

## Durabilidade do betão tendo em conta a ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto

MALHEIRO, R.<sup>a,\*</sup>; CAMÕES, A.<sup>a</sup>; MEIRA, G.<sup>b</sup>, FERREIRA, R. M.<sup>c,\*</sup>; REIS, R.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal;

<sup>b</sup> I Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, R. Dep. Balduino M. de Carvalho, 155/1104, 58.036-860, João Pessoa, Brasil;

<sup>c</sup> VTT Technical Research Centre of Finland, Spoo, Finland.

\* [aires@civil.uminho.pt](mailto:aires@civil.uminho.pt)

### **Resumo**

Apesar da ação combinada da carbonatação e do ingresso de Cl<sup>-</sup> ser uma realidade, ainda não há consenso acerca do efeito desta combinação sobre a durabilidade do betão. O trabalho analisa a influência da carbonatação sobre a penetração de Cl<sup>-</sup>, tendo em conta a ação conjunta. Foram moldados provetes em argamassa utilizando CEM I 42,5R e a/c 0,56. Após a cura os provetes foram submetidos aos ciclos de imersão/secagem. Metade dos provetes foi submetida à imersão em solução contendo NaCl e secagem em câmara com CO<sub>2</sub>. A outra metade esteve na mesma solução e, depois, em ambiente de laboratório. Após o período de ensaio, avaliou-se o perfil de Cl<sup>-</sup> e a profundidade de carbonatação. Os resultados mostram que a carbonatação influencia diretamente a penetração de Cl<sup>-</sup>. Amostras não carbonatadas apresentaram um perfil com teores de Cl<sup>-</sup> mais elevados do que as carbonatadas. Assim, para a situação estudada, a combinação destes agentes pode atrasar o início da corrosão e, consequentemente, aumentar a durabilidade do betão.

**Palavras-chave:** Cloretos, carbonatação, ação combinada, durabilidade, corrosão.

## Durability of concrete considering the combined action of carbonation and chloride ion

### **Abstract**

Despite the combined action of these mechanisms being a reality, there is little research on the effect of carbonation on the chloride diffusion in concrete there is no consensus about the effect of this combination on the durability of concrete. This paper studies the influence of carbonation on chloride ions taking into account the combined action. Specimens were cast with CEM I 42.5R and w/c 0.56. After curing the specimens were subjected to immersion/drying cycles. Half of the samples was subjected to immersion in a solution containing NaCl and drying in a chamber with CO<sub>2</sub>. The other half was in the same solution and, after, in a laboratory environment. Afterwards, we evaluated the profile of Cl<sup>-</sup> and the depth of carbonation. The results show that carbonation directly influences the penetration of Cl<sup>-</sup>. Non carbonated specimens showed a profile with chloride contents higher than carbonated specimens. Thus, the combination of these agents may be favorable to the phenomenon of corrosion and hence the durability of the concrete.

**Keywords:** *Chloride, carbonation, combined action, durability, corrosion.*

## 1 Introdução

Para assegurar a sustentabilidade das estruturas de betão armado é fundamental garantir a sua durabilidade. Entretanto, o que se tem constatado nos últimos anos em todo mundo é uma degradação precoce destas estruturas. Tal fato envolve prejuízos financeiros na ordem de milhões de euros (DURAR [1]) para reparação e reconstrução destas estruturas, além de prejuízos ambientais e sociais incalculáveis. Neste contexto, conhecer o modo como estas estruturas reagem à ação dos agentes agressores assume grande importância.

A corrosão do aço no betão é, sem dúvida, a principal causa deste quadro de deterioração. A ação dos íões cloreto e da carbonatação são as principais causas na origem do fenómeno da corrosão (Casudo [2], Chindaprasirt *et al.* [3], Backus *et al.* [4]). A ação de cada um destes mecanismos de deterioração, de forma isolada, tem sido amplamente investigada. No entanto, observa-se que o estudo sobre a combinação de mecanismos de degradação é algo relativamente recente. Assim, apesar da ação combinada destes agentes ser uma realidade, ainda não há consenso sobre o efeito da ação combinada dos cloretos e da carbonatação sobre a durabilidade do betão.

No que diz respeito ao efeito da carbonatação sobre a penetração de cloretos, sabe-se que a carbonatação modifica a microestrutura e altera o pH do betão. Desta forma, a carbonatação pode influenciar diretamente a difusão de Cl<sup>-</sup> no betão, seja pela alteração microestrutural, que provoca uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada, ou, pelo contrário, através da redução do pH que pode agir liberando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de Cl<sup>-</sup> livres penetrada para o interior do betão.

Recentemente, em sua pesquisa experimental, CHENGFANG *et al.* [5] concluíram que quanto maior o período de carbonatação, maior também é o coeficiente de difusão de Cl<sup>-</sup>. Na mesma linha de raciocínio, e utilizando ensaios cíclicos, JUNG *et al.* [6] concluem que a penetração de Cl<sup>-</sup> é mais pronunciada quando combinada com a ação da carbonatação do que quando ocorre de maneira isolada. No sentido contrário, IHEKWABA *et al.* [7] estudaram a influência da carbonatação sobre a extração eletroquímica de cloretos e afirmam que a difusão de Cl<sup>-</sup> é retardada pela frente de carbonatação. Ainda neste sentido, e como resultado da realização de ensaios cíclicos, BACKUS *et al.* [4] afirmam que a combinação da carbonatação com o ingresso de Cl<sup>-</sup> pode agir reduzindo a penetração dos Cl<sup>-</sup> no betão.

No entanto, a falta de padronização sobre os diferentes parâmetros envolvidos nos ensaios utilizados nas diferentes pesquisas, tais como o tipo de ensaio, a temperatura, a humidade e a concentração de NaCl e CO<sub>2</sub> dificulta a comparação entre resultados.

Assim, de forma a contribuir para esta importante discussão, este trabalho experimental estuda a influência da carbonatação sobre o transporte de Cl<sup>-</sup> em argamassas, submetidas à ação combinada destes dois agentes, através de ensaios acelerados (cíclicos).

## 2 Materiais e Métodos

Foram moldados provetes em argamassa, cúbicos, nas dimensões 50x50x50mm<sup>3</sup>, utilizando cimento Portland (CEM I 42,5R) e relação água/cimento igual a 0,56. A composição química do cimento é apresentada na Tabela 1. Já a composição da argamassa e algumas características podem ser vistas na Tabela 2.

**Tabela 1 Composição química do cimento Portland**

Composição	Teor em massa (%)
SiO <sub>2</sub>	19,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,28
FeO <sub>3</sub>	3,35
CaO	61,35
MgO	1,7
SO <sub>3</sub>	3,36
K <sub>2</sub> O	0,89
Na <sub>2</sub> O	0,19
Resíduo insolúvel	1,7
Perda ao fogo	2,82

**Tabela 2 Composição e propriedades da argamassa**

Material e propriedades	Argamassa
Cimento : areia - kg	1:3
Espalhamento - mm	190
Resistência à compressão (28/90 dias) - MPa	37,6 (3,9)* / 39,1 (2,2)

\*Desvio padrão

Depois de moldados, os provetes foram cobertos com uma película plástica e estiveram 24 horas em ambiente controlado (21 °C e 98% HR). Em seguida, foram removidos dos moldes e permaneceram em câmara húmida (21°C e 100% de HR) por dois períodos: 28 dias e 90 dias.

Finalizado o período de cura, todas as faces de cada provete foram isoladas com pintura bi-componente de base epóxi, exceto aquela através da qual se pretendia que houvesse a penetração dos agentes agressores. Este processo demorou 3 dias: no primeiro dia a pintura funcionou como um primer; no segundo dia os poros foram efetivamente cobertos; no terceiro dia os poros que ainda não estavam completamente cobertos foram identificados e o epóxi foi novamente aplicado mas, desta vez, incidindo diretamente sobre estes poros. Concluída a pintura, os provetes estiveram em processo de secagem por 4 dias em ambiente de laboratório (21°C e 60% HR).

Depois de concluída a preparação dos provetes, a fim de simular a ação combinada dos íons cloreto e da carbonatação, os provetes foram submetidos a ciclos de imersão/secagem. Os provetes que estiveram em cura por 28 dias permaneceram em ensaio durante 56 dias, ou seja, 8 ciclos. Metade dos provetes moldados foi submetida ao ciclo X: 1 dia em solução contendo NaCl (concentração igual a 3,5%), 1 dia em secagem em ambiente de laboratório (O<sub>2</sub>) e mais 5 dias em câmara de carbonatação (20°C, 55%HR e 4% de CO<sub>2</sub>) (CEN/TS 12390-12 [8]). Já a outra metade foi submetida ao ciclo Y: 1 dia em solução contendo NaCl e mais 6 dias em secagem em ambiente de laboratório.

Dado que a profundidade de carbonatação atingida com este ciclo foi relativamente baixa, optou-se por alterar o ciclo para os provetes que estiveram 90 dias em cura. Estes provetes tiveram dois períodos de ensaio: 56 dias (4 ciclos) e 168 dias (12 ciclos). Metade dos provetes moldados foi submetida ao ciclo A: 2 dias em solução contendo NaCl e 12 dias em câmara de carbonatação. Já a outra metade foi submetida ao ciclo B: 2 dias na mesma solução e 12 dias em ambiente de laboratório.

Após o período de exposição, a penetração de cloretos e de CO<sub>2</sub> foram avaliadas. No caso dos cloretos, foram avaliados os 30 primeiros milímetros do provete, através de um perfil de cloretos, que foi traçado com amostras de espessuras de 5 mm. O perfil foi traçado utilizando o teor total de cloretos em função da massa da amostra. A sua determinação foi realizada com base no procedimento RILEM TC 178-TMC [9]. Este procedimento descreve o chamado Método de Volhard que, em suma, consiste na precipitação do cloreto pela adição de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) e posterior titulação do excesso deste reagente com tiocianato de amônio (NH<sub>4</sub>SCN), utilizando sulfato férrico amoniacal (NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O) como indicador.

No caso do  $\text{CO}_2$ , determinou-se a profundidade da frente de carbonatação. Esta profundidade foi determinada com o auxílio de um indicador químico colorimétrico, a solução de fenolftaleína. A solução de fenolftaleína, com uma concentração de 1%, dissolvida em álcool etílico é incolor em pH inferior a 8,3 (situação de carbonatação), para valores superiores a 9,5 torna-se vermelho-carmim e entre 8,3 e 9,5 apresenta uma coloração variável entre rosa e vermelho carmim (Andrade [10]). Para isso, os provetes foram partidos ao longo da direção da penetração do  $\text{CO}_2$ . Depois, as superfícies fraturadas foram pulverizadas com fenolftaleína e, em seguida, a profundidade de carbonatação foi determinada de acordo com o método descrito no RILEM CPC-18 [11].

Ensaio complementares como absorção capilar de água (LNEC E393[12]) e permeabilidade à água também foram realizados.

### 3 Resultados

#### 3.1 Perfis de cloretos e profundidade de carbonatação

A Figura 1 representa o perfil de cloretos obtido para as amostras que estiveram 28 dias em cura e 56 dias em ensaio. Cada ponto do perfil equivale a um valor médio das amostras analisadas. A profundidade de carbonatação apresentada nos perfis também equivale à média do resultado de 3 provetes. A profundidade de carbonatação atingida foi de 4,8mm.

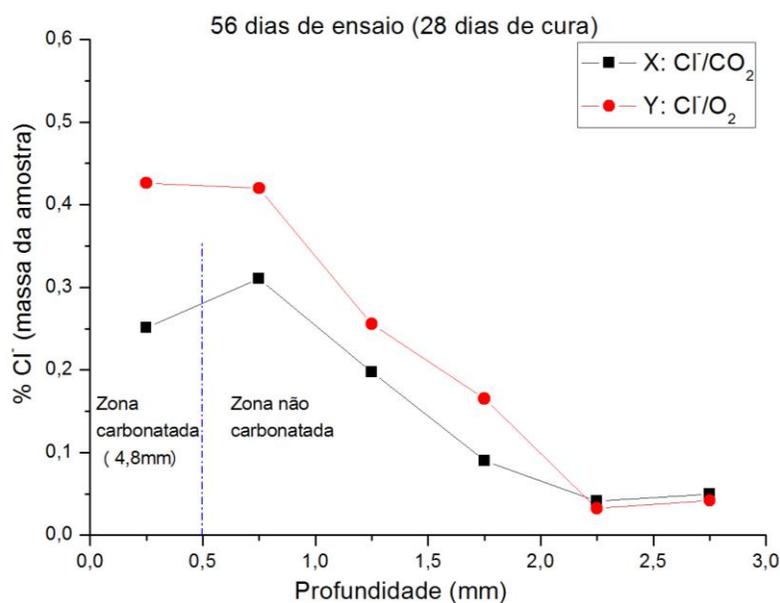


Figura 1. Perfis de cloretos obtidos após 56 dias de ensaio (28 dias de cura)

As Figura 2 e 3 apresentam, respectivamente, o perfil de cloretos obtido para as amostras que estiveram 56 e 168 dias em ensaio após 90 dias de cura. Conforme indicado nas figuras abaixo, a profundidade de carbonatação atingida foi de 3,6 mm, para 56 dias de ensaio, e 4,8 mm, para 168 dias de ensaio.

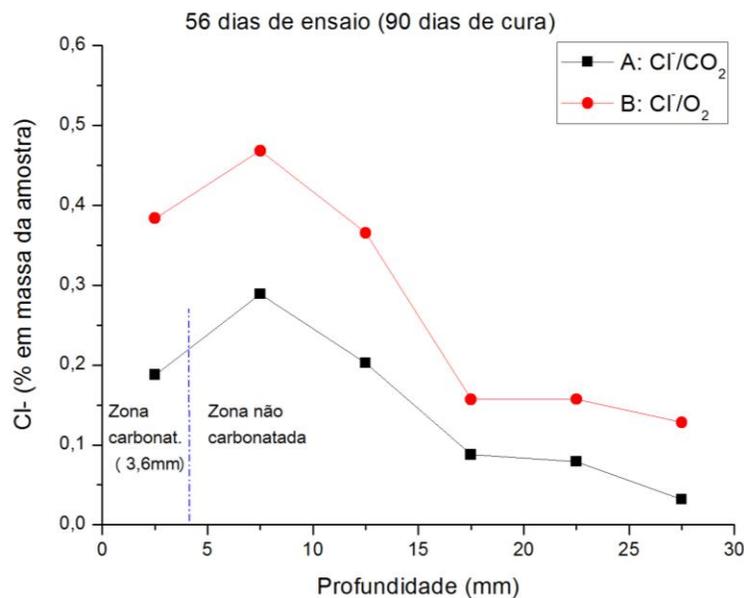


Figura 2. Perfis de cloretos obtidos após 56 dias de ensaio (90 dias de cura)

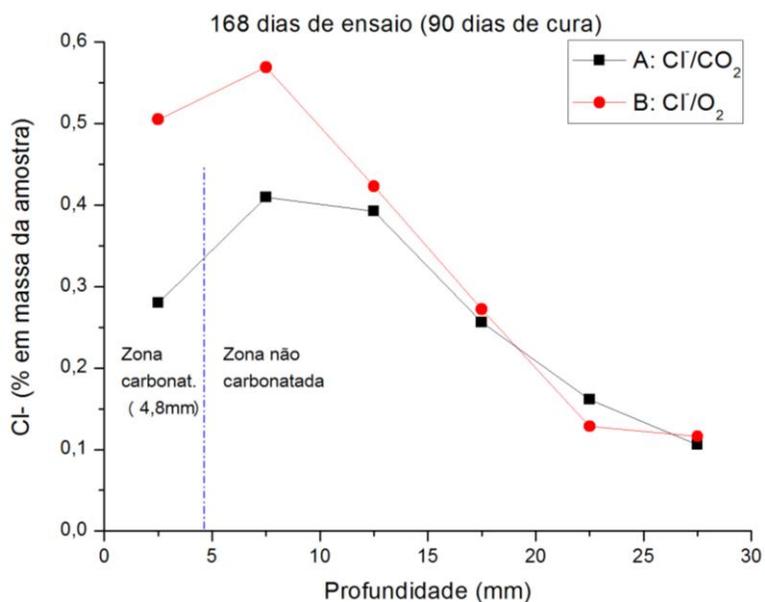


Figura 3. Perfis de cloretos obtidos após 168 dias de ensaio (90 dias de cura)

No que diz respeito à profundidade de carbonatação, foram atingidas profundidades de carbonatação idênticas para situações completamente distintas no que diz respeito ao tempo de

cura, período de ensaio e tipo de ciclo. No geral, a menor profundidade alcançada foi de 3,6mm e a maior foi de 4,8mm.

No que diz respeito aos cloretos, o comportamento dos perfis para os dois períodos de cura e para os dois períodos de ensaio estudados são muito semelhantes. A grande diferença está nos teores de cloretos alcançados ao longo dos perfis. Como esperado, os provetes que estiveram mais tempo em ensaio apresentam perfis de cloretos com teores mais elevados.

A análise das figuras acima deixa claro que a carbonatação exerce alguma influência sobre a penetração de cloretos. Independentemente do período de cura, tanto para o período de ensaio mais curto quanto para o mais prolongado, a penetração de cloretos alcançada para a situação combinada (X; A) foi menor que a penetração alcançada para a situação onde há apenas penetração de cloretos (Y; B). Além disso, é possível observar a existência de um "pico de cloretos" logo após o término da zona carbonatada.

### 3.2 Ensaios complementares

Os ensaios complementares discutidos a seguir, absorção de água por capilaridade e permeabilidade à água, foram realizados apenas para os provetes que estiveram 90 dias em cura.

Com base nas curvas de absorção capilar obtidas recorreu-se ao método dos mínimos quadráticos para calcular o coeficiente de absorção capilar (S) no tempo tendo em conta os resultados obtidos durante as primeiras 4 horas de ensaio, período este considerado de absorção capilar dos poros de maior diâmetro (Coutinho [13]) que funcionam como caminho privilegiado para a penetração de líquidos. Estes valores são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3: Coeficiente de absorção capilar**

Período de ensaio (dias)	Situação	S (kg/m <sup>2</sup> /(min) <sup>1/2</sup> )	R2 (%)
56	A	0,0238	96,5
	B	0,0421	98,1
	Ref.	0,1639	99,2
168	A	0,0410	97,8
	B	0,0381	93,3
	Ref.	0,1394	98,7

No caso dos ensaios com duração de 56 semanas, há uma tendência para uma maior absorção capilar nos provetes submetidos ao ciclo B. Já nos ensaios com duração de 168 dias, os valores obtidos para A e para B estão bastante aproximados.

No caso da permeabilidade à água, apenas foi possível a realização do ensaio para os provetes com tempo de ensaio igual a 56 dias. Os resultados, apresentados na Tabela 4, assim como para absorção capilar, mostram uma grande diferença entre a permeabilidade dos provetes de referência e aqueles submetidos à ação dos agentes agressores. A ação combinada conduz a um menor coeficiente de permeabilidade à água do que a ação única dos cloretos.

**Tabela 4: Coeficiente de permeabilidade à água**

Período de ensaio (dias)	Situação	KW (m <sup>2</sup> )
56	A	4,84
	B	7,26
	Ref.	24,82

## 4 Discussão dos resultados

Os perfis de cloretos apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 deixam claro a influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos para as argamassas estudadas. Neste caso, a carbonatação age reduzindo a concentração superficial de cloretos e a quantidade de cloretos totais presente ao longo da profundidade dos provetes.

Além disso, de uma maneira geral, os coeficientes de permeabilidade à água e de absorção capilar obtidos apresentam valores mais baixos para as amostras carbonatadas do que para aquelas não carbonatadas.

Estas afirmações, em conjunto, levam a crer que há uma dificuldade para passagem dos íons cloreto através da zona carbonatada das argamassas. Uma vez que a zona carbonatada encontra-se na superfície dos provetes, esta dificuldade conduz à diminuição da quantidade inicial de cloretos que consegue penetrar na amostra e, conseqüentemente, no seu interior.

### 4.1 Profundidade de carbonatação

No que diz respeito à profundidade de carbonatação, a alteração do ciclo de imersão/secagem não influenciou positivamente no desenvolvimento da frente de carbonatação. Ao adotar o

segundo ciclo foi necessário um período de ensaio bastante mais prolongado do que o primeiro para atingir a mesma profundidade de carbonatação.

Este fato pode estar relacionado com a dificuldade de secagem do provete que ocorre independentemente do tipo de ciclo adotado. Esta dificuldade pode ser provocada, primeiro, pela selagem de 5 das 6 faces do provete e, segundo, pelo ambiente promovido pela conjugação do teor de humidade e da temperatura mantidas na câmara de carbonatação.

Dada as condicionantes, a camada superficial do provete seca com relativa facilidade, Entretanto, as camadas mais interiores secam a um ritmo muito mais lento onde, de acordo com os resultados, 6 dias a mais de secagem não fazem diferença no resultado final, mesmo que o número de ciclos seja superior.

#### **4.2 Carbonatação e permeabilidade da argamassa**

A alteração na permeabilidade da argamassa, causada pela carbonatação, pode ser o principal motivo para a diminuição da quantidade de cloretos presente nos provetes submetidos à ação combinada.

Sabe-se que a carbonatação promove mudanças microestruturais que culminam na densificação dos poros. A reação de carbonatação dá origem ao carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), cuja solubilidade é limitada e, por conseguinte, tende a precipitar durante o processo de carbonatação (Ihekwha *et al.* [7]). Esta precipitação, numa fase inicial, resulta na densificação dos poros acima mencionada e consequente redução da permeabilidade.

#### **4.3 Carbonatação e cloretos livres**

Se, por um lado, a carbonatação promove uma alteração microestrutural que torna os poros mais densos (Ihekwha *et al.* [7]), por outro libera os cloretos anteriormente combinados aumentando, consequentemente, a quantidade de cloretos livres que são os que realmente contribuem para a deterioração das estruturas de betão armado (Mohammed and Hamada [15]).

Uma das maneiras possíveis de encontrar iões cloretos no interior do betão é em forma de sal de Friedel, resultado da combinação entre cloretos e aluminato tricálcio. O sal de Friedel, neste contexto, tem um papel significativo devido à sua capacidade de se combinar com os cloretos. Entretanto, pesquisas apontam para o aumento da solubilidade do sal de Friedel com o

aumento do grau de carbonatação (Ihekwha *et al.* [7]) uma vez que a sua estabilidade está relacionada ao pH da solução (Sryavanshi and Swamy [16]).

Por este motivo, alguns autores defendem que a penetração de cloretos é mais pronunciada quando combinada com a carbonatação do que quando acontece de maneira individual. Porém, os perfis de cloretos obtidos neste trabalho mostram um comportamento oposto, resultado que também já foi relatado por alguns autores (Backus *et al.* [4], Ihekwha *et al.* [7]). Este fato evidencia a existência de uma "disputa" entre o aumento da quantidade de cloretos livres e a densificação dos poros. Se por um lado há um aumento da quantidade de cloretos livres provocada pela carbonatação, por outro há uma densificação dos poros e consequente redução da permeabilidade causada pela mesma carbonatação.

Para o caso estudado, o fator "redução da permeabilidade" parece ter tido um papel preponderante no que toca à penetração de cloretos. Entretanto, dada a importância do assunto, este é um tema que merece mais pesquisas e mais discussão.

## 5 Conclusões

As conclusões que se seguem não devem ser tomadas de maneira absoluta, pois se referem aos materiais investigados neste trabalho e aos ensaios acelerados aqui utilizados, os quais formam um ambiente diferente do cenário real e com uma dinâmica própria. Sendo assim, pode-se dizer que:

- O transporte de cloretos é afetado pela ação da carbonatação;
- A carbonatação reduz a concentração superficial de cloretos e o teor de cloretos totais ao longo da profundidade da amostra;
- A alteração na permeabilidade da argamassa, causada pela carbonatação, pode ser o principal motivo para a diminuição da quantidade de cloretos presente nos provetes submetidos à ação combinada;
- Os agentes agressores em estudo, combinados ou não, alteram a permeabilidade à água e a absorção capilar dos provetes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à equipe do Laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Minho pelo auxílio nas atividades deste projeto de pesquisa. Os autores também agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo apoio a esta pesquisa.

## 6 Referências

- [1] DURAR – Durabilidad de la armadura (1998); Manual de inspeccion, evaluacion y diagnostico de corrosion en estructuras de hormigon armado. CYTED – Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo, 208.pp
- [2] CASCUDO, O. Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas, São Paulo: Pini, 2ed, 1997.
- [3] CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S.; SIRIVIVATNANON, V. Effect of Carbon Dioxide on Chloride Penetration and Chloride Ion Diffusion Coefficient of Blended Portland Cement Mortar. *Construction and Building Materials*. v.22, 2008, 1701–1707.
- [4] BACKUS, J.; McPOLIN, D.; HOLMES, N. Monitoring the interaction of combined mechanisms in the deterioration of concrete. In: *Cement and Concrete Science Conference*, Queen’s University Belfast, 2012, Paper Number PRE38.
- [5] CHENGFANG, Y.; DITAO, N.; DAMING, L. Effect of Carbonation on Chloride Diffusion in Fly Ash Concrete. *Disaster Advances*. v.5, n.4, 2012.
- [6] JUNG, S.; CHOI, Y.; LEE, B. Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete. In: *International Conference on Sustainable Building*, Seoul, Korea, 2007.
- [7] IHEKWAHA, N. M.; HOPE, B.B.; HANSSON, C.M. Carbonation and Electrochemical Chloride Extraction from Concrete. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.7, 1996, 1095-I 107.
- [8] CEN/TS - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Testing hardened concrete - Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method. - CEN/TS 12390-12, Brussels, 2010.
- [9] RILEM - REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D’ESSAIS ET MATERIAUX. Testing and modelling chloride penetration in concrete: Analysis of total chloride content in concrete. - RILEM TC 178-TMC, *Materials and Structures*, 2002.
- [10] ANDRADE, C. Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras, São Paulo: Pini, 1992.
- [11] RILEM - REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D’ESSAIS ET MATERIAUX. Measurement of hardened concrete carbonation depth. - RILEM CPC-18, *Materials and Structures*, 1988.
- [12] LNEC - LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. Betões. Determinação da absorção de água por capilaridade. - LNEC E 393, Lisboa, 1993.
- [13] COUTINHO, J. S. Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem. Porto, 1998, Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade do Porto.
- [14] LEE, C. S.; YOON, I. S. Prediction of Deterioration Process for Concrete Considering Combined Deterioration of Carbonation and Chlorides Ions. *Journal of de Korea Concrete Institute* . v.15, n.6, 2003, 902-912.
- [15] MOHAMMED, T. U.; HAMADA, H. Relationship Between Free Chloride and Total Chloride Contents in Concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 33, 2003, 1487-1490.
- [16] SRYAVANSHI A. K.; SWAMY, R. N. Stability of Friedel’s Salt in Carbonated Concrete Structural Elements. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.5, 1996, 729-741.