) cm, foram avaliados a partir da técnica de microtomografia de raios X nas idades de 0 e 14 dias, depois do início do processo de carbonatação.

4.1 Resistência à compressão

Ensaio preliminares de resistência à compressão axial foram realizados com a finalidade de se equiparar a resistência da argamassa para os traços com aditivo incorporador de ar (IAR) com a do traço com maior fator a/c (FAC). O traço FAC foi modificado em relação ao traço padrão (PAD), de modo a se obter uma resistência mecânica à compressão axial semelhante a do traço IAR. Os resultados dos ensaios preliminares de resistência estão no Apêndice A deste trabalho.

Na Tabela 4.1 são apresentados os traços escolhidos para o trabalho e suas respectivas resistências à compressão para as idades de 3, 7, 28 e 56 dias. O resultado de cada idade foi obtido pela média do rompimento de 3 CPs (5 x 10) cm.

Tabela 4.1 – Resumo da média das resistências dos traços escolhidos

Traço	Volume total de duas argamassadas (cm ³)	Aditivo IAR (g)	Cimento CPV ARI (g)	Fator a/c (g)	Resistência média à compressão (MPa)			
					3 dias	7 dias	28 dias	56 dias
PAD	2440	0%	624 g	0,48 = 300	47 ± 2	49 ± 1	57 ± 1	60 ± 2
IAR	3025	0,1% = 0,62	624 g	0,48 = 300	25 ± 1	29 ± 1	32 ± 1	34 ± 1
FAC	2625	0%	624 g	0,70 = 437	26 ± 1	30 ± 1	34 ± 1	36 ± 1

Em cada mistura o volume de argamassa produzido pelo traço IAR foi aproximadamente 24 % maior que o volume de argamassa produzido pelo traço PAD, para a mesma quantidade de material e mesmo fator a/c. Isso significa que, com a adição de apenas 0,62 g de aditivo, a incorporação de ar aumentou o volume em cerca de 290 cm³ em cada argamassada. Enquanto isso, o volume de argamassa produzido pelo traço FAC foi cerca de 7,5 % maior que o volume de argamassa do traço PAD. Isso significa que o aumento de 137 g de água, resultou em um acréscimo de aproximadamente 92 cm³ no volume em cada argamassada.

A Figura 4.1 apresenta em forma gráfica os valores de resistência à compressão axial média em função da idade de ruptura, fornecidos na Tabela 4.1. Como esperado, as curvas mostram que a resistência à compressão axial aumenta com a idade de rompimento.

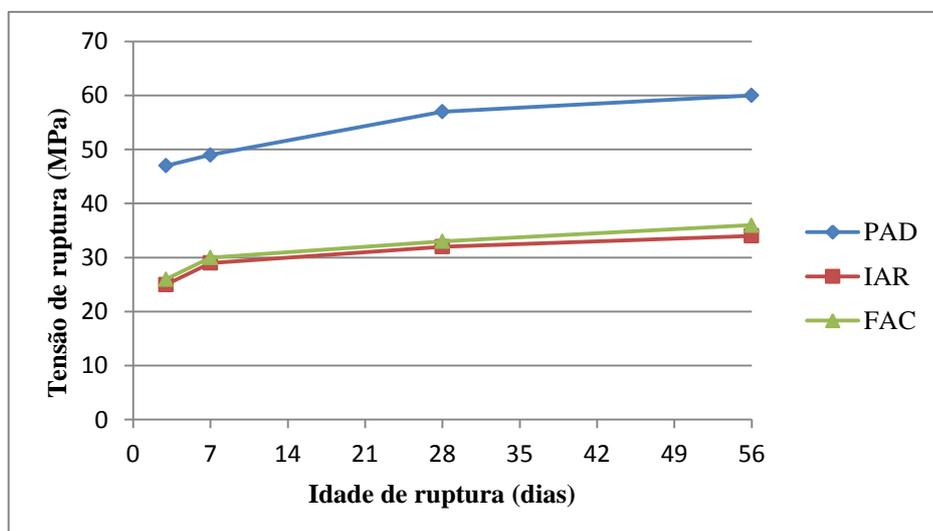


Figura 4.1 – Resistência à compressão dos traços escolhidos aos 3, 7, 28 e 56 dias

Nota-se que o aumento do fator água cimento no traço FAC, em relação ao traço PAD, fez os valores da sua resistência se aproximar da resistência do traço IAR, em todas as idades de rompimento. O traço PAD apresentou valores de resistência bem superiores aos outros traços, uma vez que foi produzido com uma argamassa mais densa e menos porosa, contendo menor quantidade de água e sem a adição de aditivo incorporador de ar. O traço IAR apresentou resistências aproximadamente 44 % dos valores alcançados para o traço PAD. Já o traço FAC apresentou resistências aproximadamente 42 % mais baixas que as do traço PAD.

4.2 Carbonatação e pH

Nessa etapa são apresentados os resultados do acompanhamento da carbonatação pela variação do pH nos CPs (2 x 4) cm e (5 x 10) cm e a medição do avanço da frente de carbonatação após a aplicação da solução de fenolftaleína, utilizando-se o paquímetro e o software de análise de imagens *ImageJ*.

4.2.1 Medidas do pH com sonda

A Tabela 4.2 exibe a média dos valores dos pHs medidos na região central da superfície do topo e da base de cada um dos 18 CPs (5 x 10) cm ensaiados, divididos entre os traços PAD, IAR e FAC. Tais medidas foram feitas assim que os CPs foram desmoldados após o período de 24 horas de cura em câmara úmida. Verifica-se que todos os CPs apresentam uma boa alcalinidade, sendo o valor médio global das medidas igual a 13,04, 12,90 e 12,72 para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente. A precisão do equipamento fornecida pelo manual é de $\pm 0,01$ pH. Não foram verificadas diferenças das leituras realizadas no topo e na base dos CPs que justificassem a apresentação dos resultados em separado.

Tabela 4.2 - pH médio inicial dos CPs (5 x 10) cm após 24 horas de cura

Nº do CP	pH médio PAD	Nº do CP	pH médio IAR	Nº do CP	pH médio FAC
1	12,99 \pm 0,02	7	12,88 \pm 0,01	13	12,70 \pm 0,01
2	13,01 \pm 0,04	8	12,92 \pm 0,02	14	12,71 \pm 0,05
3	13,04 \pm 0,05	9	12,89 \pm 0,06	15	12,74 \pm 0,01
4	13,05 \pm 0,05	10	12,90 \pm 0,02	16	12,68 \pm 0,01
5	13,12 \pm 0,09	11	12,89 \pm 0,09	17	12,77 \pm 0,02
6	13,03 \pm 0,04	12	12,94 \pm 0,02	18	12,70 \pm 0,06

Os resultados exibidos na Tabela 4.2 são apresentados no gráfico da Figura 4.2, de modo a permitir uma melhor visualização das tendências das medidas. Nota-se que o traço PAD apresenta um pH um pouco superior aos outros traços, seguido pelo traço IAR e FAC, respectivamente.

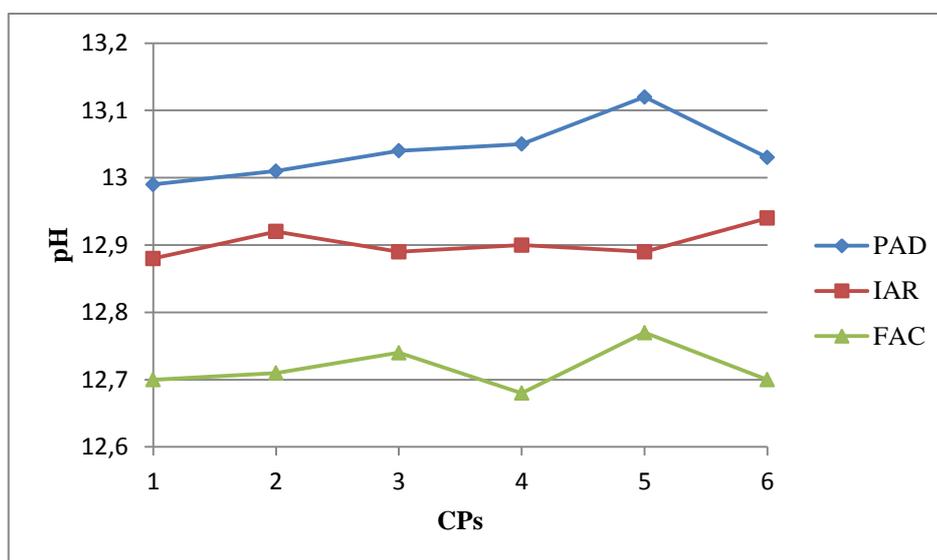


Figura 4.2 - pH médio inicial dos CPs (5 x 10) cm após 24 horas de cura

A Tabela 4.3 exibe a média dos valores dos pHs medidos na região central da superfície do topo e da base de cada um dos 18 CPs (5 x 10) cm, divididos entre os traços PAD, IAR e FAC. Tais medidas foram feitas após o período de 28 dias de cura em câmara úmida, antes dos CPs serem colocados na câmara de carbonatação. O valor médio global das medidas foi igual a 11,48, 10,80 e 10,62 para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente.

Tabela 4.3 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm após 28 dias de cura

Nº do CP	pH médio PAD	Nº do CP	pH médio IAR	Nº do CP	pH médio FAC
1	11,57 ± 0,02	7	10,81 ± 0,01	13	10,55 ± 0,04
2	11,49 ± 0,02	8	10,7 ± 0,1	14	10,69 ± 0,08
3	11,36 ± 0,01	9	10,81 ± 0,05	15	10,57 ± 0,02
4	11,42 ± 0,03	10	10,95 ± 0,04	16	10,68 ± 0,01
5	11,54 ± 0,05	11	10,73 ± 0,05	17	10,69 ± 0,09
6	11,50 ± 0,04	12	10,73 ± 0,02	18	10,52 ± 0,08

Os resultados exibidos na Tabela 4.3 são apresentados no gráfico da Figura 4.3, de modo a permitir uma melhor visualização das tendências das medidas.

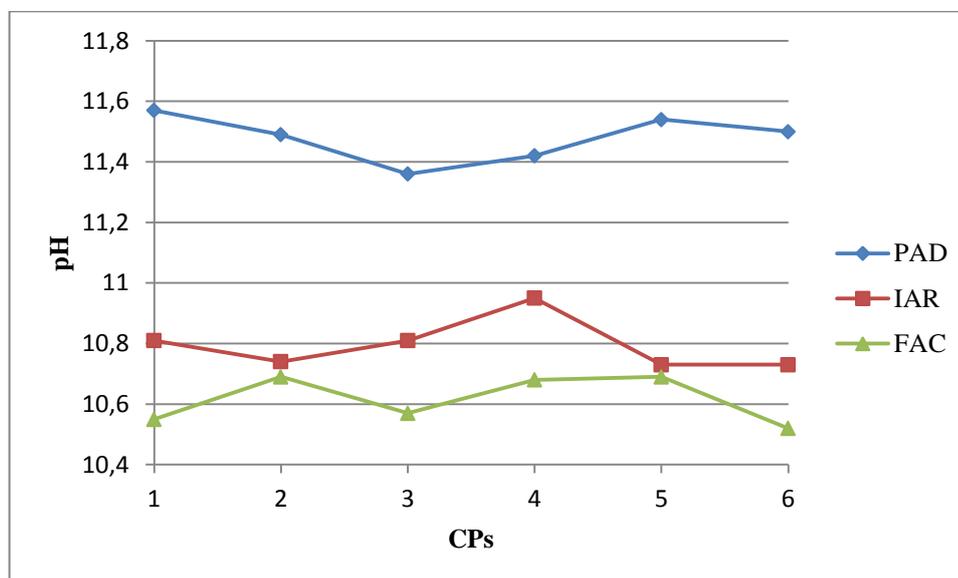


Figura 4.3 - pH médio dos CPs (5 x 10) cm após 28 dias de cura

Verifica-se que todos os CPs (5 x 10) cm tiveram redução de alcalinidade durante o período em que permaneceram acondicionados na câmara úmida, apresentando valores de pH equivalente a 88 %, 84 % e 83 % dos obtidos na primeira medição, para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente. Essa queda do pH sugere que o início da carbonatação dos CPs ocorreu mesmo acondicionados dentro da câmara úmida.

Para o presente estudo, a perda de alcalinidade antes do início do ensaio de carbonatação acelerada não traz prejuízos às análises futuras, uma vez que busca-se apenas a comparação qualitativa do avanço da frente de carbonatação em função das diferenças de dosagens propostas. Como todos os CPs foram submetidos a tempos e condições de exposição idênticas, a base comparativa é assegurada. Observa-se entretanto, que cuidados adicionais são necessários caso se deseje iniciar o ensaio de carbonatação acelerada com a alcalinidade inicial dos CPs preservados.

Constata-se também que a diferença de pH observada entre os traços IAR e FAC no momento da desforma, 24 horas após a moldagem, praticamente desapareceu no momento dessa nova leitura.

A Tabela 4.4 exibe a média dos valores dos pHs medidos na região central da superfície do topo e da base de cada um dos 9 CPs (2 x 4) cm ensaiados, divididos entre os traços PAD, IAR e FAC. Tais medidas foram feitas assim que os CPs foram desmoldados após o período de 24 horas de cura em câmara úmida. Verifica-se que todos os CPs apresentam uma boa alcalinidade, sendo o valor médio global das medidas igual a 13,05, 12,91 e 12,73 para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente. Nota-se que os resultados médios obtidos são semelhantes aos já apresentados para os CPs (5 x 10) cm.

Tabela 4.4 - pH médio inicial dos CPs (2 x 4) cm após 24 horas de cura

Nº do CP	pH médio PAD	Nº do CP	pH médio IAR	Nº do CP	pH médio FAC
1	13,00 ± 0,01	4	12,90 ± 0,03	7	12,70 ± 0,09
2	13,01 ± 0,05	5	12,91 ± 0,01	8	12,73 ± 0,03
3	13,2 ± 0,1	6	12,93 ± 0,03	9	12,76 ± 0,04

Os resultados exibidos na Tabela 4.4 são apresentados no gráfico da Figura 4.4, de modo a permitir uma melhor visualização das tendências das medidas. Nota-se novamente que o traço PAD apresenta um pH um pouco superior aos outros traços, seguido pelo traço IAR e FAC, respectivamente.

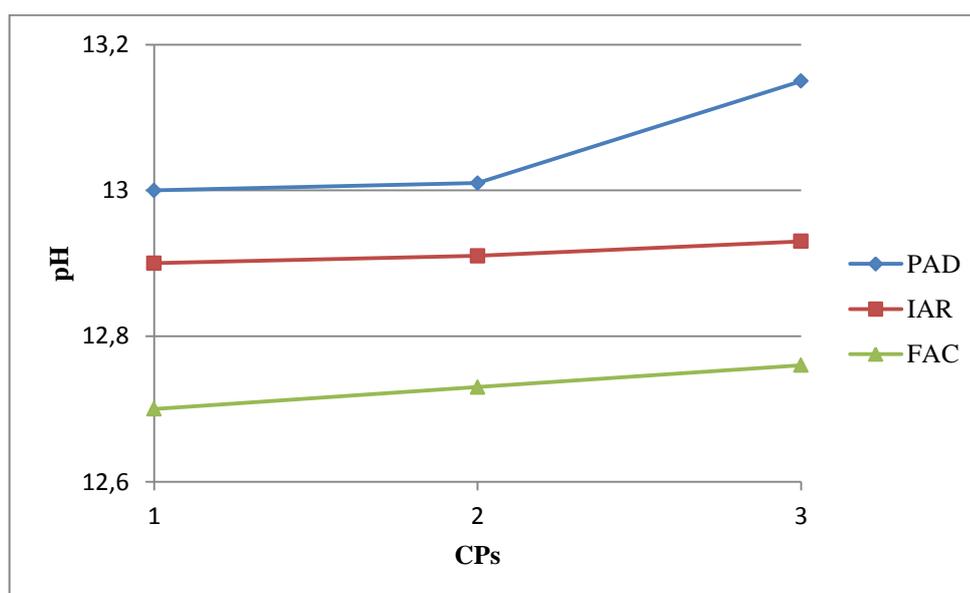


Figura 4.4 - pH médio inicial dos CPs (2 x 4) cm após 24 horas de cura

A Tabela 4.5 exibe a média dos valores dos pHs medidos na região central da superfície do topo e da base de cada um dos 9 CPs (2 x 4) cm ensaiados, divididos entre os traços PAD, IAR e FAC. Tais medidas foram feitas após o período de 28 dias de cura em câmara úmida, antes dos CPs serem colocados na câmara de carbonatação. O valor médio global das medidas foi igual a 11,75, 10,73 e 10,57 para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente. Novamente os resultados obtidos mostraram-se semelhantes aos já apresentados para os CPs (5 x 10) cm.

Tabela 4.5 - pH médio inicial dos CPs (2 x 4) cm após 28 dias de cura

Nº do CP	pH médio PAD	Nº do CP	pH médio IAR	Nº do CP	pH médio FAC
1	11,77 ± 0,02	4	10,82 ± 0,02	7	10,55 ± 0,04
2	11,69 ± 0,02	5	10,7 ± 0,1	8	10,59 ± 0,07
3	11,8 ± 0,1	6	10,71 ± 0,05	9	10,57 ± 0,08

Os resultados obtidos na Tabela 4.5 são apresentados no gráfico da Figura 4.5, de modo a permitir uma melhor visualização das tendências das medidas.

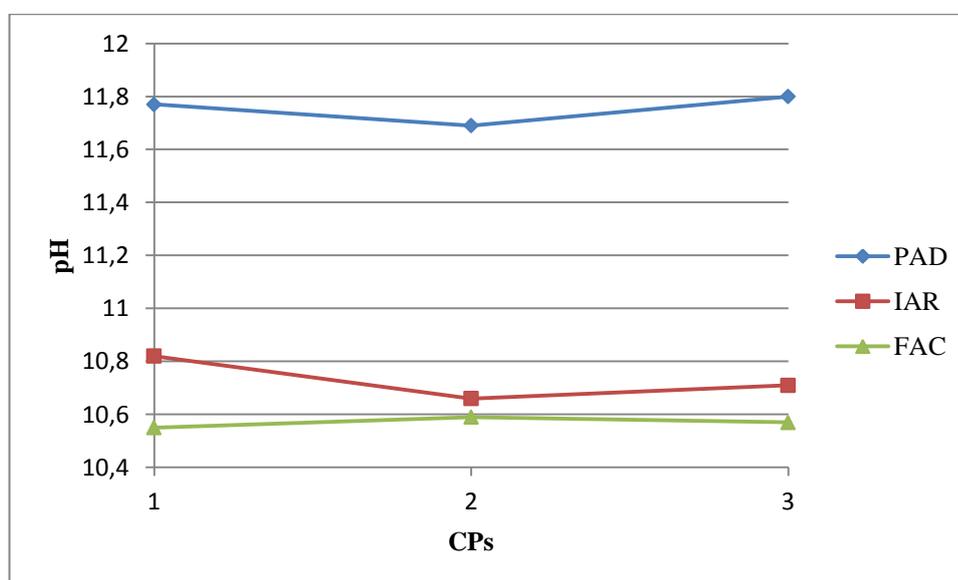


Figura 4.5 - pH médio dos CPs (2 x 4) cm após 28 dias de cura

Verifica-se que todos os CPs (2 x 4) cm também mostraram redução de alcalinidade durante o período em que permaneceram acondicionados na câmara úmida, apresentando valores de pH

equivalentes a 90 %, 83 % e 83 % dos obtidos na primeira medição, para os traços PAD, IAR e FAC.

Observa-se que, a menor redução na alcalinidade entre os três traços ocorreu para o traço PAD. Tal constatação indica que, a maior porosidade dos CPs dos demais traços, induzida pelas dosagens propostas para as misturas, produziu compósitos cimentícios mais permeáveis, sugerindo uma conectividade entre os vazios formados no material.

A seguir, são comparados os valores do pH médio interno e externo entre os CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm, para os diferentes tipos de traços, medidos durante os ensaios de carbonatação.

A Tabela 4.6 exibe as médias das leituras dos pHs, realizadas na região central da superfície do topo e da base (pH externo) e no ponto central da seção de corte transversal (pH interno), de cada um dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm moldados no traço PAD, ensaiados após uma determinada permanência pré-estabelecida na câmara de carbonatação. Tais valores de pH foram obtidos através da média de duas medidas em cada ponto estudado.

Tabela 4.6 – pH médio dos CPs carbonatados moldados com o traço PAD

Tempo de Carbonatação (dias)	CPs (5 x 10) cm		CPs (2 x 4) cm	
	pH médio externo	pH médio interno	pH médio externo	pH médio interno
0	11,57 ± 0,02	13,67 ± 0,03	-	-
7	10,92 ± 0,05	13,54 ± 0,02	10,89 ± 0,06	13,61 ± 0,02
14	10,33 ± 0,06	13,20 ± 0,01	10,34 ± 0,05	13,17 ± 0,02
21	9,6 ± 0,1	12,95 ± 0,06	9,5 ± 0,1	12,53 ± 0,04
28	9,08 ± 0,09	11,72 ± 0,03	-	-
56	8,9 ± 0,1	11,0 ± 0,1	-	-

O gráfico da Figura 4.6, obtido com os dados apresentados na Tabela 4.6, auxilia na visualização das tendências das medidas do pH médio interno e externo dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados, para o traço PAD, realizado em idades pré estabelecidas.

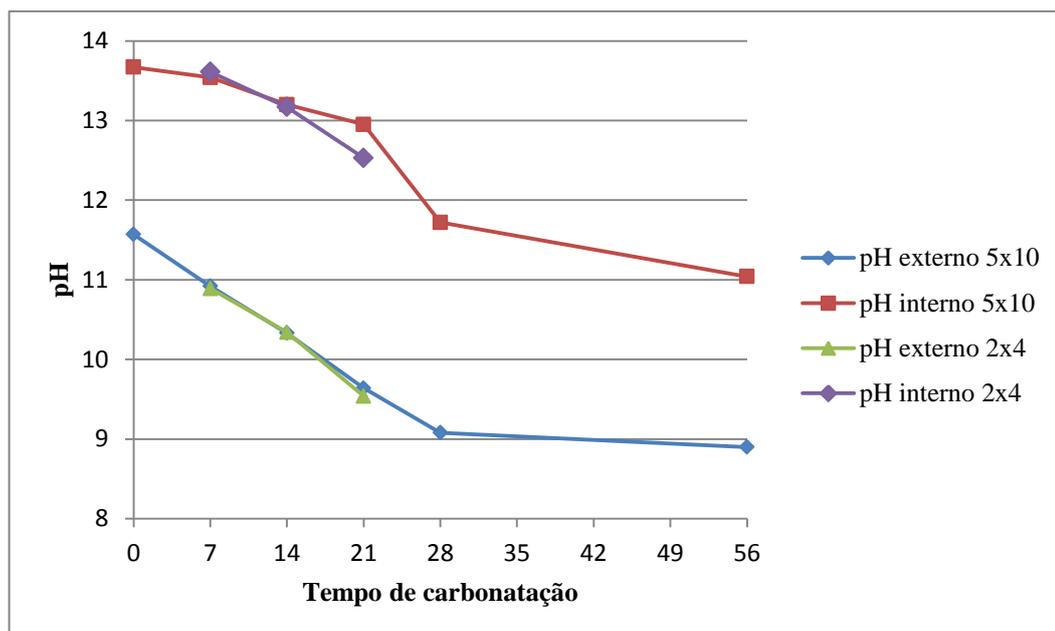


Figura 4.6 – pH médio dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados com traço PAD

Observa-se que a taxa de queda do pH é drasticamente reduzida a partir dos 28 dias. Na região externa dos CPs o pH praticamente permanece constante, atingindo aos 56 dias um valor ligeiramente abaixo de 9.

A Tabela 4.7 exhibe as médias das leituras dos pHs, realizadas na região central da superfície do topo e da base e no ponto central da seção de corte transversal, de cada um dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm moldados no traço IAR, ensaiados após uma determinada permanência pré-estabelecida na câmara de carbonatação. Tais valores de pH foram obtidos através da média de duas medidas em cada ponto estudado.

Tabela 4.7 – pH médio dos CPs carbonatados moldados com o traço IAR

Tempo de Carbonatação (dias)	CPs (5 x 10) cm		CPs (2 x 4) cm	
	pH médio externo	pH médio interno	pH médio externo	pH médio interno
0	10,81 ± 0,02	13,54 ± 0,06	-	-
7	10,58 ± 0,01	13,01 ± 0,02	10,61 ± 0,01	13,00 ± 0,04
14	10,14 ± 0,05	12,71 ± 0,02	10,06 ± 0,07	12,51 ± 0,04
21	9,23 ± 0,04	12,39 ± 0,09	9,19 ± 0,08	12,12 ± 0,03
28	8,85 ± 0,09	11,49 ± 0,09	-	-
56	8,79 ± 0,08	10,95 ± 0,09	-	-

O gráfico da Figura 4.7, obtido com os dados apresentados na Tabela 4.7, auxilia na visualização das tendências das medidas do pH médio interno e externo dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados, para o traço IAR, realizado em idades pré estabelecidas. Novamente verifica-se uma grande queda na taxa de redução do pH a partir dos 28 dias. Na região externa dos CPs o pH atingiu valores inferiores a 9 a partir dos 28 dias.

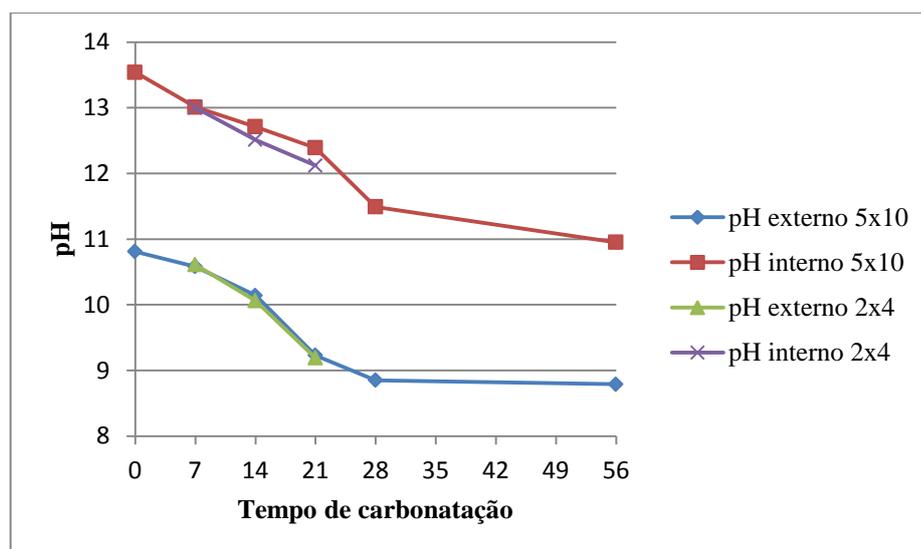


Figura 4.7 – pH médio dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados com traço IAR

A Tabela 4.8 exhibe as médias das leituras dos pHs, realizadas na região central da superfície do topo e da base e no ponto central da seção de corte transversal, de cada um dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm moldados no traço FAC, ensaiados após uma determinada permanência pré-estabelecida na câmara de carbonatação. Tais valores de pH foram obtidos através da média de duas medidas em cada ponto estudado.

Tabela 4.8 – pH médio dos CPs carbonatados moldados com o traço FAC

Tempo de Carbonatação (dias)	CPs (5 x 10) cm		CPs (2 x 4) cm	
	pH médio externo	pH médio interno	pH médio externo	pH médio interno
0	10,55 ± 0,04	13,49 ± 0,03	-	-
7	10,40 ± 0,01	13,26 ± 0,02	10,48 ± 0,01	13,30 ± 0,01
14	10,27 ± 0,07	13,09 ± 0,03	10,21 ± 0,03	12,72 ± 0,03
21	9,67 ± 0,09	12,5 ± 0,1	9,55 ± 0,09	11,55 ± 0,09
28	8,97 ± 0,03	11,79 ± 0,06	-	-
56	8,77 ± 0,03	11,73 ± 0,02	-	-

O gráfico da Figura 4.8, obtido com os dados apresentados na Tabela 4.8, auxilia na visualização das tendências das medidas do pH médio interno e externo dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados, para o traço FAC, realizado em idades pré estabelecidas.

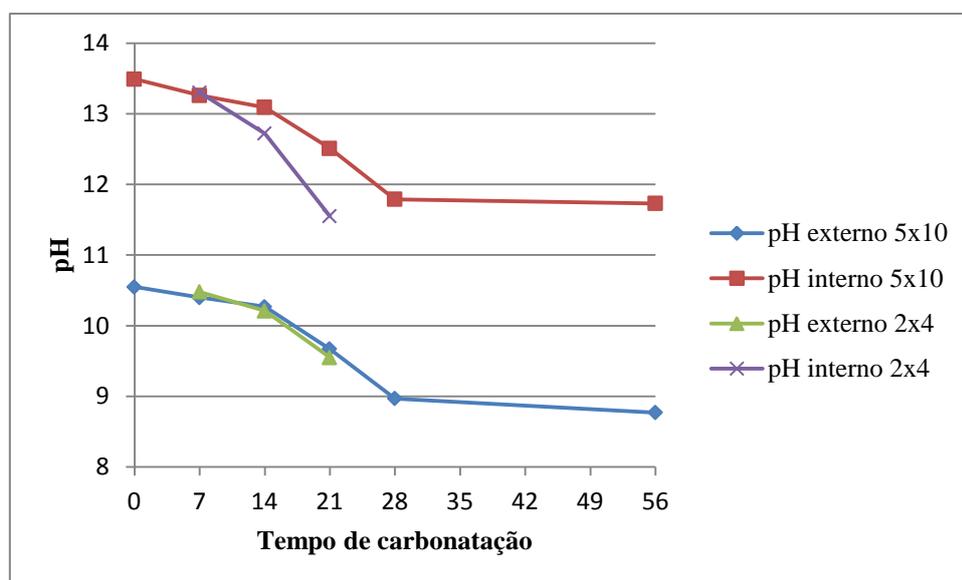


Figura 4.8 – pH médio dos CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm carbonatados com traço FAC

Verifica-se em todos os traços estudados uma tendência mais acentuada de perda de alcalinidade nos primeiros dias para todos os CPs (5 x 10) cm e (2 x 4) cm, confirmando os dados já apresentados em outros estudos que demonstram que a carbonatação ocorre com grande velocidade no início, progredindo mais lentamente para uma profundidade máxima (HELENE, 1993).

Em todas as idades analisadas, os CPs (2 x 4) cm apresentaram valores de pH semelhantes com os valores obtidos para os CPs (5 x 10) cm, nas mesmas idades, para qualquer dos três traços estudados. A única variação mais expressiva ocorreu aos 21 dias, no traço FAC, onde se observou uma variação de cerca de 1 ponto na escala de medida do pH. Tal fato, por se tratar de uma observação isolada, pode ter ocorrido em função de algum problema no adensamento do CP ensaiado. De forma geral, o efeito tamanho não influenciou especificamente nessa etapa de análise.

A Tabela 4.9 e o gráfico da Figura 4.9 apresentam conjuntamente, os valores das médias das leituras dos pHs dos CPs (5 x 10) cm para os traços PAD, IAR e FAC, realizadas na região central da superfície do topo e da base e no ponto central da seção de corte transversal, nas diferentes idades de carbonatação.

Tabela 4.9 – Resumo do pH médio dos CPs (5 x 10) cm carbonatados

Resumo do pH médio CPs (5 x 10) cm						
Tempo Carbonatação (dias)	PAD pH Externo	PAD pH Interno	IAR pH Externo	IAR pH Interno	FAC pH Externo	FAC pH Interno
0	11,57 ± 0,02	13,67 ± 0,03	10,81 ± 0,02	13,54 ± 0,06	10,55 ± 0,04	13,49 ± 0,03
7	10,92 ± 0,05	13,54 ± 0,02	10,58 ± 0,01	13,01 ± 0,02	10,40 ± 0,01	13,26 ± 0,02
14	10,33 ± 0,06	13,20 ± 0,01	10,14 ± 0,05	12,71 ± 0,02	10,27 ± 0,07	13,09 ± 0,03
21	9,6 ± 0,1	12,95 ± 0,06	9,23 ± 0,04	12,39 ± 0,09	9,67 ± 0,09	12,5 ± 0,1
28	9,08 ± 0,09	11,72 ± 0,03	8,85 ± 0,09	11,49 ± 0,09	8,97 ± 0,03	11,79 ± 0,06
56	8,9 ± 0,1	11,0 ± 0,1	8,79 ± 0,08	10,95 ± 0,09	8,77 ± 0,03	11,73 ± 0,02

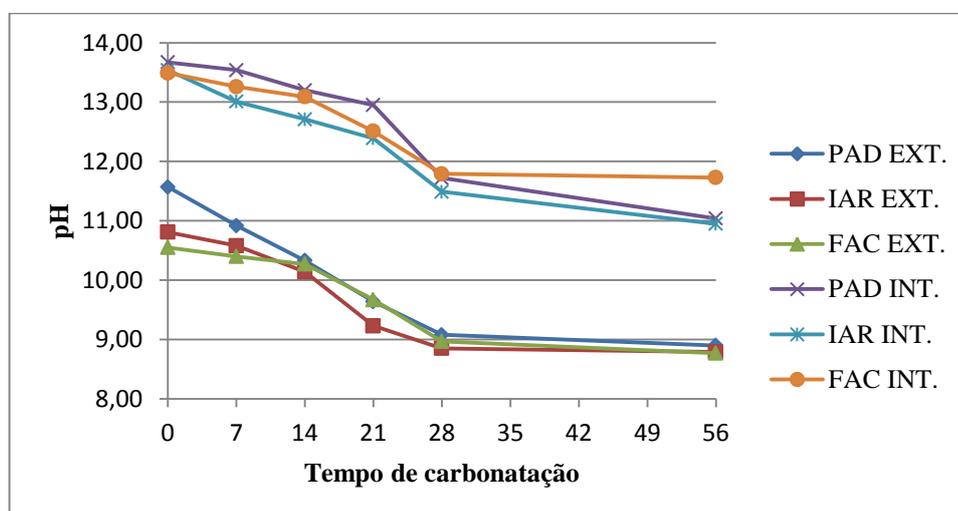


Figura 4.9 – Resumo do pH médio dos CPs (5 x 10) cm carbonatados

Do mesmo modo, a Tabela 4.10 e o gráfico da Figura 4.10 apresentam resumidamente, as médias das leituras dos pHs dos CPs (2 x 4) cm para os traços PAD, IAR e FAC, realizadas na região central da superfície do topo e da base e no ponto central da seção de corte transversal, para as idades de 7, 14 e 21 dias de carbonatação.

Tabela 4.10 – Resumo do pH médio dos CPs (2 x 4) cm carbonatados

Resumo do pH médio CPs (2 x 4) cm						
Tempo Carbonatação (dias)	PAD pH Externo	PAD pH Interno	IAR pH Externo	IAR pH Interno	FAC pH Externo	FAC pH Interno
7	10,89 ± 0,06	13,61 ± 0,02	10,61 ± 0,01	13,00 ± 0,04	10,48 ± 0,01	13,30 ± 0,01
14	10,34 ± 0,05	13,17 ± 0,02	10,06 ± 0,07	12,50 ± 0,04	10,21 ± 0,03	12,72 ± 0,03
21	9,5 ± 0,1	12,53 ± 0,04	9,19 ± 0,08	12,12 ± 0,03	9,55 ± 0,09	11,55 ± 0,09

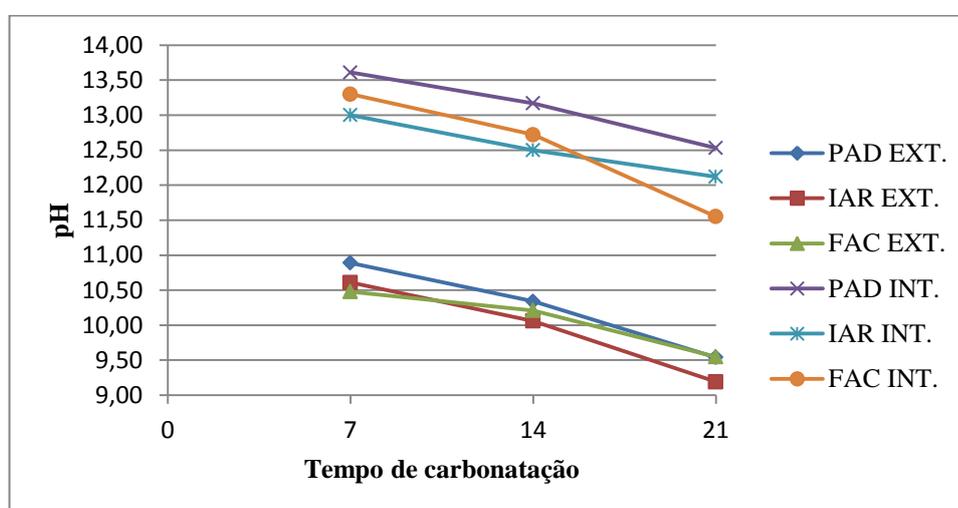


Figura 4.10 – Resumo do pH médio dos CPs (2 x 4) cm carbonatados

A análise conjunta dos resultados, mostra que a redução do pH dos CPs ao longo do tempo, ocorreu seguindo o mesmo padrão, independente do traço e da dimensão estudada.

Os valores obtidos para o pH em uma idade específica, se aproximam bastante, não demonstrando também, ter qualquer dependência do traço ou da dimensão estudada. Isso se deve, provavelmente, em razão das medidas terem sido realizadas em duas regiões extremas, ou seja, na superfície externa dos CPs, sujeitas a maior ação da carbonatação, e na região central dos CPs, sujeitas a menor ação de ataque. Nessas condições, o fato do cimento utilizado ter sido o mesmo para todos os traços, deve ser o responsável por tal comportamento, uma vez que a alcalinidade do material provém integralmente da sua hidratação. Espera-se que as diferenças provocadas pelas variações nos traços ocorram ao longo da seção dos CPs.

A utilização da sonda para medição do pH se mostrou de grande utilidade para acompanhar sua variação em regiões onde a solução de fenolftaleína não seria capaz de identificar sua redução, dando uma falsa impressão de que o fenômeno da carbonatação não estaria ali agindo. Por outro lado, essa técnica não permite identificar o limite da frente de carbonatação, que, no caso do emprego da solução de fenolftaleína, destaca a área onde o pH se encontra abaixo de sua faixa de viragem (aproximadamente menor que 10).

4.2.2 Medida da frente de carbonatação

A medição da profundidade da frente de carbonatação foi feita por meio da utilização de um paquímetro digital, com precisão de $\pm 0,05$ mm, após a aspersão da fenolftaleína. As seções analisadas foram posteriormente fotografadas, de modo a permitir que se realiza-se uma nova avaliação comparativa, por meio do software de análise de imagens *ImageJ*. Todas as imagens obtidas estão disponíveis no Apêndice B deste trabalho.

A Figura 4.11 mostra as imagens feitas aos 14 dias de exposição dos CPs (5 x 10) cm, à atmosfera carbonatada da câmara de carbonatação.

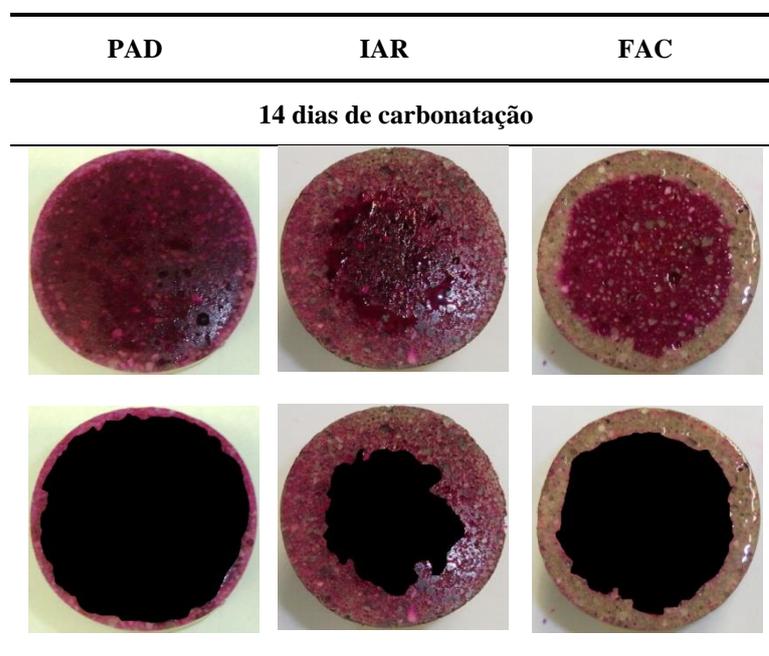


Figura 4.11 – Frente de carbonatação nos CPs (5 x 10) cm por indicador de fenolftaleína e software *ImageJ*

A Tabela 4.11 e o gráfico da Figura 4.12 trazem os valores médios da profundidade de carbonatação dos CPs nas dimensões de (5 x 10) cm produzidos com os traços PAD, IAR e FAC, obtidos após a aplicação da solução de fenolftaleína, utilizando-se o paquímetro e o software *ImageJ*.

Tabela 4.11 – Profundidade da carbonatação dos CPs (5 x 10) cm medida após aplicação da fenolftaleína

Tempo de Carbonatação (dias)	Paquímetro PAD (mm)	<i>ImageJ</i> PAD (mm)	Paquímetro IAR (mm)	<i>ImageJ</i> IAR (mm)	Paquímetro FAC (mm)	<i>ImageJ</i> FAC (mm)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	1,00	1,10	8,07	7,99	3,27	3,20
14	1,81	1,68	10,38	10,02	4,70	5,38
21	2,35	2,29	11,87	12,23	4,93	5,72
28	3,25	3,02	16,44	16,18	6,47	7,08
56	3,45	3,56	23,48	25,00	10,65	11,02

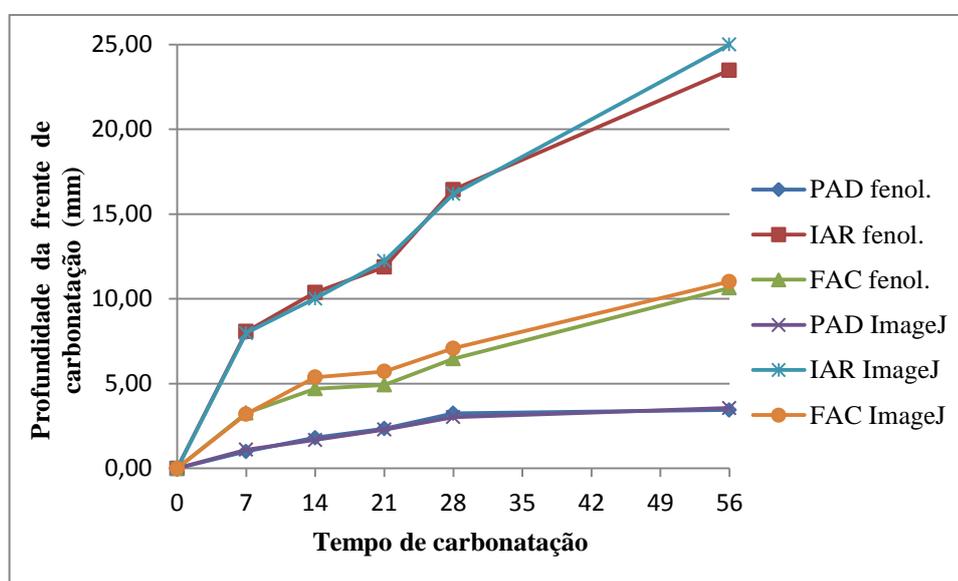


Figura 4.12 – Carbonatação dos CPs (5 x 10) cm pela fenolftaleína e o software *ImageJ*

A Figura 4.13 mostra as imagens da avaliação comparativa entre a fenolftaleína e o software *ImageJ*, feitas aos 14 dias de exposição nos CPs (2 X 4) cm, à atmosfera carbonatada da câmara de carbonatação. Todas as imagens obtidas estão disponíveis no Apêndice C deste trabalho.

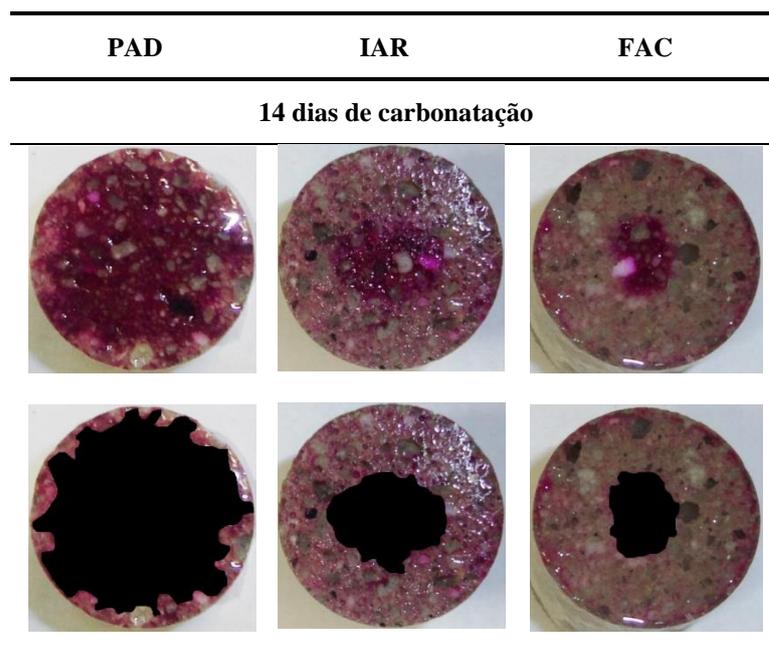


Figura 4.13 – Frente de carbonatação nos CPs (2 x 4) cm por indicador de fenolftaleína e software *ImageJ*

A Tabela 4.12 e o gráfico da Figura 4.14 trazem os valores médios da profundidade e carbonatação dos CPs nas dimensões de (2 x 4) cm produzidos com os traços PAD, IAR e FAC, obtidos após a aplicação da solução de fenolftaleína, utilizando-se o paquímetro e o software *ImageJ*.

Tabela 4.12 – Profundidade da carbonatação dos CPs (2 x 4) cm medida após aplicação da fenolftaleína

Tempo de Carbonatação (dias)	Paquímetro PAD (mm)	<i>ImageJ</i> PAD (mm)	Paquímetro IAR (mm)	<i>ImageJ</i> IAR (mm)	Paquímetro FAC (mm)	<i>ImageJ</i> FAC (mm)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	3,89	3,89	2,96	2,88
14	0,89	1,17	5,29	5,45	6,16	6,52
21	1,48	1,61	10,00	10,00	6,77	7,12

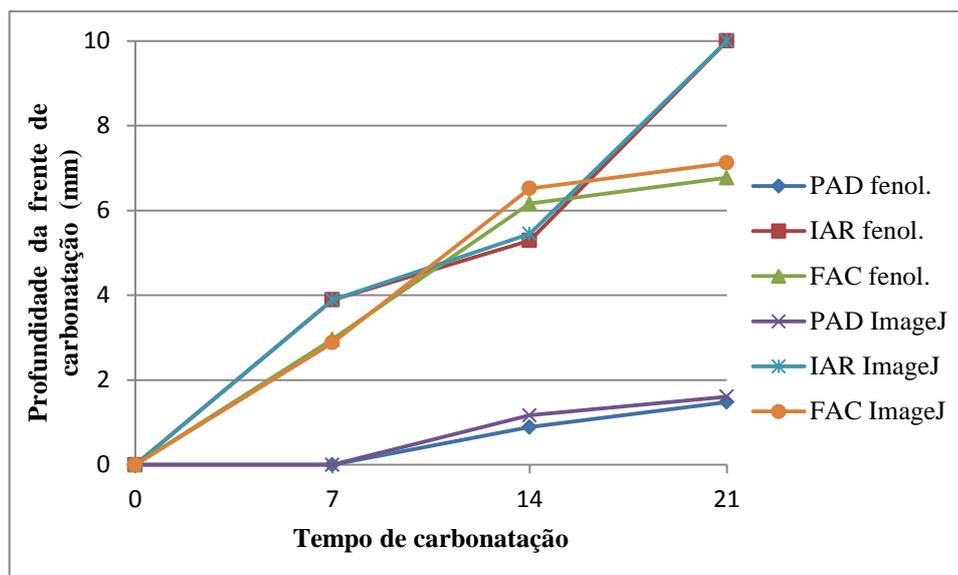


Figura 4.14 – Carbonatação dos CPs (2 x 4) cm pela fenolftaleína e o software *ImageJ*

O gráfico da Figura 4.12 mostra uma clara estratificação das taxas de avanço da frente de carbonatação, em função do traço analisado. Observa-se novamente que o aumento da porosidade do compósito cimentício veio acompanhado de um aumento na velocidade de avanço da frente carbonatada, comportamento este já visto ao longo do período de cura.

Tal resultado indica que o aditivo incorporador de ar não formou uma estrutura de vazios dispersa na matriz, com baixa conectividade entre os poros. Os dados obtidos sugerem ao contrário, que houve a formação de uma ampla rede interconectada, superior inclusive, à produzida no traço fator a/c aumentado.

A estratificação observada na Figura 4.12 já era esperada, não tendo sido constatada nas curvas obtidas por meio dos dados das medidas realizadas com a sonda de pH. Isto demonstra que as duas técnicas se fazem úteis, trazendo para a pesquisa informações complementares.

A análise da Figura 4.14 mostra que não se conseguiu obter, utilizando-se CPs com dimensões reduzidas, uma distinção tão grande entre as taxas de avanço dos traços IAR e FAC. Neste caso, o efeito escala interferiu no padrão de resposta ao experimento.

No que diz respeito a forma de medição do avanço da frente de carbonatação, não se observou diferenças significativas entre os resultados obtidos pelas duas técnicas avaliadas, indicando a viabilidade de utilização, tanto do paquímetro quanto do software *ImageJ*.

Cabe ressaltar que o que está sendo medido é apenas a região onde o pH do material cimentício foi reduzido para níveis capazes de serem detectados por esse indicador de pH, e não a presença das reações do ácido carbônico (H_2CO_3) com os álcalis da argamassa.

4.3 Caracterização microestrutural dos CPs

4.3.1 Densidade das amostras por picnometria de He e Hg

A Tabela 4.13 apresenta os resultados da densidade real obtida pela picnometria de hélio e a densidade volumétrica, obtida pela picnometria de mercúrio. Os valores são apresentados para os traços PAD, IAR e FAC, após 14 dias de carbonatação.

Tabela 4.13 – Densidade real e volumétrica dos CPs (2 x 4) cm aos 14 dias de carbonatação

Traço	Densidade real Picnometria He (g/cm ³)	Densidade volumétrica Picnometria Hg (g/cm ³)
PAD	2,53 ± 0,01	2,21 ± 0,01
IAR	2,69 ± 0,01	1,93 ± 0,01
FAC	2,60 ± 0,01	2,14 ± 0,01

Os valores das densidades reais foram obtidos de amostras moídas, de modo a se obter a densidade da fração sólida do material, desprezando-se os vazios.

Comparando-se a densidade real com a densidade volumétrica, observa-se uma grande redução no valor para todos os traços estudados, o que já era esperado, devido grande diferença de poros e espaços vazios presentes no interior das amostras. A redução da densidade volumétrica apresenta valores aproximados de 87 %, 72 % e 82 % em relação à densidade real, para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente.

Apesar dos CPs (2 x 4) cm apresentarem volumes similares, a estrutura do CP produzido com o traço PAD é mais densa, pois possui menos vazios.

4.3.2 Porosidade das amostras por picnometrias e μ -CT

De posse dos valores da densidade real e densidade volumétrica, obtidas através dos ensaios de picnometrias de He e Hg aos 14 dias de carbonatação, respectivamente, foi determinada a porosidade total do material, utilizando-se a Equação 3.5. A porosidade aberta dos CPs foi avaliada por meio do ensaio no picnômetro de He, realizado nas amostras inteiras. A porosidade fechada pôde então ser determinada pela diferença das anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Porosidade dos CPs (2 x 4) cm aos 14 dias de carbonatação

Traço	Porosidade Total (%)	Porosidade Aberta (%)	Porosidade Fechada (%)
PAD	12,65	8,32	4,33
IAR	28,25	25,34	2,91
FAC	17,69	16,04	1,65

Os resultados exibidos na Tabela 4.14 são apresentados no gráfico da Figura 4.15, de modo a permitir uma melhor comparação entre o percentual das porosidades total, aberta e fechada, entre os traços PAD, IAR e FAC.

O traço IAR, que utilizou o incorporador de ar, além de apresentar a maior porosidade total (123% maior que a do PAD), possui praticamente todos os seus poros abertos, indicando a existência de um alto índice de conectividade entre estes. Já o traço FAC, que possui uma porosidade total 40% maior que a do traço PAD, difere bastante deste, quando se comparam as suas porosidades abertas. O excesso de água presente no traço FAC ($a/c = 0,70$), ao deixar o CP, produziu uma rede de vazios interconectados, que deu origem a um elevado percentual de poros abertos.

O traço PAD, em decorrência de seu reduzido fator água cimento ($a/c = 0,48$), produziu uma microestrutura com o maior percentual de poros fechados. Todos os resultados acima descritos estão em conformidade com as diferenças entre as taxas de avanço da frente de carbonatação observadas na seção anterior.

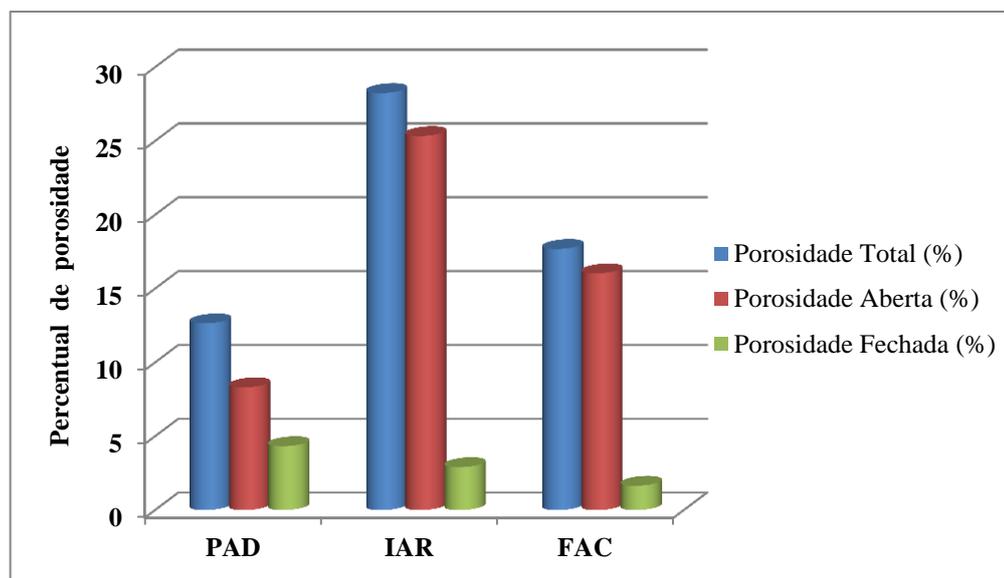


Figura 4.15 – Porosidades obtidas para os traços com 14 dias de carbonatação

A Tabela 4.15 apresenta a evolução da porosidade aberta, nos três traços estudados, comparando o valor encontrado antes de serem submetidas ao ensaio de carbonatação acelerada (0 dias) e após permanecerem por 14 dias na câmara de carbonatação.

Tabela 4.15 - Porosidade aberta dos CPs (2 x 4) cm por picnometria de Hélio para 0 e 14 dias de carbonatação

Traço	Porosidade aberta 0 dias (%)	Porosidade aberta 14 dias (%)
PAD	9,85	8,32
IAR	26,69	25,34
FAC	17,58	16,04

Para os três traços analisados, observa-se uma redução da porosidade aberta entre 0 e 14 dias de carbonatação, que pode indicar um preenchimento dos poros superficiais tanto pelo CaCO_3

oriundo do processo da carbonatação, quanto pelos próprios produtos do processo de hidratação do cimento.

Na Tabela 4.16 são apresentados os resultados da porosidade total para os traços PAD, IAR e FAC, obtidos pelos ensaios de microtomografia de raios X nas idades de 0 e 14 dias de carbonatação dos CPs (2 x 4) cm, considerando duas regiões de análise do CP para a idade de 14 dias (recuada e central), conforme indicado na Figura 3.10. Os percentuais de porosidade total representam uma média global dos valores de porosidade, obtidos para as seções geradas a partir da leitura com o microtomógrafo, sendo o erro calculado a partir do desvio padrão entre as leituras das seções dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4.16 – Porosidade total dos CPs (2 x 4) cm por μ -CT para 0 e 14 dias de carbonatação

Traço	Porosidade total 0 dias (%) (Seção Recuada)	Porosidade total 14 dias (%) (Seção Recuada)	Porosidade total 14 dias (%) (Seção Central)
PAD	16,0 \pm 0,3	15,1 \pm 0,4	17,8 \pm 0,3
IAR	37,0 \pm 0,8	33,2 \pm 0,9	35,0 \pm 0,7
FAC	23,8 \pm 0,2	17,9 \pm 0,2	21,5 \pm 0,2

Comparando a porosidade total dos três traços estudados, obtidas aos 14 dias por meio da relação entre as densidades das amostras, e os valores obtidos pela μ -CT, observa-se que o resultado deste foi 19% maior para o traço PAD, 18% maior para o IAR e 1,0% maior para o FAC. Apesar de haver uma aproximação entre os resultados encontrados pelas duas técnicas, deve-se levar em conta que apenas 12 mm dos 40 mm da altura dos CPs foram escaneados, podendo ser essa, uma das fontes das diferenças. Os vazios existentes na região de borda também não foram considerados na análise por μ -CT, uma vez que a região delimitada para a realização dos cálculos se encontra a 1,0 mm da superfície do CP, de modo a se evitar os defeitos presentes próximos a esta. Devido à heterogeneidade dos compósitos cimentícios, dependendo da região ou fragmento estudado, os resultados podem apresentar grande variação em relação às propriedades do material como um todo (BERNARDES *et al.*, 2015).

Nota-se que há uma redução da porosidade total na região da seção recuada em todos os traços estudados, no período entre 0 e 14 dias de carbonatação, provavelmente decorrente das mesmas razões anteriormente apresentadas.

Os valores da porosidade total na parte central dos CPs aos 14 dias de carbonatação, apresentaram-se superiores aos da porosidade total da seção recuada na mesma idade, sendo mais próximos aos valores da porosidade total da seção recuada aos 0 dias de carbonatação. Isso sugere que a parte central aos 14 dias, muito menos carbonatada, ainda apresentava propriedades semelhantes às do CP a 0 dia de carbonatação.

4.3.3 Parâmetros morfológicos por microtomografia de raios X

Na Tabela 4.17 são apresentados os resultados do índice de fragmentação e o tamanho médio dos poros na idade de 0 dias de carbonatação para os traços PAD, IAR e FAC, obtidos através da μ -CT, considerando a região da seção circular recuada de 1 mm em relação a borda externa.

Tabela 4.17 – Parâmetros microestruturais por μ -CT para 0 dia de carbonatação

Traço	Índice de fragmentação dos poros (μm^{-1})	Tamanho médio de poros (μm)
PAD	$0,0313 \pm 0,0007$	$22,1 \pm 0,1$
IAR	$0,0029 \pm 0,0005$	$26,6 \pm 0,1$
FAC	$0,0091 \pm 0,0005$	$26,7 \pm 0,1$

Na Tabela 4.18 são apresentados os resultados do índice de fragmentação e o tamanho médio dos poros para os traços PAD, IAR e FAC, obtidos pelos ensaios de μ -CT na idade de 14 dias de carbonatação, considerando duas regiões de análise do CP (recuada e central).

Tabela 4.18 – Parâmetros microestruturais por μ -CT para 14 dias de carbonatação

Traço		Índice de fragmentação dos poros (μm^{-1})	Tamanho médio de poros (μm)
PAD	(central)	0.0272 ± 0.0006	22.4 ± 0.1
	(global)	0.0360 ± 0.0005	21.2 ± 0.1
IAR	(central)	0.0065 ± 0.0005	26.0 ± 0.1
	(global)	0.0126 ± 0.0007	24.8 ± 0.1
FAC	(central)	0.0156 ± 0.0006	24.6 ± 0.1
	(global)	0.0259 ± 0.0005	23.0 ± 0.1

Quanto menor o índice de fragmentação do material, maior será a conectividade entre seus poros. Observa-se que os menores índices, independentemente da idade analisada, são encontrados no traço IAR, justificando novamente sua maior taxa de avanço da frente carbonatada entre as demais misturas. Como esperado, o traço PAD, que apresentou o menor avanço da frente de carbonatada, possui a rede de poros menos interconectada. Os resultados também sugerem que a conectividade é influenciada pela idade do material e pela região do corpo de prova investigada.

O tamanho médio dos poros também seguiu a lógica esperada, tendo alcançado os maiores valores para o traço IAR e os menores para o traço PAD.

4.3.4 Análise das imagens

Nas Figuras 4.16, e 4.17, são apresentadas imagens na escala de 1000 μm , geradas a partir das leituras do microtomógrafo de raios X, para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente.

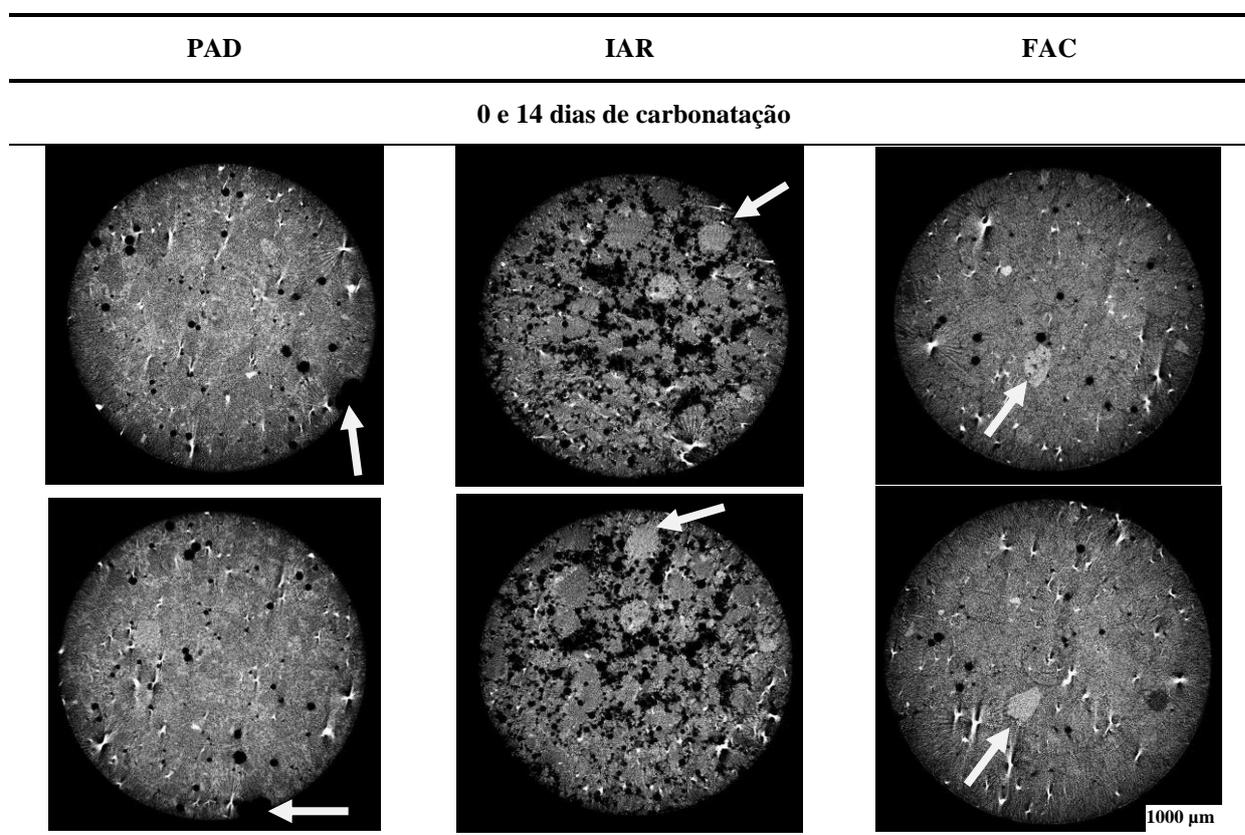


Figura 4.16 - Imagens da $\mu\text{-CT}$ das seções PAD, IAR e FAC para 0 e 14 dias de carbonatada – Seção 500

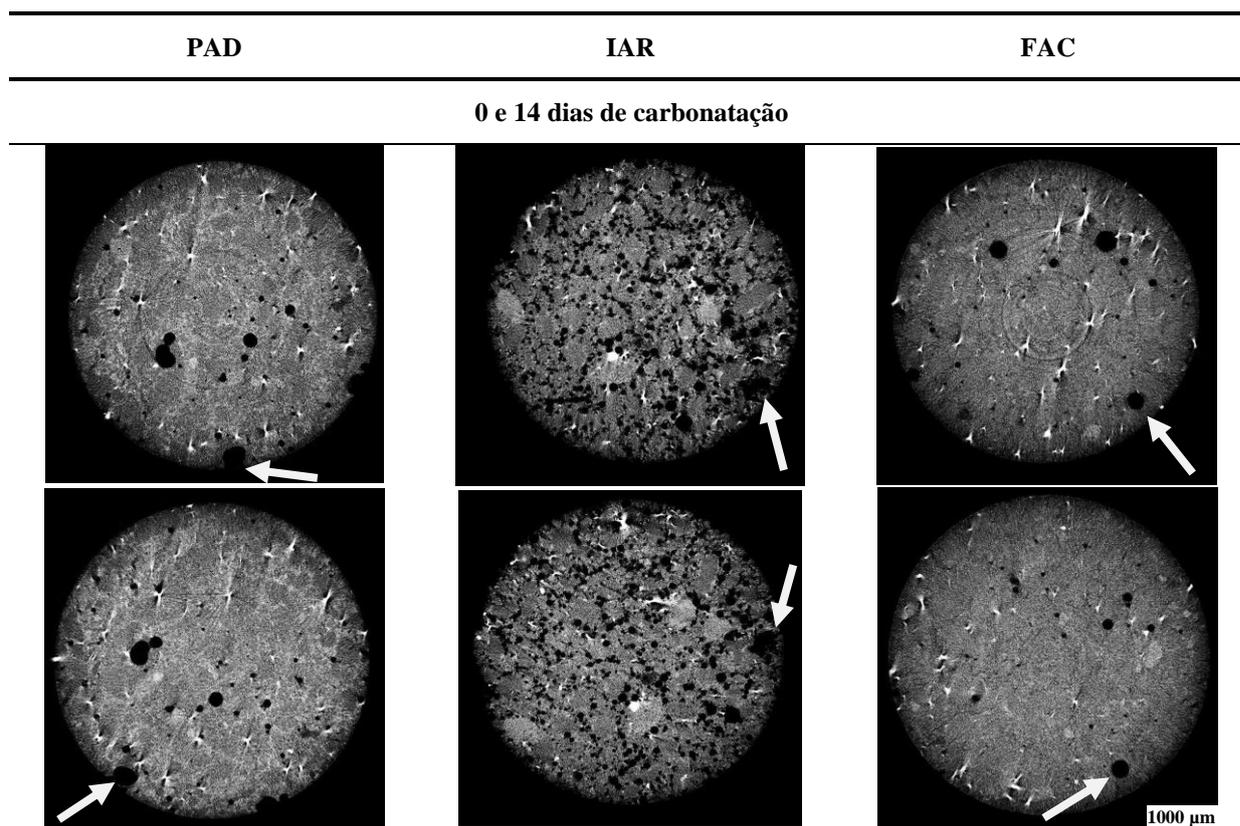


Figura 4.17 - Imagens da μ -CT das seções PAD, IAR e FAC para 0 e 14 dias de carbonatação – Seção 1500

As seções foram selecionadas para uma mesma posição de leitura do CP (seções 500 e 1500), nas idades de 0 e 14 dias de carbonatação. Por meio das imagens, pode-se fazer uma avaliação qualitativa da diferença de porosidade do material entre as idades estudadas para os diferentes traços. As setas presentes nas imagens das seções de 0 e 14 dias de carbonatação, indicam um mesmo ponto de referência.

A densificação das estruturas pode ser avaliada pelos tons das imagens. Os pontos pretos indicam a presença de vazios e os tons de cinza mais claros indicam as regiões de maior densidade. Nota-se com clareza a diferença entre os vazios incorporados pelo uso do aditivo e os incorporados pelo efeito de uma maior quantidade de água utilizada na mistura. Observa-se também que as regiões de borda são as menos densas em todos os traços estudados.

As imagens mostram que a natureza do tamanho e distribuição de poros em cada um dos traços é bastante distinta. O traço PAD possui seu conjunto mais denso, com presença de grandes vazios em seu interno, provavelmente decorrente do processo de adensamento.

Já o traço FAC mostra uma imagem tomada de pequenos pontos pretos, indicando a presença de uma rede de poros menores, que, conforme já verificado, apresenta grande conectividade. Observa-se também que houve um adensamento de todas as estruturas na idade de 14 dias, quando comparadas as da idade de 0 dias, não se conseguindo, entretanto, verificar o efeito específico da carbonatação sobre a estrutura de vazios do material.

A Figura 4.18 apresenta as imagens em 3D de três cortes realizados no centro nas seções, geradas na escala de 300 μm para os traços PAD, IAR e FAC, respectivamente. As figuras mostram as imagens para a idade de 14 dias de carbonatação, apresentando suas respectivas características de porosidade.

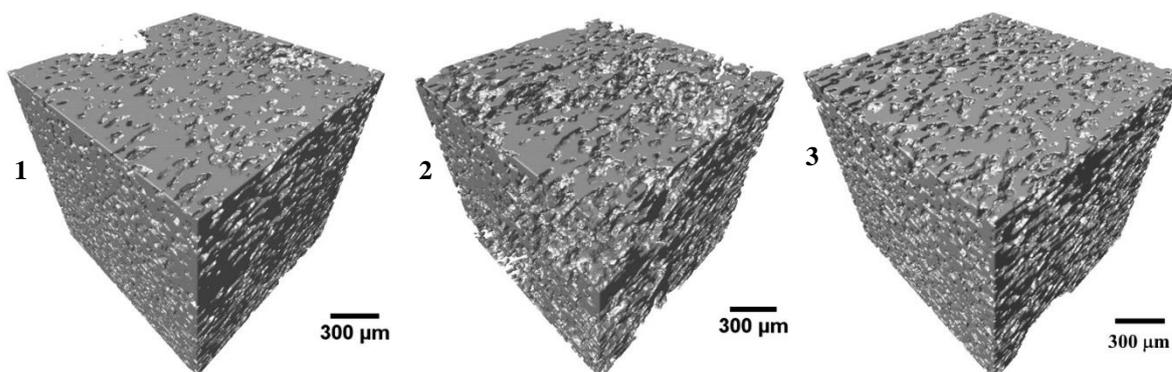


Figura 4.18 – Corte da imagem microtomográfica das seções PAD, IAR e FAC para 14 dias de carbonatação

Como já era esperado, as imagens em 3D servem para confirmar a nítida diferença de porosidade encontrada entre os traços estudados. O corte mostra que a imagem 1, representando o traço PAD, é menos poroso que os demais traços, seguido pelo traços FAC e IAR, respectivamente.

A Figura 4.19 mostra um modelo de imagens binarizadas de μ -CT tratadas com filtros de suavização, geradas a partir da leitura realizada com 14 dias de exposição à câmara de carbonatação, para um traço com fator água/cimento igual a 0,60 (LACERDA *et al.*, 2015). Por meio dessas, pode-se fazer uma avaliação qualitativa da diferença de densidade no material.

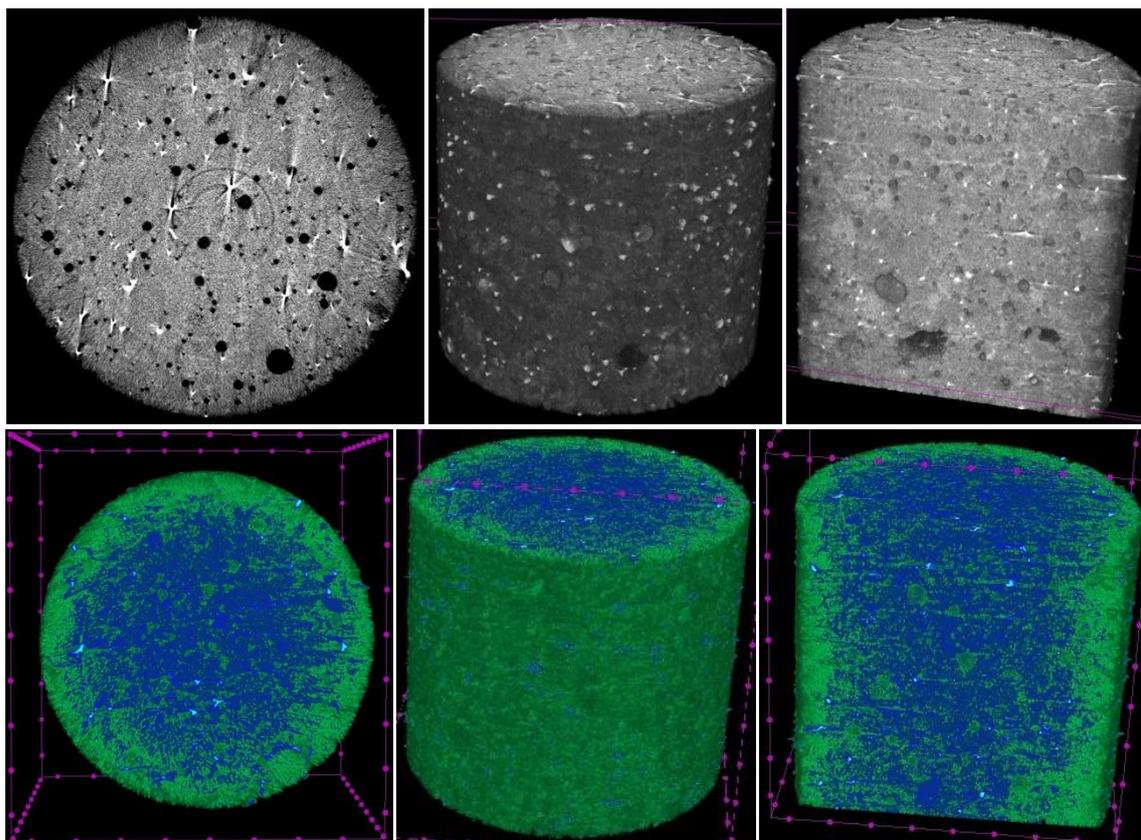


Figura 4.19 - Imagens de μ -CT em escala de cinza e binarizadas para 14 dias de carbonatação
 Fonte: LACERDA *et al.*, 2015, p.12.

As imagens binarizadas indicam a diferença de densidade no material, sendo que a região mais externa do CP tem um comportamento diferente da região mais interna. Comparando as imagens binarizadas às imagens em escala de cinza, conclui-se que o material presente na região mais externa (verde) do CP tem uma densidade menor, uma vez que na escala de cinza para esta região apresenta-se mais escura.

Neste trabalho, em particular, não foi possível detectar a densificação da camada mais externa do CP devido a formação do CaCO_3 . No estudo realizado por Lydzba *et al.* (2014) também não foi possível visualizar o avanço da frente de carbonatação por meio das imagens microtomográficas. Contudo, Jiande *et al.* (2013), mediante o uso de um equipamento com tensão superior à utilizada neste estudo, conseguiram visualizar esta densificação, conforme mostrado na Figura 2.31.

5

CONCLUSÕES

A realização dos ensaios de resistência à compressão axial foi essencial para a escolha dos traços usados neste estudo, a fim de se obter um traço padrão e tentar aproximar a resistência da argamassa para os traços com aditivo IAR e traço com maior relação a/c.

Como era esperado, o resultado das medições da carbonatação com a solução de fenolftaleína, mostraram que o aumento da profundidade da carbonatação é mais acentuado para as primeiras idades, com tendência em diminuir com o passar do tempo.

Para os traços estudados, a profundidade de carbonatação foi maior para o traço com aditivo incorporador de ar (IAR), seguido do traço com maior fator água/cimento (FAC), e por último, o traço padrão (PAD). Observa-se que o aumento da porosidade do compósito cimentício veio acompanhado de um aumento na velocidade de avanço da frente carbonatada.

No que diz respeito à forma de medição do avanço da frente de carbonatação, não se observou diferenças significativas entre os resultados obtidos pelas duas técnicas avaliadas, para os dois tamanhos de CPs estudados, indicando a viabilidade de utilização, tanto do paquímetro quanto do software *ImageJ*.

O uso do equipamento pHmetro para leitura do pH em superfícies de compósitos de matriz cimentícia permitiu um monitoramento eficiente da variação do potencial hidrogeniônico induzida pela carbonatação, indicando que a região central dos corpos de prova sofreu redução de alcalinidade antes mesmo de ser detectada pelo ensaio utilizando a solução de fenolftaleína. Por outro lado, essa técnica não permite identificar o limite da região denominada como frente de carbonatação, que, no caso do emprego da solução de

fenolftaleína, destaca a área onde o pH se encontra abaixo de sua faixa de viragem (aproximadamente menor que 10).

O aumento de 24% no volume de argamassa produzido em uma mistura para o traço IAR e de 7,5% para o traço FAC, em relação ao traço PAD, fez com que o consumo de cimento por unidade de volume (g/cm^3) não se mantivesse constante nas três misturas. Os valores obtidos para o pH dos CPs, entretanto, foram bem próximos para a mesma idade de análise, independente do traço e da dimensão estudada, provavelmente, devido ao uso do mesmo tipo de cimento para todos os traços estudados, uma vez que a alcalinidade do material provém integralmente da sua hidratação. As variações verificadas do consumo de cimento por unidade de volume (g/cm^3), aparentemente, não foram suficientes para produzir diferenças significativas nas respectivas leituras.

A menor redução na alcalinidade entre os três traços ocorreu para o traço PAD. Tal constatação indica que, a maior porosidade dos CPs dos demais traços, induzida pelas dosagens propostas para as misturas, produziu compósitos cimentícios mais permeáveis, sugerindo uma conectividade entre os vazios formados no material.

É importante salientar que, ambos os métodos não são capazes de indicar a razão pela qual ocorreu a perda da alcalinidade, seja esta por carbonatação ou por outras causas, como exposição a ácidos, por exemplo. Assim, nos casos de investigação onde o fator causador da redução do pH não é conhecido, são necessárias análises laboratoriais para avaliação do risco ácido que o concreto está sujeito (CEN, 2006).

O traço IAR, além de apresentar a maior porosidade total entre os traços estudados, possui praticamente todos os seus poros abertos, indicando a existência de um alto índice de conectividade entre estes, facilitando a ação do ácido carbônico formado (H_2CO_3) e acarretando o aumento da carbonatação.

A microestrutura dos três traços analisados se mostrou bastante distinta. O traço PAD mostrou uma matriz mais densa, com presença de macroporos em seu interior e uma menor conectividade em sua estrutura de vazios. Já o traço IAR mostrou que quase a totalidade de seus poros são abertos, apresentando grande conectividade, menor índice de fragmentação e o

maior tamanho médio de poros. O traço FAC apresentou uma configuração intermediária em relação aos demais.

Como era esperado, todos os traços apresentaram uma redução do percentual de porosidade total da idade de 0 para os 14 dias, provavelmente devido a produção de CaCO_3 e consequente preenchimento dos poros.

Os valores da porosidade total na parte central dos CPs aos 14 dias de carbonatação, apresentaram-se superiores aos da porosidade total da seção recuada aos 14 dias, e próximos aos valores da porosidade total da seção recuada a 0 dias de carbonatação. Isso sugere que a parte central aos 14 dias, muito menos carbonatada, ainda apresentava propriedades semelhantes às do CP a 0 dia de carbonatação.

O microtomógrafo utilizado neste estudo, não permitiu a visualização da densificação das camadas mais externas do CP, entretanto, as imagens serviram para confirmar a nítida diferença de porosidade encontrada entre os traços estudados.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE SERVIÇOS DE CONCRETAGEM. *Manual do Concreto Dosado em Central*. (2007). Disponível em: <<http://www.abesc.org.br>> acesso em 10 nov. 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR NM 15: *Cimento Portland – Análise química – Determinação de resíduo insolúvel*. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR NM 18: *Cimento Portland – Análise química - Determinação de perda ao fogo*. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR NM 20: *Cimento Portland e suas matérias primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria*. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR NM 52: *Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente*. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR NM 65: *Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação do tempo de pega*. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR NM 76: *Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine)*. Rio de Janeiro, 1998.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 5733 /EB-2: *Cimento Portland de alta resistência inicial*. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 5739: *Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos*. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 6118: *Projeto de Estruturas de Concreto – Procedimento*. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 7212: *Execução de concreto dosado em central — Procedimento*. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 7214: *Areia normal para ensaio de cimento - Especificação*. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215 (Incorpora a Errata nº 1 de 1997): *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão*. Rio de Janeiro, 1996.

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 11579: *Cimento Portland – Determinação da finura por meio da peneira 75 micrômetros (nº 200) – Método de ensaio*. RJ, 2013.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 11582: *Cimento Portland – Determinação da expansibilidade Le Chatelier*. Rio de Janeiro, 2012.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 11768: *Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos*. Rio de Janeiro, 2011.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 12653: *Materiais pozolânicos – Requisitos*. Rio de Janeiro, 2014.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 12655: *Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento*. Rio de Janeiro, 2015.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 13529: *Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Terminologia*. Rio de Janeiro, 2013.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NB - 1401: *Verificação de desempenho de aditivos para concreto - Procedimento*. Rio de Janeiro, 1992.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14656: *Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio*. Rio de Janeiro, 2001.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 14724: *Informação e documentação - Trabalhos acadêmicos - Apresentação*. Rio de Janeiro, 2011.
- AFPC – AFREM: *Durabilité des bétons, méthodes recommandées pour La mesure des grandeurs associées à la durabilité: Mode opératoire recommandé, essai de carbonatation accéléré, mesure de l'épaisseur de béton carbonaté*. Toulouse, France, p. 153-158, 1997.
- ALVES, N. J. D. *Avaliação dos aditivos incorporadores de ar em argamassas de revestimento*. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2002, 175p.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE COMMITTEE – ACIC 224.1R-2007. *Evaluation, and Repair of Cracks in Concrete Structures*. In: *Concrete Repair Manual*, 3rd edition, Published by American Concrete Institute, 2008. p. 453-474.
- APOLO 11, Disponível em: <www.apolo11.com.br/relogiocarbonico.php> acesso em 15de Agosto de 2014, 16:30.
- ASTM C 25, *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, 38 p.
- ASTM F 710, *Standard Practice for Preparing Concrete Floors to Receive Resilient Flooring*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, 8 p.
- BARON, J. Formation de la microstructure. Hydratation, prise, durcissement. In: *Le Béton et L'eau, Séminaire Saint-Rémy-lès-Chevreuse*, 1985, Conseil international de la langue française Ed., 1987, p. 26-45 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1º Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.

- BAUER, L. A. FALCÃO; *Materiais de Construção*. Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., 5º Ed., Rio de Janeiro. V. 1, 2010, 471 p.
- BERNAL, S. A.; BÍLEK, V.; CRIADO, M.; JIMÉNEZ, A. F.; KAVALEROVA, E.; KRIVENKO, P. V.; PALACIOS, M.; PALOMO, A.; PROVIS, J. L.; PUERTAS, F.; NICOLAS, R. S.; SHI, C.; WINNEFELD, F. Durability and testing – degradation via Mass Transport. In: PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. *Alkali Activated Materials – State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. London. Springer, vol. 13, 506 p. 2014.
- BERNARDES, E. E. *Estudo da estrutura de poros de um compósito de matriz cimentícia por meio da microtomografia de raios X*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 126 p. 2013.
- BERNARDES, E. E.; MAGALHÃES, A. G.; VASCONCELOS, W. L.; NUNES, E. H. M. *Evaluation of the effect of varying the workability in concrete pore structure by using X-ray microtomography*. RILEM, vol. 6, nº 4, São Paulo. August (2013), 582-597.
- BERNARDES, E. E.; CARRASCO, E. V. M.; VASCONCELOS, W. L.; MAGALHÃES, A. G. X-ray microtomography (μ -CT) to analyze the pore structure of a Portland cement composite based on the selection of different regions of interest. *Construction and Building Materials*, vol. 95, (2015), 703-709.
- BIANCHINI, M.; COSTENANO, F. L.; ARNDT, J. A.; COELHO, C. A.; COELHO, T. A. O. *Fissuras em arestas de vigas nas primeiras idades do concreto-estudo de caso*. Anais do 50º Congresso do Concreto. Curitiba: IBRACON, 2008.
- BIER, T. A. Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement paste. *Materials Research Society Symposium*. Boston, 1987 *apud* NEVILLE, A. M. *Properties of Concrete*. 5th edition. Pearson Education Limited, Harlow, England, 2012. 872 p.
- BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1º Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.
- CALLISTER, W. D. Jr. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais*. 2º ed. Rio de Janeiro: LCT, 2006.
- CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering An Introduction*. Eighth Edition. WILEY Publisher. 992 p. 2012.
- CASCUDO, O. Inspeção e Diagnóstico de Estrutura de Concreto com Problemas de Corrosão da Armadura. In: ISAIA, G. C. *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. V.2, cap. 35, p. 1071-1108.
- CEB. *Durability of concrete structures*. Report of CEB-RILEM International Workshop. Copenhagen. May 1983. CEB Bulletin D'Information, N9 152, 1984.
- CEN - COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION: *Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength* (EN 196-1:1995). Brussels, Belgium, 1995.
- CEN - COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION: *Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of resistance to carbonation* (EN 13295:2004). Brussels, Belgium, 2004.

- CEN - COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION: *Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of carbonation depth in hardened concrete by the phenolphthalein method*. (EN 14630:2006). Brussels, Belgium, 2006.
- CHANG, C. F.; CHEN, J. W. The experimental investigation of concrete carbonation depth. *Cement and Concrete Research*, v.36 (2006) 1760– 1767.
- CNUDDÉ, V.; BOONE, M. N. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. *Earth-Science Review*, p. 1-17, 2013.
- CONCRETE REPAIR MANUAL, Third edition, Published by American Concrete Institute e International Concrete Repair Institute, Vol. 1 e 2, 3151 p. 2008.
- CORDEIRO, G. C. Pozzolanic Activity and Filler Effect of Sugar Cane Bagasse Ash in Portland Cement and Lime Mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, n. 5, p. 410-418, 2008.
- CUI, H.; TANG, W.; LIU, W.; DONG, Z.; XING, F. Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. *Construction and Building Materials*. v. 93, p.522-527, 2015.
- DAIMON, M.; AKIBA, T.; KONDO, R. Through pore size distribution and kinetics of carbonation reaction of Portland cement mortars, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases Científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1º Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 615 p.
- DAL MOLIN, D. C. C. Adições Mineraias para Concreto Estrutural. In: ISAIA, G. C. *CONCRETO. Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto IBRACON, vol. 1, 2005.
- EGLINTON, M.; Resistance of concrete to destructive agencies. In: HEWLETT, P. C.; *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5th edition, Oxford: ed. Elsevier, 2008. p. 324-334.
- FERNANDES, J. S.; APPOLONI, C. R.; FERNANDES, C. P. Determinação de padrões microestruturais e reconstrução de imagens 3-D de rochas reservatório por microtomografia de raios-x. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, vol.11, nº1. jan/jun 2009.
- FIGUEIREDO, E. P.; Efeitos da Carbonatação e de Cloretos no concreto. In: ISAIA, G. C. *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo: IBRACON, v. 2, cap. 27, p. 828- 855, 2005.
- FIGUEIREDO, E. P.; MEIRA, G. R. *Corrosão das armaduras das estruturas de concreto*. México: Boletim técnico ALCONPAT Internacional, v. 6. 2013.
- FONSECA, G. C.; *Adições mineraias e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica*. Dissertação (Mestrado em Construção Civil). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- GREEN, L. S.; HIME, W.; DOWDING, C. Accelerated protocol for measurement of carbonation through a crack surface. *Cement and Concrete Research*, v.37, n.6, p. 916-923, 2007.
- GRUBB, J. A.; LIMAYE, H. S.; KAKADE, A. M. Testing pH of Concrete: Need for a Standard procedure. *Concrete International*. V.29, Nº 4, p. 78-83. April, 2007.
- HELENE, P. R. L. *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*. Tese de Livre Docência, EPUSP, São Paulo, 231 p. 1993.

- HELENE, P. R. L. *Manual Prático para Reparo e Reforço de Estruturas de Concreto*. 1ª ed. São Paulo: PINI, agosto/1988.
- HEWLETT, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5th edition, ed. Elsevier, Oxford, p. 324-334, 2008.
- HO, D.; LEWIS, R. Carbonation of concrete and its prediction. *Cement and Concrete Research*. p. 489-504, 1987.
- 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.
- ICRI - International Concrete Repair Institute: *Guideline for Inorganic Repair Material Data Sheet Protocol 03740*. International Concrete Repair Institute, IL, 2003, 10 p. Disponível em: <http://www.icri.org/committees/03740DataSheetProtocol_11082004_linenumberedDraft.pdf> acesso em 30 out. 2015.
- 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. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 280 p. 1995 *apud* TASCA, M. *Estudo da carbonatação natural de concretos com pozolanas: monitoramento em longo prazo e análise da microestrutura*. Dissertação (Mestrado em engenharia civil e ambiental), Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 178 p. 2012.
- 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 & Concrete Composites*, v.25, p. 69-76, 2003.
- ISAIA, G. C. *CONCRETO. Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto IBRACON, vol. 1 e 2, 2005.
- ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *Testing of concrete -- Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete -- Accelerated carbonation method*. ISO 1920-12, First edition. Geneva, Switzerland, 2015.
- JENKINS, R. Instrumentation. In: *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989, Cap.2, p.19-43.
- JIANDE, H.; WEI, S.; GANGHUA, P. X-ray Microtomography of the Carbonation Front Shape Evolution of Cement Mortar and Modeling of Accelerated Carbonation Reaction. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Apr.2013: p.303-308.
- JUNIOR, M. P. C. – *Avaliação Pós – Ocupação e manutenção estratégica de escolas públicas*. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.
- KAKADE, A. M. Measuring Concrete Surface pH – A Proposed Test Method. *Concrete Repair Bulletin*. p. 16-20. March/April, 2014.
- KASHINO, N. Investigation into limit of initial corrosion in existing RC structures. In: *Durability building materials and components*, 1984, 3, pp. 176-186 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1º Edição. São Paulo: IBRACON, 606 p. 2014.

- KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L.; *O Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. CONCRETO. Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005, p. 295-322.
- KROPP, J.; HILSDORF, H. K. *Performance Criteria for Concrete Durability*. RILEM REPORT 12. Published by Taylor & Francis. London, 1995.
- KULAKOWSKI, M. P. *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa*. Tese (Doutorado em engenharia metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 180 p. 2002.
- LACERDA, E.; BERNARDES, E. E.; VASCONCELOS, W. L.; MAGALHÃES, A. G. Acompanhamento do avanço da frente de carbonatação em compósito cimentício por meio de monitoramento do potencial hidrogeniônico em superfície e avaliação da densidade da matriz cimentícia utilizando μ -CT. *57º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON*. Anais em CD. MS, 10/2015.
- LAWRENCE, C. D.; *Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements*. In: HEWLETT, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5th edition, Oxford: ed. Elsevier, 2008. p. 390-394.
- L'HERMITE, R.G. Volume Changes of Concrete. In: *International Symposium of Chemistry of Cement*, Washington, 1960. Proceedings. 1960, v. 2, p.659-694 *apud* NUNES, N. L.; FIGUEIREDO, A. D. *Retração do Concreto de Cimento Portland*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo: 2007. 59 p.
- LI, L.; SAGUES, A. A.; POOR, N. In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*. v. 29, p. 315–321, 1999.
- LI, Y.; LI, J. Capillary tension theory for prediction of early autogenous shrinkage of self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*. v. 53, p. 511-516, 2014.
- LIMA, I.; APPOLONI, C. R.; OLIVEIRA, L. F.; LOPES, R. T. Caracterização de Materiais Porosos Através da Microtomografia Computadorizada 3D. ARC. *Revista Brasileira de Arqueometria Restauração Conservação*. Edição Especial. Nº 1. Março 2006. AERPA Editora. Resumo do III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais – Olinda 2006.
- LIMA, F. A.; FERNANDES, J. S.; VIEIRA, S. F.; BALESTIEN, P. S. *Determinação de Parâmetros Microestruturais de Rochas Reservatório do Aquífero Guarani Através da Análise de Imagens 2-D e 3-D Obtidas com a Microtomografia de Raios X*. FICE - 3º Feira de Iniciação Científica e Extensão. Pag. 1-10, 2014.
- LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil: Betões. *Determinação da resistência à carbonatação*. *Estacionário* (LNEC E 391). Lisboa, Portugal, 1993.
- LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil: Betões. *Determinação da absorção de água por imersão. Ensaio no vácuo* (LNEC E 395). Lisboa, Portugal, 1993.
- LO, Y.; LEE, H. M. Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. *Building and Environment*, v.37, n.5, p. 507-514, 2002.
- LUZ, A. B.; LINS, F. F. *Areia Industrial - Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, 2005, p. 107-126.
- LYDZBA, D.; RAJCAKOWSKA, M.; STEFANIUK, D. Identification of the Carbonation Zone in Concrete Using X-Ray Microtomography. *Studia Geotechnica et Mechanica*, Vol. XXXVI, No. 1, 2014.

- MAGALHÃES, A. G. *Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno*. Tese (Engenharia de Estruturas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 238 p. 2007.
- MARTIN, J. F. M. Aditivos para Concreto. In: ISAIA, G. C. *CONCRETO. Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto IBRACON, vol. 1, 2005.
- MATSUSHITA, F.; AONO, Y.; SHIBATA, S.; Carbonation shrinkage mechanism of a tobermorite - based material. In: TANABE, T.; SAKATA, K.; MIHASHI, H.; SATO, R.; MAEKAWA, K.; NAKAMURA, H.; *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures*. CRC Press / Balkema Publisher, vol. 1. Taylor & Francis Group, London, 2009. p. 41-47.
- MCPOLIN, D. O.; BASHEER, P. A. M.; LONG, A. E.; GRATTAN, K. T. V.; SUN, T. New Test Method to obtain pH profiles due to Carbonation of Concretes Containing Supplementary Cementitious Materials. *J. Mater Civil Eng.* 2007, v.19; p.936-946.
- MCPOLIN, D. O.; BASHEER, P. A. M.; LONG, A. E., Carbonation and pH in mortars manufactured with supplementary cementitious materials. *J Mater Civil Eng.* 2009, v.21, p.217-225.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. 3rd edition, McGraw-Hill, 2006. 659 p.
- MEYER, A. Investigations on the carbonation of concrete. In: 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, p. 394-401 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1^o Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.
- MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. *Concrete*. London: Prentice-Hall, 2nd ed. 644 p. 2003.
- MINDESS, S.; YOUNG, J. F. *Concrete*. London: Prentice-Hall, 1981 *apud* NUNES, N. L.; FIGUEIREDO, A. D. *Retração do Concreto de Cimento Portland*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo: 2007. 59 p.
- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E.globulus* – *Silva Lusitana* 10(2): 207-216, 2002. EFN, Lisboa. Portugal.
- NACE SP0107-2007: NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. Electrochemical Realkalization and Chloride Extraction for Reinforced Concrete In: *Concrete Repair Manual*, 3rd edition, Published by American Concrete Institute, 2008. p. 453-474.
- NEPOMUCENO, A. A.; Mecanismo de Transporte de Fluidos no Concreto. In: ISAIA, G. C. *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. V.2, cap. 26, p. 793- 827.
- NEVILLE, A. M. *Properties of Concrete*. 5th edition. Pearson Education Limited, Harlow, England, 2012. 872 p.
- NISCHER, P. The quality of the concrete texture. *Betonwerk und Fertigteil-Techn.* 1986, p.363-368 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1^o Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.

- NORDTEST: *Concrete, repairing materials and protective coating: Carbonation resistance* (NT Build 357). Espoo, Finland, 1989.
- NUNES, N. L.; FIGUEIREDO, A. D. *Retração do Concreto de Cimento Portland*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo: 2007. 59 p.
- OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1º Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.
- OLIVEIRA Jr., J. M.; ANDRÉO FILHO, N.; CHAUD, M. V.; GONÇALVES, M. M.; ARANHA, N.; LIMA Jr., J. R. Projeto e Construção de um Picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos. *Química nova*, vol.33, nº 6, p.1384-1388, 2010.
- PAGE, C. L.; VENNESLAND, O. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, *Matér. Constr.*, 1983, p.19-25 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1º Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.
- PARROTT, L. J. A Review of Carbonation in Reinforced Concrete. *Cement and Concrete Assn*, 42 p. Slough, U.K., July 1987 *apud* NEVILLE, A. M. *Properties of Concrete*. 5th edition. Pearson Education Limited, Harlow, England, 2012. 872 p.
- PAULETTI, C. *Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação*. Dissertação (Mestrado em engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 176p. 2004.
- PAULETTI, C.; DAL MOLIN, D. C. C.; KASMIERCZAK, C. S.; BREZEZINSKI, D. Profundidade de carbonatação em ensaios acelerados com diferentes percentuais de CO₂. *47º Congresso Brasileiro do Concreto*. Anais em CD. Pernambuco, 2005.
- PAULETTI, C. *Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição*. Tese (Doutorado em engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- PESSÔA, P. O. A. *Avaliação da influência do consumo de cimento na corrosão de armaduras em estruturas de concreto carbonatadas*. Dissertação (Mestrado em estruturas e construção civil), Universidade de Brasília – DF, 153 p. 2002.
- PESSÔA, J. R. C.; CARVALHO, G.; ASSIS, J. T., RODRIGUES, G. J. O. Estudo de Propriedades do Concreto através de Microtomografia por Raio X e Scanner Comercial. *Littera Docente & Discente em revista*, vol. 2, nº 2, 2012.
- PETRUCCI, E. G. R. *Concreto de cimento Portland*. 13º ed. São Paulo, 1995.
- 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) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 146 p. 2004.
- POSSAN, E. *Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano*. Tese (Doutorado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 263 p. 2010.

- POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Brussels: CEBELCOR, 1974. 644 p.
- PORTAL DO CONCRETO. *Tudo sobre concreto*. Disponível em <<http://www.portaldoconcreto.com.br>> acesso em 10 nov. 2014.
- PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. *Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Springer Netherlands Publisher. 2014 edition, 338 p.
- PU, Q.; JIANG, L.; XU, J.; XU, Y.; ZHANG, Y. Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete. *Construction and Building Materials*, 2012: v.28, p.519–524.
- RANC, R.; CARIOU, B. Quality and durability of concretes made with fillerized cements, the French experience, *BRE Seminar on limestone-filled cements*, London, 1989 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1^o Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 615 p.
- RESEARCH SERVICES BRANCH (RSB). Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>> acesso em 01 dez. 2015.
- RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUSA, C. A. C.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P. *Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise*. 1^o Edição. Rio de Janeiro, Elsevier Editora, 2014, 272 p.
- RILEM CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Materials and Structures*, p. 453-455, 1988.
- ROMANO, R. C. O. *Incorporação de Ar em Materiais Cimentícios aplicados em construção Civil*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- ROSTAM, S. Design for Durability: the Great Belt Link. In: AGUADO, A.; GETTU, R.; SHAH, S. P.; *Concrete Technology: New Trends, Industrial Applications*. Published by Taylor & Francis, New York, 2007, p. 127-156.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids – Technical Report. *Pure & Appl. Chem*. Vol. 66, N^o 8, p. 1739-1758, 1994.
- SAEKI, T.; OHGA, H.; NAGATAKI, S. *Mechanism of carbonation and prediction of carbonation process of concrete*. Concrete Library of J.S.C.E., 12 (414): 23-26, 1971 *apud* SIMAS, M. S. L. *Sistemas de protecção do betão face à carbonatação*. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, 81 p. 2007.
- SAGUÉS, A. A.; MORENO, E. J.; ANDRADE, C. Evolution of pH during in-situ leaching in small concrete cavities. *Cement and Concrete Research*, v.27, n^o 11, p.1747–1759, 1997.

- SCHIESSL, P. Zur Frage der zulässigen Rissbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons, Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau, 1976, 255, p.39-49 *apud* BOUNY, V. B.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. *Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. Tradução Oswaldo Cascudo e Helena Carasek. 1ª Edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 606 p.
- SCHRODER, F.; SMOLCZYK, H. G. *Carbonation and protection against steel corrosion*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5th. 1968, Tokyo: Proceedings... Tokyo: 1969. v. 4, p.188-198. (Part IV) *apud* KULAKOWSKI, M. P. *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa*. Tese (Doutorado em engenharia metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 180 p. 2002.
- SHETTY, M. S. *Concrete Technology: Theory and Practice*. First Multicolour Illustrative Revised Edition. India: Published by S. Chand & Company Ltd., 2005. 624 p.
- SILVA, C. A. R.; REIS, R. J. P.; LAMEIRAS, F. S.; VASCONCELOS, W. L. Carbonation-Related Microstructural Changes in Long-Term Durability Concrete. *Materials Research*, vol. 5, No. 3, p. 287-293, 2002.
- SILVA, F. G.; HELENE, P.; BORGES, P. C.; LIBORIO, J. B. L. Sources of Variations When Comparing Concrete Carbonation Results. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v.21, p. 333-342, 2009.
- SILVA, P. F. A. *Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana*. 1. ed. São Paulo: Pini, 1995. 152 p.
- SIMAS, M. S. L. *Sistemas de protecção do betão face à carbonatação*. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, 81 p. 2007.
- SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SMITH, D. Characterization of Lactose by Helium Pycnometer. In Stephens, K. (ed.). *The Microreport: News and Ideas for Decision Makers*, 2nd Quarter, 7(2) Micro-meritics Instrument Corporation, USA, 1996 *apud* MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E.globulus* – *Silva Lusitana* 10(2): 207-216, 2002. EFN, Lisboa. Portugal.
- SMOLCZYK, H. G. Written Discussion. *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Part III, Vol. III, Tokyo, Japón, pp. 369-383, 1969.
- SOARES, M. M. N. *Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 117p. 2010
- TASCA, M. *Estudo da carbonatação natural de concretos com pozolanas: monitoramento em longo prazo e análise da microestrutura*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil, 178 p. 2012.
- TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2ª edition. London: Thomas Telford Publishing, 488 p. 1997.

THIERY, M.; DANGLA, P.; VILLAIN, G.; PLATRET, G.; MASSIEU, E.; DRUON, M.; BAROGHEL-BOUNY, V. Modélisation de la Carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 252-253, Ref. 4535, p.153-187, Paris, 2004.

THIERY, M. *Modélisation de la Carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*, Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'Ecole des Ponts et Chaussées, Paris, 2005.

THOMAZ, E. *Trincas em edifício - causas, prevenção e recuperação*. 1ª ed. São Paulo: IPT/EPUSP/PINI, 1989.

VENUAT, A. M.; ALEXANDRE, J. De la carbonatation du béton, Publication du CERILH. *Revue des Matériaux de Construction*, 1968, França. Publication n° 640, 30 p. 1969.

VERBECK, G. J.; FOSTER, C. W. Long-Time of Cement Performance in Concrete: The Heats of Hydration of the Cements. ASTM. Califórnia, vol. 50, 1950 *apud* VENUAT, A. M.; ALEXANDRE, J. De la carbonatation du béton, Publication du CERILH. *Revue des Matériaux de Construction*, 1968, França. Publication n° 640, 30 p. 1969.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, 1182–1192.

WBCSD - World Business Council for Sustainable Development. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/home.aspx>> acesso em 10 nov. 2014.

YU, M. Y.; LEE, J. Y.; CHUNG, C. W. The Application of Various Indicators for the Estimation of Carbonation and pH of Cement Based Materials. *Journal of Testing Evaluation*. 2010, vol. 38, n.5, p. 1-7.

ZDRAVKOV, B. D.; CERMÁK, J. J.; SEFARA, M.; JANKU, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*. v.5, p. 385-395, 2007.

7

APÊNDICE A

Para o ajuste do traço ideal, foram realizados estudos preliminares de resistência à compressão axial dos CPs nas dimensões (5 x 10) cm produzidos com diferentes quantidades de aditivos, volume de cimento e relação água/cimento. A Tabela 7.1 apresenta o resultado da resistência à compressão, em diferentes idades para os 17 traços preliminares, obtido pela média de 3 CPs para cada idade de rompimento.

Tabela A.1 – Resumo da média das resistências para determinar o traço

Traço	Aditivo IAR (g)	Cimento CPV ARI (g)	Relação a/c (g)	Resistência média à compressão axial (MPa)			
				3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
1 ^a	0%	624 g	0,48 = 300	45	46	57	60
2 ^a	5% = 31,20	624 g	0,48 = 300	6	7	8	6
3 ^a	2% = 12,48	624 g	0,48 = 300	7	10	13	11
4 ^a	0,5% = 3,75	750 g	0,40 = 300	13	22	-	34
5 ^a	0,2% = 1,50	750 g	0,40 = 300	19	29	-	40
6 ^a	0,1% = 0,75	750 g	0,40 = 300	30	33	-	43
7 ^a	0,1% = 0,78	774 g	0,40 = 310	30	42	-	48
8 ^a	0,1% = 0,82	824 g	0,40 = 330	35	42	44	52
9 ^a	0,1% = 0,82	824 g	0,364 = 300	44	54	-	57
10 ^a	0%	624 g	0,55 = 343	36	43	45	51
11 ^a	0,1% = 0,62	624 g	0,48 = 300	25	30	-	33
12 ^a	0%	624 g	0,70 = 437	26	29	-	35
13 ^a	0%	624 g	0,75 = 468	27	34	-	-
14 ^a	0%	774 g	0,40 = 310	61	68	-	-
15 ^a	0%	774 g	0,65 = 503	30	39	-	-
16 ^a	0%	774 g	0,70 = 542	29	38	-	-
17 ^a	0%	774 g	0,75 = 581	24	30	-	-

APÊNDICE B

Seções dos CPs (5 x 10) cm, analisados em diferentes idades de carbonatação, após aspersão da fenolftaleína, e sua avaliação comparativa por meio do software de análise de imagens *ImageJ*.

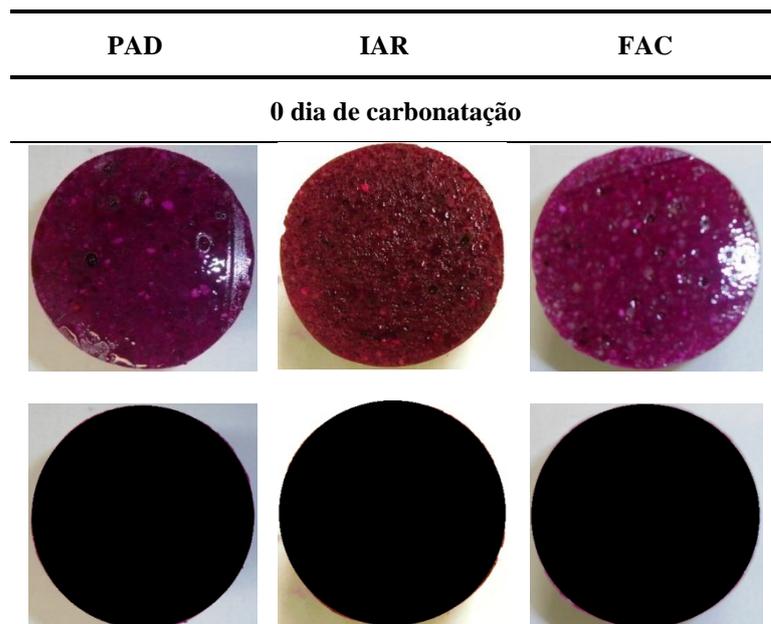


Figura A.1 – CPs (5 x 10) cm analisados aos 0 dia de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

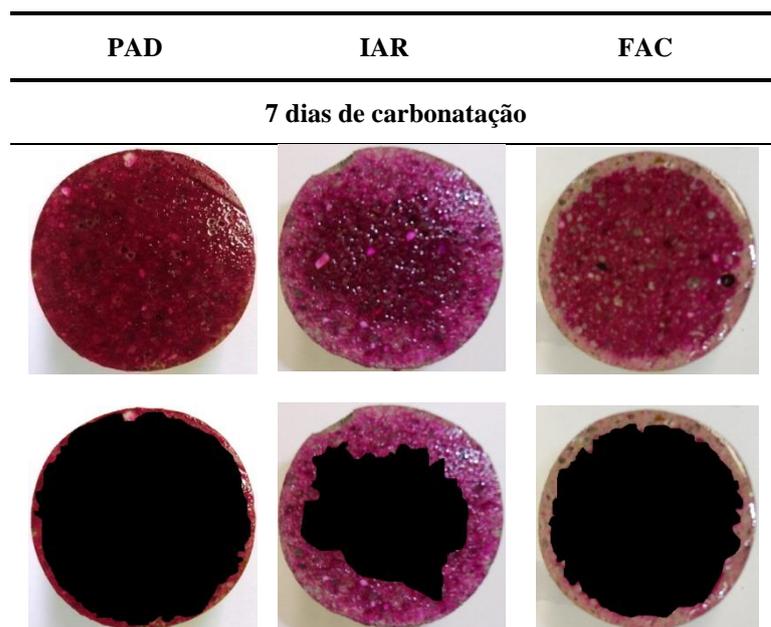


Figura A.2 – CPs (5 x 10) cm analisados aos 7 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

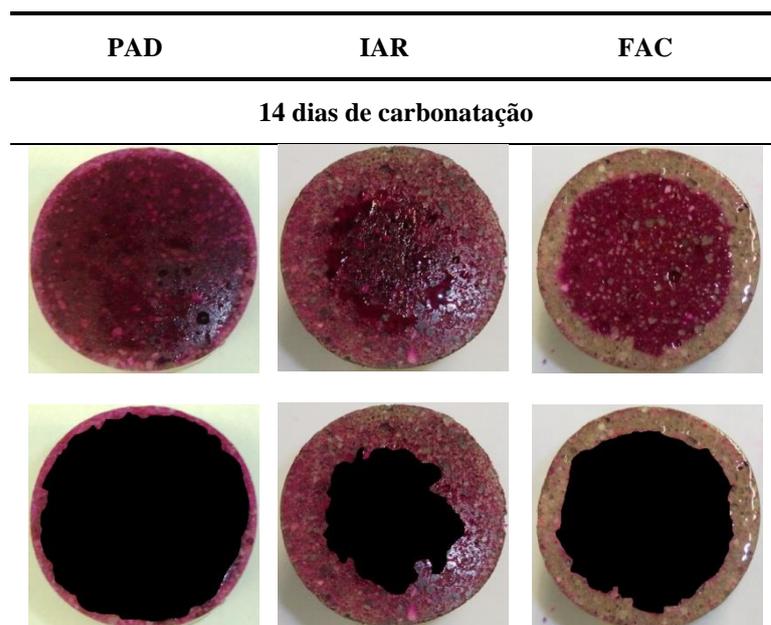


Figura A.3 – CPs (5 x 10) cm analisados aos 14 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

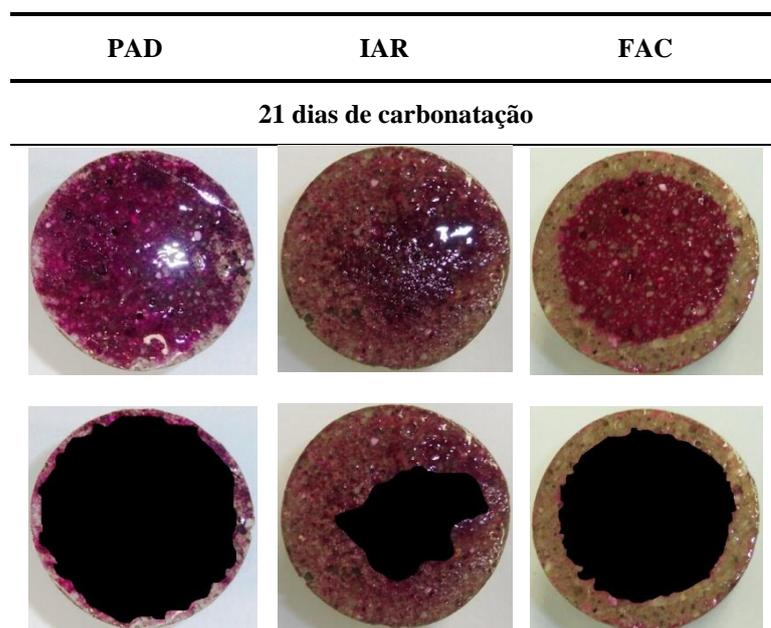


Figura A.4 – CPs (5 x 10) cm analisados aos 21 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

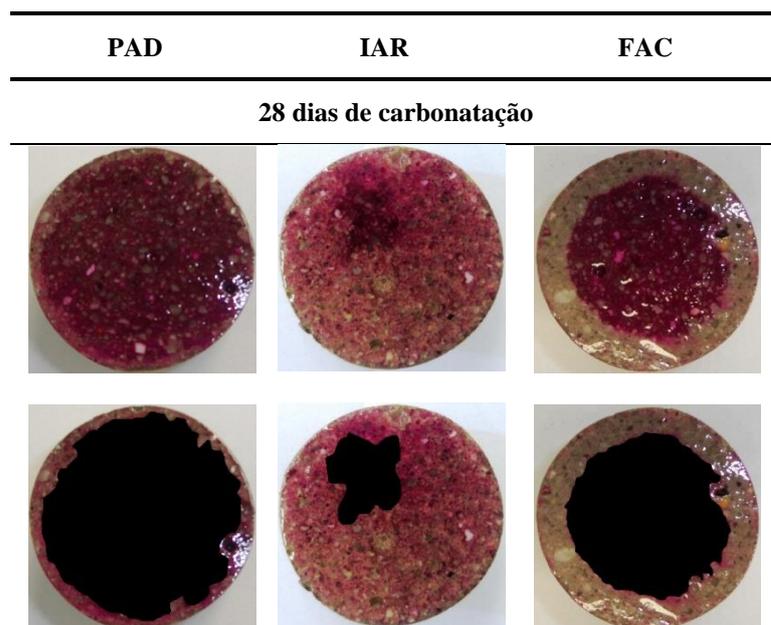


Figura A.5 – CPs (5 x 10) cm analisados aos 28 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

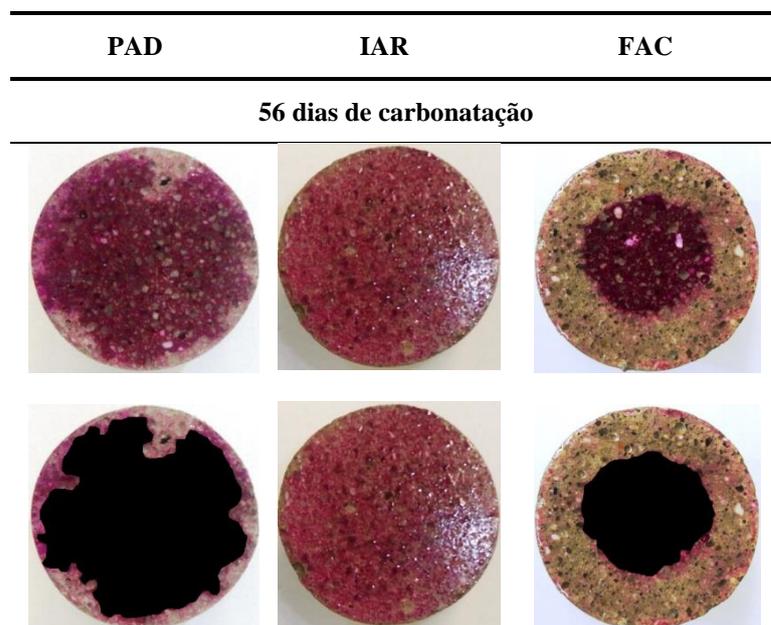


Figura A.6 – CPs (5 x 10) cm analisados aos 56 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

APÊNDICE C

Seções dos CPs (2 x 4) cm, analisados em diferentes idades de carbonatação, após aspersão da fenolftaleína, e sua avaliação comparativa por meio do software de análise de imagens *ImageJ*.

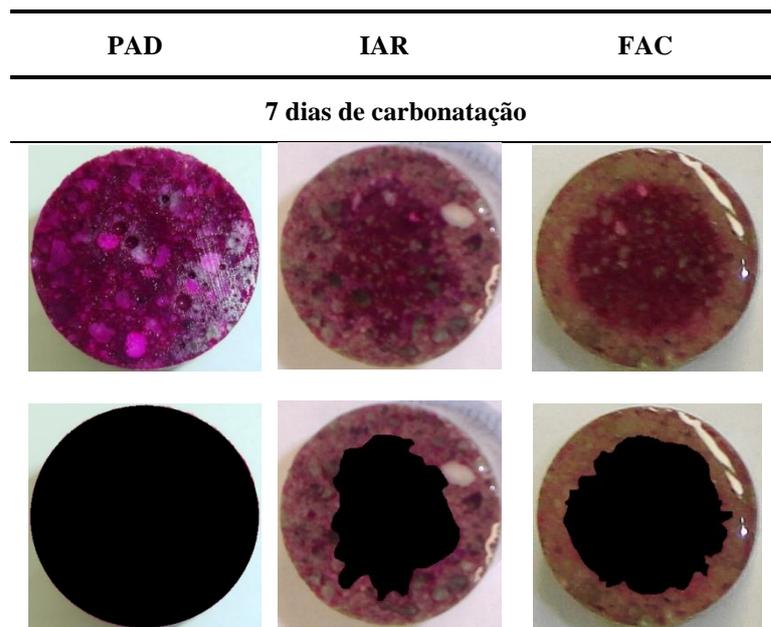


Figura A.7 – CPs (2 x 4) cm analisados aos 7 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

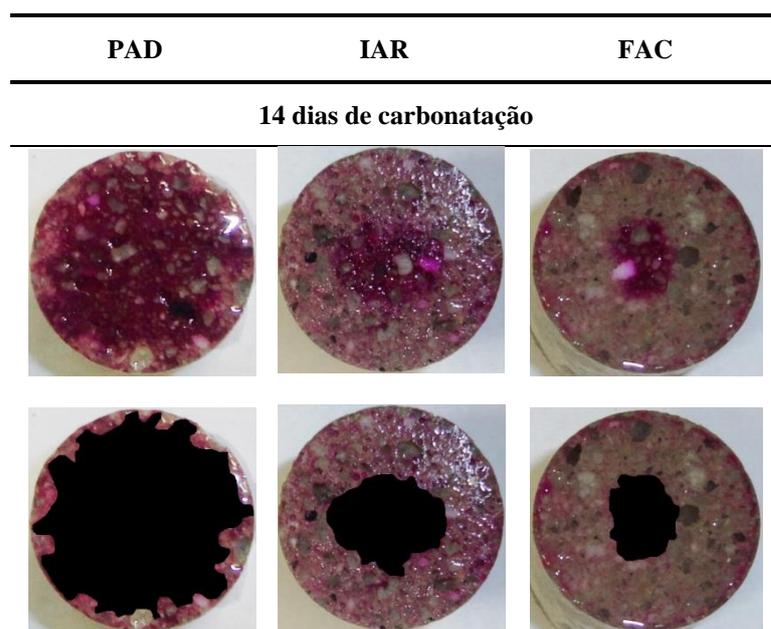


Figura A.8 – CPs (2 x 4) cm analisados aos 14 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*

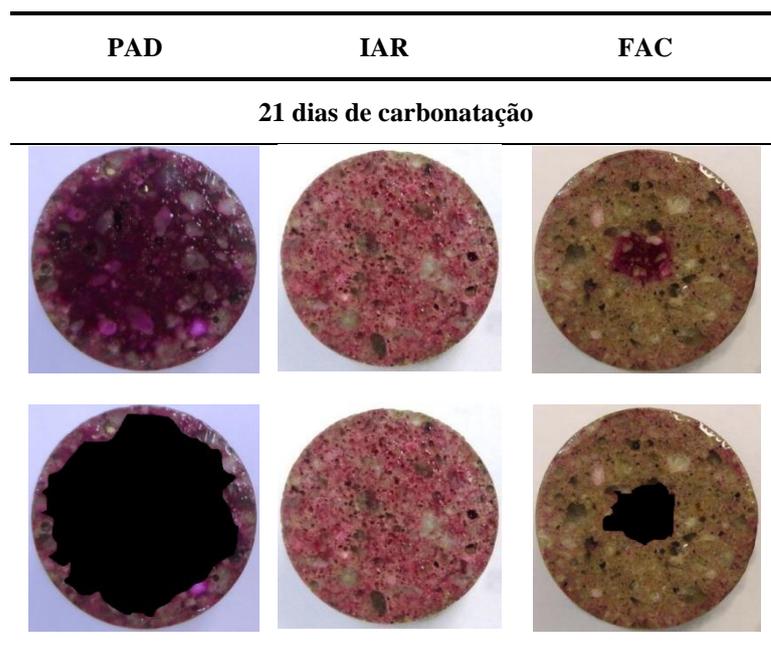


Figura A.9 – CPs (2 x 4) cm analisados aos 21 dias de carbonatação por fenolftaleína e *ImageJ*