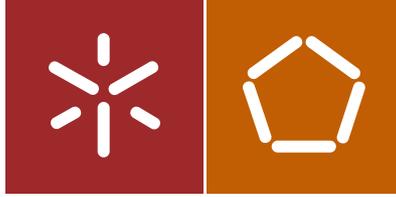




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Gustavo Nicolau Sá Camacho

A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos: Avaliação do Coeficiente de Difusão de Cloretos em Betões Carbonatados.



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Gustavo Nicolau Sá Camacho

A Ação Combinada da Carbonatação e dos
Cloretos: Avaliação do Coeficiente de Difusão
de Cloretos em Betões Carbonatados.

Dissertação de Mestrado
Mestrado Internacional em
Sustentabilidade do Ambiente Construído

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor
Aires Fernando Fernandes Leite Camões de Azevedo

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo o mundo vê.”*

Arthur Schopenhauer

A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos: Avaliação do Coeficiente de Difusão dos Cloretos em
Betões Carbonatados

AGRADECIMENTOS

O espaço limitado para os agradecimentos, seguramente, não me permite agradecer, como deveria, a todas as pessoas que me ajudaram ao longo deste percurso. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, mas um sentido e profundo sentimento, de reconhecido agradecimento.

Ao Coordenador do Mestrado Internacional em Sustentabilidade do Ambiente Construído, Professor Doutor Luís Bragança, agradeço a oportunidade e o privilégio que tive em frequentar este Mestrado, que muito contribuiu para o enriquecimento da minha formação académica.

Ao Professor Aires Camões, agradeço profundamente a forma como me recebeu, a orientação, o incentivo, a amizade e o apoio incondicional para a conclusão deste trabalho.

À Raphaele Malheiro, por mais que agradeça será sempre pouco para todo o esforço e dedicação que colocou neste projeto. Sem a tua amizade, companheirismo, constante preocupação e apoio, isto teria sido bem mais difícil. Guardo comigo, para outras conquistas, as tuas palavras: *“No fim, tudo vai dar certo!”*.

Aos Técnicos do Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho, agradeço todo o empenho mostrado ao longo de todo o processo experimental.

À Professora Maria Teresa Amorim, agradeço a disponibilidade, a ajuda e o entusiasmo ao longo do decorrer dos procedimentos no Laboratório de Química da Universidade de Minho.

A todos os restantes Professores e Funcionários da Universidade, pela postura e profissionalismo.

Aos meus colegas, quer de Licenciatura, como de Mestrado, que me acompanharam ao longo destes últimos anos, só posso agradecer a amizade, a boa disposição, a paciência, o espírito de entreatajuda e todas as memórias que guardo do meu percurso académico. Não posso deixar de

fazer um agradecimento especial, à Vanessa, colega e amiga de três anos de Licenciatura, à Joana, ao Marcelo, às Patrícias, ao São João, à Ilda e à Elisabete, que foram para além de excelentes colegas de Mestrado, a minha família durante estes dois últimos anos.

À Inês, à Sónia e à Cláudia, e a todos aqueles que mesmo à distância não deixaram que a amizade se perdesse, um obrigado por todos os minutos ao telemóvel. Foram certamente determinantes para aguentar-me nos momentos menos otimistas.

Ângela, obrigado por teres entrado no meu mundo e obrigado por, todas as vezes, que mesmo não querendo, também ouviste-me! Num desses momentos, liguei-te, pedi-te ajuda e tu forma tão séria, simplesmente disseste: “*Muda!*”. Eu mudei e hoje agradeço-te por isso.

À Carmelita, tenho a agradecer o “tudo” que sou hoje. Juntos descobrimos o verdadeiro conceito de amizade, partilhando os melhores conselhos, as melhores conversas, as melhores gargalhadas e a melhor de todas as qualidades, a confiança. Obrigado por acreditares mais em mim, do que eu próprio. Senti, vindo de ti, a força que precisei para conclusão desta etapa.

E como os últimos são os primeiros, agradeço a toda a minha Família, em especial à minha Mãe e ao meu Irmão. Obrigado por juntos terem suportado a minha ausência e apoiado todas as minhas decisões, sem nunca deixarem de acreditar em mim. Espero sinceramente que com esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente me ofereceram.

Ainda, um obrigado especial ao meu avô, à Dr.^a Dulce Teixeira e à Dr.^a Manuela Teixeira, por me oferecerem a estabilidade que precisei para concluir os meus estudos.

Este trabalho é resultado do meu esforço, mas sem vocês, não o teria concluído.

Obrigado!

RESUMO

Garantir a durabilidade das estruturas de betão é, por si só, uma das formas mais importantes para assegurar a sua sustentabilidade. Neste sentido, optou-se por investigar a ação combinada dos principais agentes causadores da corrosão, a carbonatação e os iões cloreto. Individualmente, estes mecanismos de deterioração têm sido abordados de forma constante em diversas investigações. Ao contrário, estudos do efeito combinado no betão ainda são pouco expressivos em quantidade e não reúnem consenso.

Isoladamente, a carbonatação modifica a microestrutura e altera o pH do betão. Quando combinada com os iões cloro, pode ter influência direta na difusão dos mesmos. A alteração na microestrutura do material poderá provocar uma diminuição na quantidade de cloretos penetrados. Por outro lado, a redução da alcalinidade, pode conduzir a uma libertação dos cloretos quimicamente fixados, aumentando a quantidade de cloretos transportados para o interior do betão.

Desta forma, e avaliando também o papel das cinzas volantes (CV) neste contexto, estudou-se a influência da profundidade de carbonatação na penetração de cloretos, em diferentes composições de betão, com razão água/ligante de 0,55 e 0,5, para duas metodologias de ensaio distintas: determinação do coeficiente de difusão de cloretos por intermédio do ensaio de migração em regime não estacionário e determinação da resistência à penetração de cloretos por intermédio do ensaio de imersão. Realizou-se uma série de ensaios combinados, onde as amostras foram previamente carbonatadas e, em seguida, ensaiadas segundo as metodologias mencionadas. Avaliou-se também o efeito da ação combinada noutros indicadores de durabilidade das amostras testadas. Para isso foram utilizados os ensaios de absorção de água por capilaridade e por imersão.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a carbonatação influencia, de facto, o coeficiente de difusão de cloretos, sendo esta situação verificada com maior notoriedade na composição com incorporação de CV.

Palavras-Chave: betão; cinzas volantes; carbonatação; iões cloreto; ação combinada.

A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos: Avaliação do Coeficiente de Difusão dos Cloretos em
Betões Carbonatados

ABSTRACT

Guaranteeing the durability of the concrete structures is, by itself, one of the most important ways to ensure their sustainability. Therefore, the object of this research is the combined action of the main corrosive agents: carbonation and chloride ions. Individually, these deterioration mechanisms have already been object of research. However, studies of their combined effect on concrete are sparse and non-consensual.

Carbonation alone modifies the microstructure of concrete, as well as its pH. When combined with chloride ions, it may have a direct influence on their diffusion. The change at the microstructural level can cause a decrease in the quantity of penetrated chlorides. On the other hand, alkalinity reduction might lead to a release of the chemically fixed chlorides, increasing the quantity of chlorides carried inside the concrete.

In this way, while also assessing the role played by fly ashes (FA) in this context, the influence of the carbonation depth on the chlorides penetration has been studied using different concrete compositions, with water/binder ratios of 0,55 and 0,5 and two testing methods: evaluation of chloride diffusion coefficient by migration in non-stationary regime and evaluation of resistance to chloride penetration by immersion. Several combined tests have been conducted where the samples had been previously carbonated and then tested using the aforementioned methods. The effect of the combined action on the durability of the tested samples has been evaluated as well through water absorption tests, performed both by capillarity and immersion.

The conclusion obtained from the obtained results is that carbonation has a real influence on the chloride diffusion coefficient and this can be more clearly verified in the composition that includes FA.

Key Words: concrete; fly ash; carbonation; chloride ions; combined action.

A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos: Avaliação do Coeficiente de Difusão dos Cloretos em
Betões Carbonatados

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivação e Âmbito	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estrutura da Dissertação	3
2. ESTADO DO CONHECIMENTO.....	5
2.1. Evolução do Betão	5
2.1.1. Betão com Cinzas Volantes.....	7
2.2. Durabilidade do Betão	9
2.2.1. Análise da Vida Útil	13
2.3. Transporte de Agentes Agressores na Matriz Cimentícia	15
2.3.1. Permeabilidade	15
2.3.2. Absorção Capilar	19
2.3.3. Difusão	21
2.3.4. Migração.....	23
2.4. Penetração de Cloretos no Betão	28
2.4.1. Fatores que Influenciam a Penetração de Cloretos no Betão	31
2.4.2. Penetração de Iões Cloreto em Betões com Cinzas Volantes	34
2.5. Carbonatação no Betão	36
2.5.1. Fatores que Influenciam a Carbonatação.....	40
2.5.2. A Carbonatação nos Betões com Cinzas Volantes.....	44
2.6. A Ação Combinada dos Iões Cloreto e da Carbonatação	46
2.6.1. Cimento Portland.....	49
2.6.2. Cimento Portland com Adições.....	54
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO	57

3.1.	Introdução	57
3.2.	Betão Utilizado	57
3.2.1.	Materiais Utilizados na Composição do Betão.....	58
3.2.2.	Composições em Estudo.....	60
3.2.3.	Betão Fresco	61
3.2.4.	Betão Endurecido	63
3.3.	Ensaio Acelerados	65
3.3.1.	Resistência à Penetração de Cloretos	65
3.3.2.	Resistência à Carbonatação	74
3.4.	A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos	76
3.4.1.	Carbonatação Seguida de Difusão por Migração	77
3.4.2.	Carbonatação Seguida de Difusão por Imersão.....	80
3.5.	Ensaio de Referência	82
3.6.	Parâmetros de Durabilidade do Betão	84
3.6.1.	Absorção de Água por Capilaridade.....	85
3.6.2.	Absorção de Água por Imersão	87
4.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	89
4.1.	Introdução	89
4.2.	A Ação Individual dos Agentes Agressores: Iões Cloreto e Carbonatação.....	89
4.2.1.	Avaliação do Coeficiente de Difusão dos Iões Cloro – Ensaio de Migração em Regime não Estacionário	89
4.2.2.	Avaliação da Resistência à Penetração de Cloretos – Ensaio de Imersão.....	91
4.2.3.	Avaliação da Profundidade de Carbonatação – Ensaio de Resistência à Carbonatação	93
4.3.	A Ação Combinada da Carbonatação e dos Iões Cloretos	95
4.3.1.	Avaliação do Efeito da Carbonatação sobre o Coeficiente de Difusão de Cloretos por Migração	95

4.3.2. Avaliação da Influência da Posição das Fatias Utilizadas Extraídas no Coeficiente de Difusão dos Cloretos	100
4.3.3. Avaliação da Penetração de Cloretos – Ensaio de Imersão.....	103
4.4. Avaliação dos Parâmetros de Durabilidade	106
4.4.1. Absorção de Água por Capilaridade.....	107
4.4.2. Absorção de Água por Imersão	111
5. CONCLUSÃO.....	115
5.1. Considerações Gerais.....	115
5.2. Perspetivas de Trabalhos Futuros	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos: Avaliação do Coeficiente de Difusão dos Cloretos em
Betões Carbonatados

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Efeito fíler das cinzas volantes.....	8
Figura 2: Conceitos de durabilidade e desempenho e respectivas inter-relações.....	11
Figura 3: Efeito do maior ou menor acesso de oxigénio	13
Figura 4: Modelo conceptual de vida útil de Tuutti	14
Figura 5: Esquema representativo da distribuição de poros de uma estrutura de betão	16
Figura 6: Diferença entre permeabilidade e porosidade.....	16
Figura 7: Relação entre a permeabilidade e a razão a/c	19
Figura 8: Curva de absorção de água por capilaridade.....	20
Figura 9: AASHTO T277 (ASTM C1202) - Esquema do teste de migração de cloretos	24
Figura 10: Esquema do ensaio de migração de cloretos em regime não estacionário.....	27
Figura 11: Formação do pite de corrosão pela ação dos cloretos	28
Figura 12: Variação do teor crítico de cloretos em função das características do betão.....	30
Figura 13: Amostras de betão em uma zona de maré, no Golfo da Tailândia, Chonburi Província.....	35
Figura 14: Perfis de penetração de cloretos em betões com CV, a/l 0,45; 7 anos de exposição em ambiente marinho	36
Figura 15: Avanço do processo de carbonatação	37
Figura 16: Zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade.....	38
Figura 17: Profundidade de carbonatação em função de a/c (Salta, 1996).	40
Figura 18: Profundidade de carbonatação em relação à humidade relativa e o teor de CO ₂	42
Figura 19: Representação esquemática da difusão do CO ₂	43
Figura 20: Influência da humidade sobre o grau de carbonatação	43
Figura 21: Profundidade de carbonatação para cura ao ar (esquerda) e cura em água (à direita) versus tempo de teste de carbonatação acelerada.....	46
Figura 22: Representação esquemática das zonas de agressividade.....	47
Figura 23: Previsão de longa duração para a penetração de cloretos e carbonatação	48
Figura 24: Coeficientes de difusão - Grupo A e Grupo B.....	51
Figura 25: Coeficiente de difusão de cloretos em função do tempo de carbonatação.....	52

Figura 26: Comparação entre o perfil de cloretos resultante da exposição única aos Cl^- e combinada entre Cl^- e CO_2	54
Figura 27: Resistência das argamassas: (a) 5% CO_2 , (b) 5% CO_2 mais cloretos	55
Figura 28: Aspetto geral das cinzas volantes utilizadas.	59
Figura 29: Aspetto geral dos agregados utilizados.	59
Figura 30: Variáveis envolvidas nos ensaios combinados realizados.	61
Figura 31: Abaixamento para a razão a/l 0,5 com incorporação de CV.....	62
Figura 32: Moldes utilizados para as amassaduras.....	62
Figura 33: Provetes na câmara húmida.....	62
Figura 34: Resultados do ensaio de resistência à compressão.	63
Figura 35: Valores da absorção capilar em função da raiz do tempo em minutos.	64
Figura 36: Valores médios da absorção por imersão para todas as composições em estudo. ..	64
Figura 37: Esquema de corte e exposição aos cloretos, das amostras utilizadas.....	66
Figura 38: Colocação dos provetes na manga de borracha e introdução na solução 10%NaCl.	67
Figura 39: Sistema de ensaio ligado à fonte de alimentação após ajuste da voltagem.....	68
Figura 40: Profundidade da penetração de cloretos (x_d) para o provete de referência.....	69
Figura 41: Profundidade da penetração dos cloretos em mm.....	69
Figura 42: Processo de pintura do betão com tinta époxi, desde o 1º dia ao 3º dia.....	71
Figura 43: Provetes em imersão na solução saturada de hidróxido de cálcio.	71
Figura 44: Provetes em imersão na solução de cloreto de sódio.	71
Figura 45: Perfuração para retirada de pó	72
Figura 46: Profundidade pretendida para a retirada de pó - mm.....	72
Figura 47: Processo de retirada de pó, a profundidade controlada, para determinação do perfil de cloretos.....	73
Figura 48: Resumo do processo experimental para determinação do teor de cloretos totais...74	74
Figura 49: Etapas do pré-condicionamento das amostras a carbonatar.....	75
Figura 50: Profundidade da frente de carbonatação para o provete de referência.	76
Figura 51: Tipos de apresentação da frente de carbonatação	76
Figura 52: Tipologia do provete utilizado no ensaio combinado por migração.....	78
Figura 53: Máquina retificadora utilizada para remoção da parafina.....	78
Figura 54: Identificação da profundidade de carbonatação e de penetração de cloretos nos provetes em provetes submetidos ao ensaio combinado por migração.....	79

Figura 55: Desenvolvimento do ensaio de Carbonatação seguido de Difusão por Migração, no tempo.	79
Figura 56: Tipologia do provete utilizado no ensaio combinado por imersão.	80
Figura 57: Identificação da profundidade de carbonatação e de penetração de cloretos nos provetes em provetes submetidos ao ensaio combinado por imersão.	81
Figura 58: Desenvolvimento do ensaio de carbonatação seguido de difusão por imersão, no tempo.	81
Figura 59: Comparação das frentes de carbonatação obtidas nos provetes de referência e no provete submetido ao ensaio de migração em regime não estacionário.	83
Figura 60: Proteção das faces das amostras.	86
Figura 61: Provetes em ensaio de absorção capilar.	86
Figura 62: Coeficientes de Difusão dos Cloretos para o Ensaio de Migração em Regime não Estacionário – razão a/l 0,55 e 0,5CV.	90
Figura 63: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para as composições em estudo, 0,5 e 0,5CV, e sujeitas apenas à ação dos Cl^-	92
Figura 64: Resultados do ensaio de resistência à carbonatação para as composições em estudo, 0,55 e 0,5CV.	93
Figura 65: Evolução da frente de carbonatação para as composições estudadas.	94
Figura 66: Coeficientes de Difusão dos Cloretos para o Ensaio de Migração em Regime não Estacionário, considerando a ação combinada – razão a/l 0,55 e 0,5CV.	96
Figura 67: Coeficiente de difusão dos cloretos nos três períodos de ensaio para a razão a/l 0,55.	97
Figura 68: Coeficiente de difusão dos cloretos nos três períodos de ensaio para a razão a/l 0,5 CV.	97
Figura 69: Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e profundidade de carbonatação para a relação a/l 0,5 CV.	98
Figura 70: Identificação da penetração de cloretos para duas das amostras ensaiadas através do ensaio de Migração em Regime não Estacionário, ao terceiro mês - razão a/l 0,55.	99
Figura 71: Coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, a/l 0,55 - ensaio de referência.	101
Figura 72: Coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, a/l 0,55 - ensaio combinado.	102

Figura 73: Penetração de cloretos para as amostras 0,5 e 0,5CV, submetidas ao ensaio de imersão.	103
Figura 74: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para as composições em estudo.....	104
Figura 75: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para a razão 0,5, para as amostras ensaiadas de forma combinada e de referência.	105
Figura 76: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para a razão 0,5CV, para as amostras ensaiadas de forma combinada e de referência.	106
Figura 77: Curvas de absorção capilar de água obtidas para as amostras de referência, nos três períodos de ensaio, a/l 0,55.	107
Figura 78: Curvas de absorção capilar de água obtidas para as amostras combinadas, nos três períodos de ensaio, a/l 0,55.	107
Figura 79: Provetes durante o ensaio de absorção capilar ao sexto dia. A- provetes submetidos previamente à ação combinada; G- provetes de referência.	109
Figura 80: Curvas de absorção capilar de água obtida para as amostras de referência e combinadas, ao terceiro mês de ensaio, a/l 0,5CV.	110
Figura 81: Valores médios para a percentagem da absorção de água por imersão, para ambas as composições, nas condições do ensaio de referência.	112
Figura 82: Valores médios para a percentagem da absorção de água por imersão, para ambas as composições, nas condições do ensaio combinado.	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classes de qualidade do betão em função do seu coeficiente de permeabilidade	18
Tabela 2: Classes de qualidade do betão em função do seu coeficiente de absorção capilar...	21
Tabela 3: Classes de resistência do betão à penetração de cloretos	27
Tabela 4: Acréscimo de tempo para iniciar a corrosão em função do teor de C_3A	31
Tabela 5: Coeficiente de difusão em função da relação a/l e da temperatura	32
Tabela 6: Variação do coeficiente de difusão de cloretos em materiais cimentícios em função da variação da humidade relativa e da exposição ao $NaCl$	34
Tabela 7: Coeficiente de difusão de cloretos a 25 °C em pastas de cimento com relação	35
Tabela 8: Análise Química do cimento.	58
Tabela 9: Propriedades Físicas do Cimento.	58
Tabela 10: Propriedades Mecânicas do Cimento.	59
Tabela 11: Características dos Agregados.....	60
Tabela 12: Composição das misturas por m^3	61
Tabela 13: Classificação da consistência da amassadura, com base no Ensaio de Abaixamento.....	62
Tabela 14: Coeficiente de absorção capilar das diferentes amostras de betão, nas primeiras 4h de ensaio.	64
Tabela 15: Diferença de potencial e duração do ensaio de migração de um provete de betão com uma dosagem normal de ligante	68
Tabela 16: Frequência de pesagem dos provetes no ensaio de absorção de água por capilaridade.....	86
Tabela 17: Valores da penetração de cloretos das amostras, 0,5 e 0,5CV – ensaio de referência.	92
Tabela 18: Valores da penetração de cloretos das amostras ensaiadas de forma combinada – a/l igual a 0,5 e 0,5CV.	103
Tabela 19: Coeficientes de absorção capilar obtidos para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,55.	108

Tabela 20: Coeficientes de absorção capilar obtidos para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,5CV.....	110
Tabela 21: Valores médios para a percentagem da absorção por imersão, para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,55.	113
Tabela 22: Valores médios para a percentagem da absorção por imersão, para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,5CV.....	113

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Âmbito

Definido como “o material formado pela mistura de cimento, agregados grossos, finos e água, com ou sem incorporação de adjuvantes e adições, que desenvolve as suas propriedades por hidratação do cimento” (NP EN 206-1, 2007), o betão foi durante muito tempo, considerado um material extremamente durável. Contudo, no início da década de 1970, estruturas que até então eram consideradas de vida útil praticamente infinita, começaram a apresentar em determinadas condições, uma deterioração precoce, importando 50% dos custos de construção, em obras de reparação e reabilitação (Salta, 2007). A consciencialização de que para além dos cuidados a ter na composição do betão, na sua execução e na sua cura, é necessário ter em conta o fator degradação, por meio de procedimentos de manutenção estrutural, trouxe com ele, uma nova noção associada ao betão: a durabilidade.

As causas associadas à degradação deste material prendem-se fundamentalmente à alteração das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas e podem manifestar-se através do aparecimento de fendilhação, desagregação e destacamento do material ou através da corrosão das armaduras. Segundo Aïtcin (1998), desencadeada pela ação dos iões cloreto (Cl^-) e da carbonatação, a corrosão do aço no betão é, sem dúvida, a principal causa deste quadro de deterioração. A penetração dos cloretos dissolvidos em água no betão (por permeabilidade, capilaridade ou difusão) tem como consequência a destruição localizada da camada de óxido de ferro que protege as armaduras da corrosão e, a partir daí, a mesma desenvolve-se de forma pontual e profunda. Por sua vez, o dióxido de carbono (CO_2) em reação com a matriz de cimento hidratada, provoca a redução da alcalinidade do betão, conduzindo à destruição da camada passiva de forma generalizada e mais lenta do que quando provocado por cloretos.

O efeito destes mecanismos de degradação, de forma isolada, sobre as estruturas de betão, tem sido constantemente abordado e revela algum consenso, ao contrário do estudo sobre a ação combinada dos iões cloreto e da carbonatação, que alcançou maior visibilidade a partir do ano 2000 e ainda não reúne entendimento entre alguns autores que desenvolveram pesquisas

experimentais, nesta mesma área. Segundo Ramezaniyanpour *et al.* (2014), o ataque combinado destes agentes agressores, é o mais provável, nomeadamente em ambientes marinhos e, para Costa e Appleton (2001), que também partilham esta opinião, a combinação de mecanismos nestas zonas pode ser significativa para a durabilidade do betão armado, principalmente nas áreas onde o betão possa alcançar um baixo teor de humidade relativa.

Isoladamente, a carbonatação modifica a microestrutura e altera o pH do betão. Quando combinada com os iões cloro, pode ter influência direta na difusão dos mesmos, uma vez que alterada a microestrutura do material, poderá haver uma diminuição na quantidade de cloretos penetrados e uma vez reduzida a alcalinidade da estrutura, poderão ser libertados os cloretos quimicamente fixados, aumentando a quantidade de cloretos transportados para o interior do betão (Andrade, 2001; Vagheti, 2005). Estudos desenvolvidos por Chengfang *et al.* (2012) mostraram que quanto maior o período de exposição ao CO₂, maior também é o coeficiente de difusão de cloretos, ao contrário de Backus *et al.* (2012) que, por sua vez, mostraram que a combinação da carbonatação com o ingresso de cloretos em betões pode inibir a penetração dos mesmos.

Paralelamente à questão da combinação de mecanismos está a questão das adições minerais neste contexto. No caso concreto das cinzas volantes (CV), sabe-se que as suas partículas reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), proveniente da hidratação do cimento, de maneira a diminuir a porosidade do betão, efeito que conduz a um aumento de resistividade e uma diminuição do coeficiente de difusão de cloretos no betão. Montemor *et al.* (2002) concluem que a adição de CV em ambientes contendo cloretos é, de todo, benéfica. Entretanto, se este ambiente além de conter cloretos, for fortemente poluído por CO₂, as CV podem acelerar o processo de corrosão, pela redução da quantidade de hidróxido de cálcio formado, que, uma vez diminuído, reduz também a quantidade de carbonato de cálcio, facilitando assim, o desenvolvimento da frente de carbonatação.

Face ao exposto é de fácil perceção a importância de estudar a durabilidade das estruturas de betão, com e sem adição mineral, tendo como foco a combinação da penetração dos iões cloreto e da carbonatação, uma vez que estas investigações permitirão análises cada vez mais próximas da realidade e, conseqüentemente, soluções de projeto e manutenção mais

sustentáveis. Garantir a durabilidade das construções é, por si só, uma das formas mais importantes para aumentar a sustentabilidade.

1.2. Objetivos

Face aos poucos registos de trabalho de investigação que levem em consideração a ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto e a importância do coeficiente de difusão deste último para a avaliação da durabilidade do betão, nomeadamente em ambientes de agressividade marítima, o principal objetivo da dissertação é avaliar o coeficiente de difusão dos cloretos em betões carbonatados.

De forma mais específica, pretende-se:

- Avaliar a influência da profundidade de carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos, utilizando duas diferentes metodologias de ensaio: Ensaio de Migração em Regime não Estacionário e Ensaio de Imersão;
- Avaliar, no contexto da dissertação, a influência das CV;
- E, por fim, avaliar o efeito da ação combinada dos agentes agressores, nos seguintes indicadores de durabilidade: absorção de água por capilaridade e por imersão.

1.3. Estrutura da Dissertação

Após o presente capítulo, **Capítulo 1. Introdução**, de carácter introdutório, a dissertação encontra-se constituída por mais quatro capítulos, a saber:

Capítulo 2. Estado do Conhecimento: primeiramente aborda-se algumas considerações gerais do betão, como a sua evolução e durabilidade. Intimamente ligado à durabilidade estão os mecanismos de transporte de agentes agressores na matriz cimentícia, que após apresentados, introduzem a ação dos iões cloreto e da carbonatação. De forma a tornar mais perceptível o efeito destes agentes agressores nas propriedades mecânicas, físicas e químicas do betão, a penetração dos iões cloreto e a carbonatação são apresentadas primeiramente em pontos diferentes, para que finalmente sejam apresentados alguns estudos desenvolvidos, acerca do efeito combinado destes agentes agressores. Além disso, ao longo do capítulo, é

feita uma breve comparação entre o efeito isolado e o combinado, dos íons cloreto e do CO₂, em composições com adição de cinzas volantes;

Capítulo 3. Materiais e Procedimentos de Ensaio: apresenta-se de forma detalhada, todos os procedimentos de ensaio adotados na campanha experimental realizada, bem como a caracterização dos materiais utilizados. Seguidamente, apresentam-se os ensaios que serviram de base para a estruturação dos ensaios combinados e dos ensaios de referência, que permitirão, após a comparação dos resultados, avaliar a influência da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos. O capítulo é finalizado com a apresentação dos ensaios de absorção de água por capilaridade e por imersão que permitirão a avaliação do impacto dos agentes agressores em estudo sobre estes indicadores de durabilidade;

Capítulo 4. Análise e Discussão dos Resultados Obtidos: aqui os resultados obtidos são apresentados e discutidos, com base na revisão bibliográfica apresentada e na experiência laboratorial adquirida ao longo do trabalho;

Capítulo 5. Conclusões: é feita uma síntese das principais conclusões alcançadas com a realização deste trabalho e ainda, uma confrontação entre os objetivos pretendidos inicialmente e eventuais perspectivas de melhorias futuras.

2. ESTADO DO CONHECIMENTO

2.1. Evolução do Betão

A invenção do cimento Portland por Louis Vicat em 1817, a do betão armado em 1848 por Lambot e a intervenção do arquiteto Auguste Perret em 1898, foram os pontos de partida para o uso de um material de construção que veio traçar um novo rumo à construção do século XX, o betão (Coutinho, 1988).

A NP EN 206-1 de 2007 define betão como “o material formado pela mistura de cimento, agregados grossos, finos e água, com ou sem incorporação de adjuvantes e adições, que desenvolve as suas propriedades por hidratação do cimento”. Segundo Mehta (1999), dada a facilidade de obtenção destes materiais, a facilidade da moldagem dos elementos e o baixo custo dos materiais e processos utilizados, não é de todo surpreendente que as evoluções registadas no betão estejam intimamente ligadas a duas características fundamentais, que são a rapidez de construção e a durabilidade deste material.

Isaia (2005), afirma que o estudo das propriedades do betão, os seus constituintes e comportamento, nomeadamente estrutural, permitiu o desenvolvimento de novos materiais e métodos de cálculo, embora nem sempre acompanhados dos devidos avanços na qualidade dos processos construtivos e de formação de mão-de-obra.

Como consequência da forma como era utilizado nas construções, isto é, em peças de maiores dimensões, maiores dosagens de cimento, espessuras de recobrimento elevadas e colocação mais cuidada, o betão definia-se como um material de duração praticamente ilimitada. De facto, a durabilidade não era explicitamente considerada, sendo como que uma consequência do betão que até então, se fabricava, cujo critério de aceitação era baseado na resistência (Coutinho, 1998).

Segundo Torgal e Jalali (2008), ao nível mundial, a indústria da construção consome mais matérias-primas que qualquer outra atividade económica, onde se destaca o betão, pelo facto

de ser o material mais utilizado por esta indústria. O acréscimo substancial do volume de construção verificado nas últimas décadas provocou para além de uma apreciável diminuição dos recursos naturais não renováveis existentes, um incremento considerável nas emissões de CO₂.

A análise do ciclo de vida (LCA), demonstra que o cimento Portland é o principal responsável pelos impactos ambientais provenientes da indústria da construção, constituindo cerca de 75% das emissões de CO₂ (Younsi *et al.*, 2013). De forma a contornar esta situação, a indústria da construção tem adotado estratégias de promoção de betões com desempenho melhorado, enquadrando-se numa perspetiva de desenvolvimento sustentável. Surgiram, desta forma, novas composições de betão que adicionam, por exemplo, sílica de fumo ou cinzas volantes e trazem diversas vantagens. Dentre estas vantagens destacam-se a diminuição do consumo de cimento e conseqüente redução das emissões de gases com efeito estufa e a melhoria da durabilidade por decréscimo da permeabilidade (Camões, 2002).

Segundo Malhotra e Mehta (1996), a substituição parcial do cimento, por estes subprodutos com propriedades pozolânicas, entre 20% a 60%, pode resultar em poupanças de energia substanciais. Sabe-se que uma tonelada de cinzas volantes utilizada em substituição do cimento corresponde a uma economia de energia equivalente a cerca de 400 kWh (CPPE, 1995).

Produzir com sustentabilidade é o que o mundo cada vez mais precisa. Metha e Monteiro (1994) referem: *“Na aurora do século XXI, entramos numa era de desenvolvimento sustentável. A indústria do cimento será chamada para solucionar as duas necessidades presentes na sociedade atual, ou seja, a proteção do meio ambiente e o encontrar de soluções para a crescente industrialização e urbanização do mundo. Também devido à sua enorme dimensão, a indústria do betão é inquestionavelmente o lugar ideal para a deposição económica e segura de milhões de toneladas de subprodutos industriais como a cinza de carvão mineral e escória de alto-forno. Devido às suas propriedades, a cinza volante e a escória podem ser empregues em grandes quantidades como materiais substitutos do cimento no betão.”*

2.1.1. Betão com Cinzas Volantes

De acordo com a ASTM C618 (1998) e NP EN 206-1 (2007), os materiais pozolânicos são definidos como “materiais siliciosos ou sílico-aluminosos que por si só apresentam pouco ou nenhum valor aglomerante, mas que, na presença de água, ficam aptos a se relacionarem quimicamente com o hidróxido de cálcio (CH), proveniente da hidratação do cimento, formando compostos com propriedades aglomerantes.”

A CV é o material pozolânico mais produzido em todo mundo, que apresenta uma quantidade extremamente significativa que é reutilizada na indústria do betão, nomeadamente no nosso país (Camões, 2002). A incorporação em betões iniciou-se nos anos 1930, quando as CV começaram a estar disponíveis em quantidades significativas (ACI 232.2R, 1996). A utilização de CV não constitui novidade na indústria do betão e é, geralmente, encarada como um meio de reduzir a quantidade de cimento incorporada na mistura.

Desta forma, é normal considerar o uso das cinzas volantes fundamentalmente numa perspectiva de redução de custos do produto final (Camões, 2002). Contudo, neste trabalho a adição de cinzas volantes é considerada como uma mais-valia que deve conduzir ao aumento da qualidade das misturas, esperando-se que seja responsável por uma melhoria global do comportamento do betão, em particular a longo prazo, com particular incidência na durabilidade.

Segundo Joshi e Lothia (1997), a inclusão de CV nas amassaduras de betão, desempenha um papel importante na sua fluidez, que é expressa pela melhoria da trabalhabilidade, tornando mais fácil o processo de compactação e bombagem e ainda expresso na redução da segregação e exsudação do betão, o que contribui para um melhor acabamento superficial. No estado endurecido, as CV afetam principalmente as propriedades mecânicas e a durabilidade do betão, através da maior ou menor efetivação dos efeitos físicos e químicos das cinzas, como é o caso do efeito fíler (preenchimento com partículas de cinzas volantes, dos vazios existentes entre as partículas de cimento, ver Figura 1) e do pozolânico (Camões, 2002).

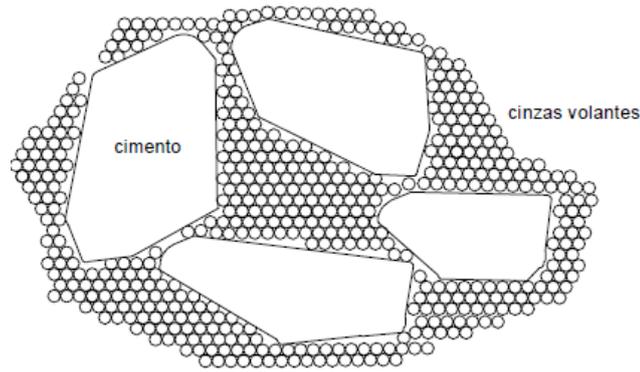


Figura 1: Efeito fíler das cinzas volantes (Camões, 2002).

Camões (2002), no seu estudo sobre betões de elevado desempenho com incorporação de CV, após uma exaustiva revisão de literatura, apresenta uma síntese das vantagens e limitações do uso das CV no betão. Em termos gerais, o autor apresenta os seguintes proveitos:

- contribuir para a minimização de um problema de impacto ambiental, através da utilização de um subproduto industrial e da diminuição do consumo de cimento, contribuindo para a redução de emissões de CO_2 para a atmosfera;
- reduzir o calor de hidratação durante o período crítico em que o calor gerado ultrapassa o dissipado, provocando uma menor subida da temperatura do betão;
- aumentar a trabalhabilidade do betão, tornando mais fácil a sua compactação e bombagem;
- diminuir a exsudação e a segregação e contribuir para melhorar o acabamento superficial;
- decrescer a permeabilidade e, conseqüentemente, melhorar a durabilidade do betão, desde que curado convenientemente;
- melhorar o comportamento ao ataque de sulfatos para níveis superiores aos proporcionados por cimentos resistentes aos sulfatos;
- aumentar a economia, proporcionada pelo menor custo das CV em comparação com o do cimento ou de outras adições minerais, nomeadamente das sílicas de fumo;
- possibilitar a obtenção de resistências mecânicas superiores, particularmente em idades mais avançadas. Em geral, é mais vantajosa a adição de cinzas em detrimento do aumento da dosagem de cimento;
- beneficiar o comportamento dos betões com CV, em particular, quando incluídos em estruturas situadas em ambientes marítimos, desde que assegurado adequado período

de cura antes do contacto com a água do mar. Enquanto as cinzas proporcionam um melhor desempenho à ação simultânea dos sulfatos e dos cloretos, a utilização exclusiva de cimento, requer a ponderação de um importante conflito: elevados teores de C_3A do cimento são necessários face à ação dos cloretos e a redução do mesmo composto proporciona melhor resistência à ação dos sulfatos.

Como inconvenientes é possível apontar:

- a falta de uniformidade das características das cinzas, podendo ocorrer variações significativas entre diferentes proveniências e mesmo em diferentes fornecimentos originários da mesma central termoelétrica;
- a necessidade de dispositivos suplementares para armazenamento e manuseamento adequado;
- a redução do calor de hidratação que, apesar de favorável em tempo quente, pode afetar adversamente a cura do betão quando exposto a baixas temperaturas;
- o aumento do tempo de presa;
- um maior tempo de cura motivado pelo facto de as resistências mecânicas demorarem mais tempo a desenvolver-se;
- a redução dos níveis de hidróxido de cálcio, responsáveis pelo ambiente alcalino protetor da corrosão das armaduras. Este aspeto pode ser compensado pela redução da permeabilidade causada pela presença das cinzas, caso o betão seja curado devidamente;
- o desenvolvimento de resistências iniciais é mais lento, podendo provocar um aumento do tempo de descofragem e um custo adicional da obra;
- possível fendilhação provocada pela evaporação de água, devido à redução da exsudação, sendo exigida uma cura do betão mais cuidada;
- a inibição da ação dos agentes introdutores de ar, nomeadamente aquando da utilização de cinzas com elevados teores de carbono.

2.2. Durabilidade do Betão

Considera-se durável, aquela estrutura de betão, que durante a sua vida conserva os requisitos de projeto em termos de segurança, de funcionalidade e estética, sem custos de manutenção não previstos (Andrade e Alonso 1996).

Sendo parte integrante do projeto, a durabilidade das estruturas de betão, tem sido encarada, em geral, de uma forma prescritiva, baseada no cumprimento de determinados requisitos, como os impostos na NP EN 206-1 e na EN 1992-1-1. Estes documentos preveem que a durabilidade das estruturas de betão seja assegurada através da imposição de uma relação água/ligante (a/l) máxima, de uma dosagem mínima de cimento e de uma espessura mínima de recobrimento das armaduras (Camões *et al.*, 2004).

Durante muito tempo, o betão foi de facto considerado um material extremamente durável, inclusive na década anterior há de 1970 onde se considerou que as estruturas deste material eram de vida útil infinita (Monteiro, 2010). No entanto, atualmente são atribuídos entre 10 e 100 anos ao tempo de vida útil das estruturas em betão armado (LNEC E465, 2007). Na realidade, a possibilidade das estruturas de betão apresentarem uma vida útil de 50 anos ou mais é bastante provável, contudo, e como já havia sido referido inicialmente, a observação de obras recentes permite constatar que muitas destas estruturas estão a degradar-se a um ritmo acelerado, levando a intervenções significativas numa idade ainda jovem da estrutura (DURAR, 1998; Grochoski e Helene 2008).

A consciencialização de que, para além dos cuidados a ter na composição do betão, na sua execução e na sua cura, é necessário ter em conta o fator degradação, por meio de procedimentos de manutenção estrutural, trouxe com ela uma nova noção associada ao betão: a durabilidade. Bakker (1991) afirma que a durabilidade geral de uma estrutura não é homogénea, uma vez que a mesma resulta da conjugação de diferentes materiais que apresentam diferentes durabilidades individuais. Além da durabilidade individual dos materiais, outro fator que afeta diretamente a durabilidade da estrutura é a forma de execução da mesma. As boas práticas de execução e acabamento são essenciais para uma estrutura ser durável. Tal aplica-se diretamente ao betão que, quando bem concebido, compactado e curado, pode ser um material muito durável.

Definindo “desempenho” como a capacidade de uma estrutura satisfazer os fins para que foi projetada, sob o ponto de vista de segurança, funcionalidade e aspeto geral (CEB, 1992), torna-se claro que este desempenho não é melhorado apenas pelo aumento da qualidade dos materiais, mas sim pela atuação em fase de projeto (de estrutura e arquitetura), a nível de processos de execução da obra e nos procedimentos de inspeção e manutenção. As

inter-relações entre os principais fatores que influenciam a durabilidade e as suas consequências em termos de desempenho podem resumir-se em: projeto estrutural; materiais constituintes e composição; execução e cura, e encontram-se representadas na Figura2 (Fortes, 2012):

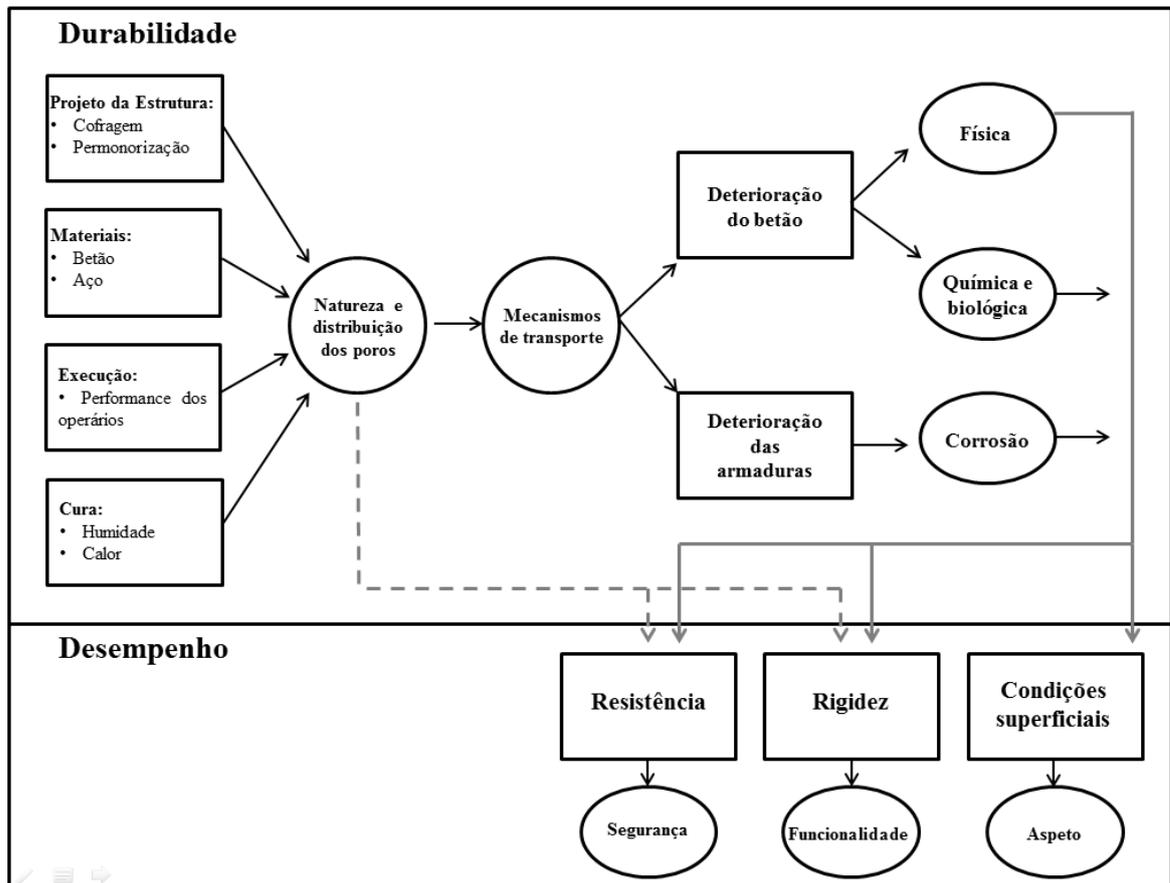


Figura 2: Conceitos de durabilidade e desempenho e respetivas inter-relações

(Adaptado de CEB, 1992).

Segundo Coutinho (1998), a deterioração das estruturas de betão é gravemente afetada pelo transporte de gases, de água e de agentes agressivos dissolvidos em água, sendo que o grau de facilidade deste transporte depende basicamente da rede porosa e das condições ambientais a que se encontra sujeita a superfície do betão. Por sua vez, a quantidade e dimensão de poros capilares depende essencialmente da razão água/ligante, do grau de hidratação e do tipo de cimento utilizado, sendo três os fluidos responsáveis e relevantes para a durabilidade do betão: a água, pura ou combinada com iões agressivos, o dióxido de carbono e o oxigénio (Gouveia, 2010).

Como forças impulsionadoras do transporte destas substâncias, Nepomuceno (2005), aponta a diferença de concentração, de pressão, de temperatura, de densidade, de potencial elétrico e a absorção capilar.

Para o caso das estruturas de betão armado ou pré-esforçado, a durabilidade – amplamente aceite como uma característica da estrutura que traduz a sua capacidade de funcionar durante um certo tempo com a correspondente segurança e características requeridas, que forneçam as devidas condições de serviço – é dependente da deterioração física, química e/ou biológica do betão e da corrosão das armaduras (Coutinho, 1998; Folic, 2009).

A deterioração neste tipo de estruturas é intensificada pela ação dos ácidos, sulfatos, gelo/degelo e a reação alcalis-agregado, a atacar fundamentalmente o betão de recobrimento e, posteriormente as armaduras pelo dióxido de carbono e os iões cloreto. Segundo Han *et al.* (2013), uma das principais causas dos problemas de durabilidade em estruturas de betão armado, continua a ser a corrosão das armaduras.

A armadura no interior do betão possui uma proteção física, que corresponde ao betão de recobrimento, e uma proteção química, que corresponde a uma camada passivante formada por uma fina capa de óxidos, compacta e aderente à superfície do aço, estável em meio alcalino (Andrade, 1992). A armadura normalmente encontra-se protegida da corrosão devido à alta alcalinidade deste material, onde o valor do pH fica entre 12.7 e 13.8. Alcalinidade que provém da fase líquida constituinte dos poros do betão, a qual, nas primeiras idades, basicamente, é uma solução saturada de hidróxido de cálcio e em idades mais avançadas é composta principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). (Helene, 1993).

A eficácia da barreira física constituída pela camada exterior de betão depende da sua espessura e da sua qualidade, nomeadamente das suas características de transporte das espécies químicas despassivantes e dos agentes necessários à progressão dos fenómenos de corrosão, principalmente a água e o oxigénio (Figura 3).

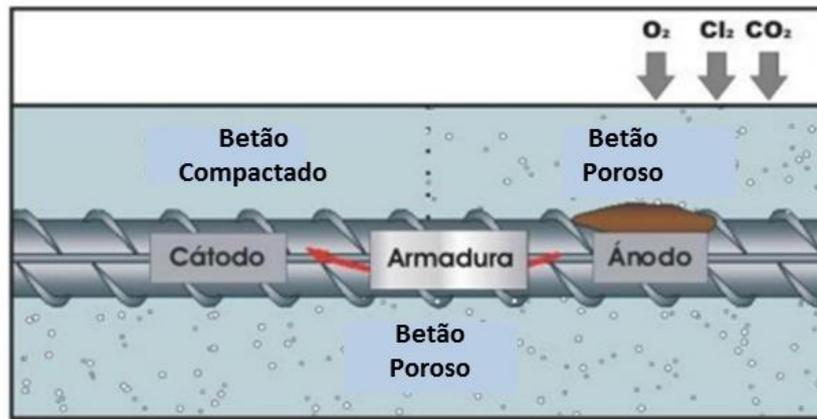


Figura 3: Efeito do maior ou menor acesso de oxigênio (adaptado de Cascudo, 1997).

A película passivante pode ser destruída, originando a despassivação do aço devido, fundamentalmente, à redução da alcalinidade do betão por ação da carbonatação ($\text{pH} < 11.5$), que atua de forma generalizada, e pela presença de iões cloreto junto das armaduras, que em teores superiores a um determinado valor crítico, acidifica-as de forma profunda e localizada (Camões, 2002).

Sendo consensual entre a comunidade científica que a principal causa do quadro alarmante de deterioração do betão está no fenómeno de corrosão (Helene, 1993; Metha e Monteiro 1994; Han *et al.*, 2013), que se dá, principalmente, pela ação dos iões cloreto e da carbonatação, seguidamente é apresentado um modelo de análise de vida útil, que considera este fenómeno de degradação.

2.2.1. Análise da Vida Útil

Estimar a vida útil das estruturas de betão armado é de fundamental importância para que se possa abordar, de forma quantitativa, a questão da durabilidade das estruturas. A NP EN 206-1 (2007) descreve vida útil, como o “período de tempo durante o qual o desempenho do betão na estrutura se mantém a um nível compatível com a satisfação dos requisitos de desempenho da estrutura, desde que haja uma adequada manutenção”.

A abordagem sobre o fenómeno da corrosão em estruturas de betão armado tem sido feita, na maioria dos casos, sob o foco do modelo conceptual de vida útil proposto por Tuutti (1982). Este autor propõe um modelo simplificado de abordagem da vida útil para as estruturas de

betão armado, considerando a degradação devido ao fenómeno da corrosão das armaduras. Tal fenómeno pode ser exposto, segundo o modelo conceptual de Tuutti, através de uma fase de iniciação e outra fase de propagação da corrosão (Figura 4). Este modelo, apesar de qualitativo e conceptual, tem sido amplamente citado devido à sua simplicidade descritiva e utilidade na análise do fenómeno de corrosão (Pereira, 2001).

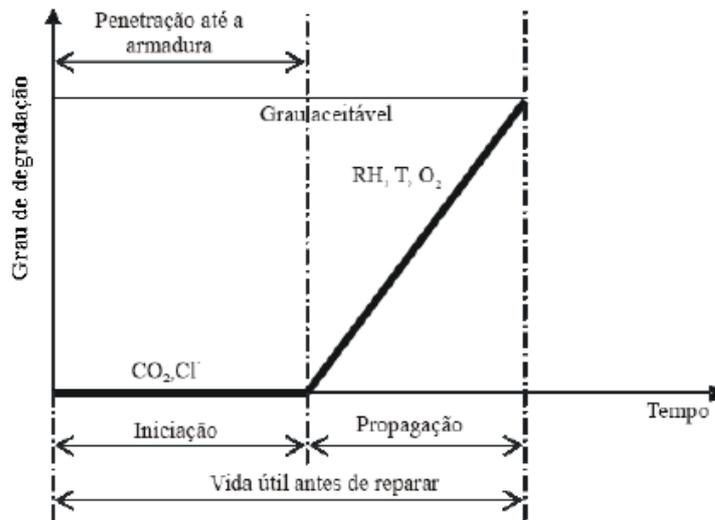


Figura 4: Modelo conceptual de vida útil de Tuutti (1982).

O período de iniciação da corrosão corresponde ao período no qual os agentes agressivos são transportados através do recobrimento, atingem a armadura e provocam a sua despassivação (Tuutti, 1993). A despassivação, ocorrida neste espaço de tempo, depende das características de agressividade do meio em que a estrutura se encontra exposta e das características dos materiais como, por exemplo, o tipo de ligante e a permeabilidade do betão de recobrimento.

Após a despassivação, o processo corrosivo começa efetivamente a instalar-se com o início do período de propagação (Andrade, 2001). A fase de propagação caracteriza-se pelo desenvolvimento das reações de corrosão, onde estas podem ser mais ou menos rápidas em função das variáveis que controlam a cinética das reações, ou seja, em função da disponibilidade de oxigénio, da resistividade do meio, da temperatura, etc. (Tuutti, 1982).

No período de propagação, a corrosão da armadura começa a desenvolver-se com a formação da pilha eletroquímica e estende-se até que a estrutura chegue a um grau de deterioração

inaceitável, seja do ponto de vista da segurança, da funcionalidade ou, ainda, da estética (Andrade, 2000). Este grau de deterioração está associado aos estados limites definidos, por exemplo, pelos modelos de corrosão. A maioria dos modelos de corrosão utiliza o Estado Limite de Utilização (ELUt), considerando-o, na grande maioria dos casos, como o início da fendilhação do betão de recobrimento causada pela corrosão da armadura ou a despassivação da armadura (Malheiro, 2010).

Uma vez que é relevante perceber como se processam os principais fenómenos de degradação das estruturas de betão, seguidamente são apresentados os 4 mecanismos de transporte de agentes agressores na matriz cimentícia e, posteriormente, a influência dos principais agentes agressores do betão armado: iões cloro e CO_2 .

2.3. Transporte de Agentes Agressores na Matriz Cimentícia

O ingresso de gases, água ou iões em solução aquosa no betão dá-se através dos poros da matriz da pasta de cimento ou através das micro-fendas das estruturas de betão. Uma variedade de mecanismos diferentes, físicos ou químicos, pode determinar o transporte destes agentes para o interior do betão dependendo, essencialmente, do escoamento superficial, da sua concentração local, das condições ambientais, da estrutura porosa, dos raios dos poros ou espessuras das micro-fendas, do grau de saturação do sistema de poros e ainda da temperatura (Parrott, 1990).

Segundo Calçada (2004), os quatro mecanismos básicos de transporte de agentes agressores no betão – Permeabilidade; Absorção Capilar; Difusão e Migração – podem atuar simultaneamente ou sucessivamente ao longo da vida útil da estrutura, conforme as condições de exposição a que as mesmas se encontram submetidas. A começar pela permeabilidade, são abaixo apresentadas algumas considerações acerca dos mecanismos destacados anteriormente.

2.3.1. Permeabilidade

A permeabilidade pode ser definida como a facilidade com que um fluido pode escoar através de um sólido, sendo determinada pela continuidade e tamanho dos poros na estrutura deste (Metha e Monteiro, 1994). A Figura 5 ilustra um esquema de distribuição de poros de uma

estrutura de betão, onde os diferentes tamanhos influenciam particularmente a velocidade do transporte dos agentes agressores.

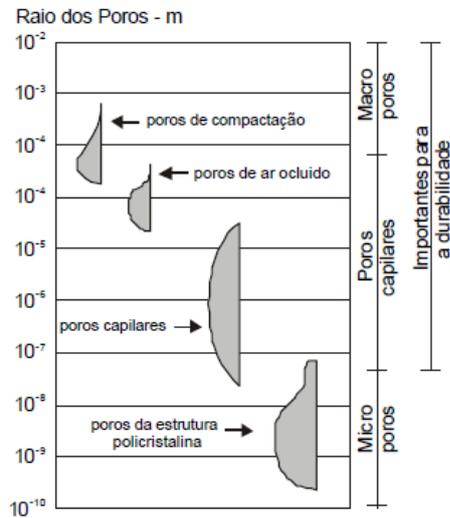


Figura 5: Esquema representativo da distribuição de poros de uma estrutura de betão (Ferreira, 2000).

Identificado no betão o componente mais suscetível ao ataque como sendo a pasta de cimento, relaciona-se a intensidade do ataque diretamente à porosidade desta pasta, Figura 6. Se esta for densa, o ataque é restrito à superfície do betão, avançando de forma lenta no tempo para o seu interior, mas se for porosa, facilita a penetração dos agentes agressivos, tornando o ataque mais intenso (Ferreira, 2000).

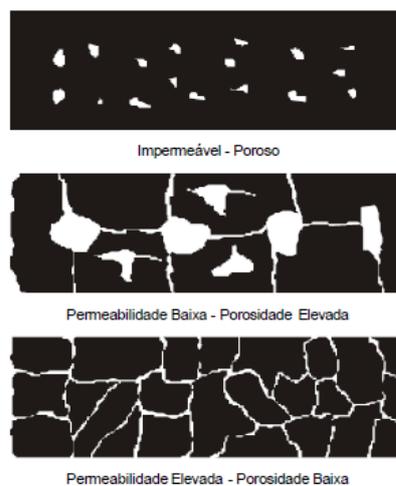


Figura 6: Diferença entre permeabilidade e porosidade (Ferreira, 2000).

Num fluido não compressível, como é o caso da água, a permeabilidade pode ser descrita através da lei de Darcy, considerando que há um fluxo laminar, em regime estacionário e desconsiderando-se a ação da gravidade nas partículas. Contudo, quando o fluido é compressível, caso do oxigénio, a lei de Darcy deve ser adequadamente modificada, permitindo o cálculo do volume do fluido escoado sujeito a determinada pressão média no interior do provete (Camões, 2002).

Para os fluidos compressíveis, a compressibilidade e a viscosidade devem ser consideradas de modo a determinar o coeficiente de permeabilidade, K_g , em m^2 . O coeficiente de permeabilidade é uma característica dos materiais que permite quantificar a permeabilidade dos fluidos através da rede porosa e sob as condições de pressão aplicadas. O mesmo poderá ser determinado experimentalmente, sendo o escoamento, normalmente, assumido como sendo laminar (Ferreira, 2000).

A equação de Hagen-Poiseuille, Equação 1, permite para estes escoamentos, laminares e uniformes de fluidos compressíveis, através de um meio poroso e com capilares de reduzidas dimensões, determinar o coeficiente K_g .

$$K_g = \frac{2QL\eta p_f}{A(p_1^2 + p_2^2)} \quad (1)$$

Sendo:

η – viscosidade do gás (N.s/m²);

Q – volume do gás escoado por unidade de tempo (m³/s);

L – espessura da secção atravessada (m);

A – área penetrada (m²);

p_f – pressão a que o volume Q , é medido (N/m²);

p_1 e p_2 – pressão de entrada e saída do gás, respetivamente, em N/m².

Segundo Metha e Monteiro (2008), a água que é o agente fundamental da criação de muitos materiais naturais, pode ser também a causa da destruição dos mesmos, sendo apontada pelos mesmos autores, como um dos fatores principais da maioria dos problemas na durabilidade do

betão. Como tem sido referido, sabe-se que nos sólidos porosos a água é a causa de muitos tipos de processos físicos de degradação. Como veículo para o transporte de iões agressivos, a água pode ser também a fonte dos processos de degradação química. Assim, os fenómenos físicos e químicos associados ao transporte de água em sólidos porosos são controlados pela permeabilidade do betão. Geralmente superior ao coeficiente de permeabilidade de gases, K_g , o coeficiente de permeabilidade da água, K_w , e considerando novamente que o escoamento é laminar não turbulento e permanente, pode ser avaliado através da lei de Darcy, Equação 2.

$$V = K_w \cdot i \quad (2)$$

Em que,

V – velocidade de circulação da água (m/s);

i – gradiente de pressão hidráulica.

Coutinho (1998), classifica os betões em função dos respetivos valores do coeficiente de permeabilidade de acordo com o apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Classes de qualidade do betão em função do seu coeficiente de permeabilidade (Coutinho, 1998).

Coeficiente de Permeabilidade, K_w	Classe de Qualidade
$K_w \geq 1 \times 10^{-10}$ m/s	Reduzida
1×10^{-12} m/s < K_w < 1×10^{-10} m/s	Média
$K_w \leq 1 \times 10^{-12}$ m/s	Elevada

Dada a importância da permeabilidade para os processos físicos e químicos de deterioração do betão, Metha e Monteiro (2008), sintetizam os fatores que controlam a permeabilidade do betão e começam por destacar a resistência do material. De facto, estando a resistência e a permeabilidade ligadas entre si, através da porosidade capilar, os fatores que influenciam a resistência do betão deverão também influenciar a permeabilidade do mesmo. Uma redução no volume de grandes vazios capilares da matriz da pasta irá reduzir, conseqüentemente, a permeabilidade do material. Como já abordado anteriormente, a razão a/c utilizada para a amassadura é determinante para a criação da rede porosa do betão, pelo que uma redução da razão a/c, um consumo adequado de cimento e uma cura e compactação apropriados, reduzirão, a favor da durabilidade, os grandes vazios e a permeabilidade do betão. Neville

(1997) destaca o estudo da permeabilidade em pastas de cimento de Powers *et al.* (1954), que concluem que com o aumento da relação a/c, verifica-se um aumento exponencial do coeficiente de permeabilidade, Figura 7.

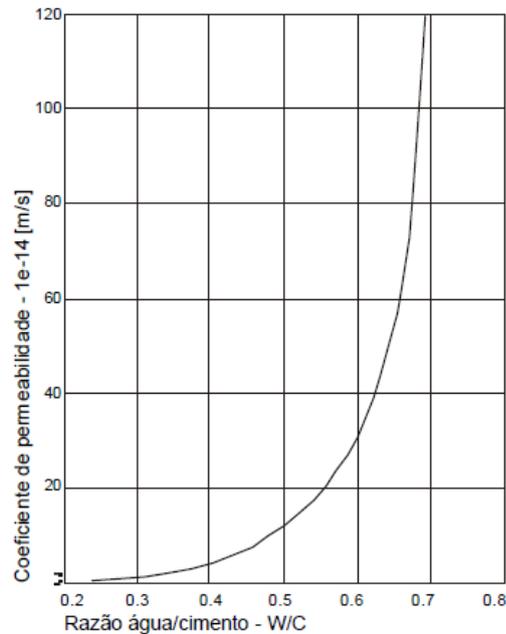


Figura 7: Relação entre a permeabilidade e a razão a/c (Powers *et al.*, 1954).

Metha e Monteiro (2008) destacam ainda a dimensão e granulometria dos agregados, as deformações causadas pelas retrações térmicas e por secagem, que representam causas diretas de microfissuração nas zonas de transição de interface, que é a principal causa da alta permeabilidade do betão.

2.3.2. Absorção Capilar

Por absorção capilar entende-se a entrada de água na rede porosa do betão devido às forças capilares resultantes da diferença de pressão verificada entre a superfície livre da água e a superfície do mesmo líquido presente nos poros capilares. Este mecanismo faz-se sentir caso o betão se encontre sujeito a ciclos de molhagem e secagem e depende essencialmente do diâmetro dos poros capilares (Camões, 2002).

Os poros no betão apresentam uma grande variedade de dimensões, como se observou na Figura 5. Quando os diferentes poros da rede porosa do betão entram em contacto com uma

fase líquida, o líquido é absorvido pelas forças presentes em cada poro. A força capilar local é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros, com os poros menores a exercer uma maior força capilar (apesar da velocidade de ingresso nos poros menores ser inferior à dos poros maiores) (Ferreira, 2000).

A Figura 8 ilustra uma curva de absorção capilar, traçada a partir dos resultados de ensaios de absorção capilar em que apenas uma face do provete previamente seco é imerso em água e é medido o aumento de peso em função da raiz do tempo decorrido a partir do início do ensaio.

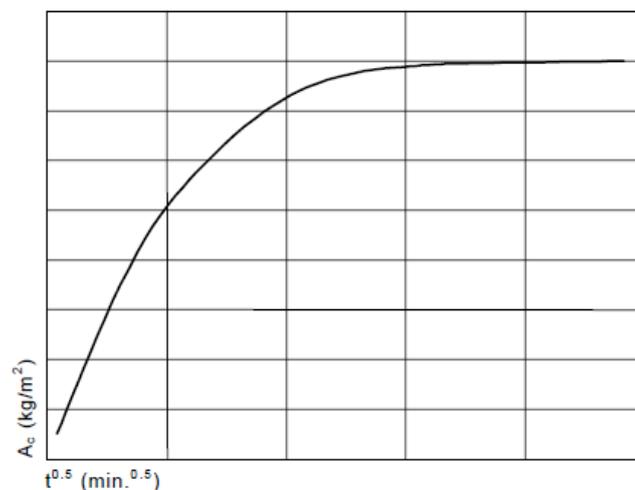


Figura 8: Curva de absorção de água por capilaridade (Camões, 2002).

Com base na curva apresentada, é possível identificar 3 principais momentos. O primeiro momento, correspondente à maior inclinação e que permite o cálculo de (S), que segundo Coutinho (1998) corresponde ao gradiente da curva de absorção nas primeiras 4 horas de ensaio, isto é:

$$A = a_0 + St^{0.5} \quad (3)$$

Sendo:

A – quantidade de água absorvida por unidade de área da secção em contacto com a água, desde o início do ensaio (mg/mm²);

a_0 – água absorvida inicialmente pelos poros na superfície de contacto (mg/mm²);

S – coeficiente de absorção em mg/(mm².min^{0.5}).

Segundo Wirquin *et al.* (2000), o estudo da caracterização da durabilidade dos betões, recorrendo ao parâmetro S , definido em geral pelas primeiras 4 horas de ensaio, justifica-se, uma vez que este reflete o período de absorção capilar dos poros de maior diâmetro, que funcionam como caminhos facilitadores para a penetração de fluidos gasosos e líquidos.

Preenchidos os maiores vazios, a segunda fase da curva, reflete o preenchimento dos capilares mais finos e processa-se mais lentamente. A terceira e última fase caracteriza-se por uma estabilização da quantidade de água absorvida, fator indicativo do completo preenchimento da rede capilar.

Com base na entidade Concrete Society (1987), que sugere a duração de 4 horas para o ensaio, sendo a absorção de água medida aos 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 270 minutos, é possível classificar qualitativamente o betão conforme o apresentado no Tabela 2.

Tabela 2: Classes de qualidade do betão em função do seu coeficiente de absorção capilar (Browne, 1991).

Coeficiente de Absorção Capilar, S	Classe de Qualidade
$S \geq 0,2 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$	Reduzida
$0,1 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2} < S < 0,2 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$	Média
$S \leq 0,1 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$	Elevada

2.3.3. Difusão

A difusão é um processo que consiste no transporte de matéria resultante do movimento aleatório das partículas. Ao contrário do que ocorre nos mecanismos anteriores, a difusão não depende do fluxo de água para a penetração de cloretos, mas sim da diferença de concentração do agente difusor existente entre o betão e o meio envolvente, na ausência de pressão hidráulica. O processo de difusão é induzido pela tendência verificada em equilibrar as diferenças de concentrações existentes, resultando num fluxo de substância difusora de uma região de maior concentração para outra de menor concentração (Camões, 2002).

Segundo Nugue *et al.* (2004), muitos modelos para previsão do ingresso de cloretos são baseados no mecanismo de difusão. A maioria destes modelos baseia-se nas Leis de Fick. A

primeira Lei de Fick relaciona o fluxo difusivo, e unidimensional, e o gradiente de concentração da espécie em estudo (Nugue *et al.*, 2004). A mesma pode ser representada através da Equação 4, onde o J é o fluxo de massa, o D é o coeficiente de difusão e $\delta c/\delta x$ é o gradiente de concentração. O sinal negativo indica que o fluxo ocorre do sentido da maior concentração para a menor concentração.

$$J = -D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (4)$$

No caso do fluxo não estacionário, ou seja, aquele em que a concentração varia com o tempo, aplica-se a segunda Lei de Fick (Equação 5), também conhecida como lei da difusão em regime não estacionário.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \right) \quad (5)$$

O valor do coeficiente de difusão de cloretos no betão (D), pode ser determinado através de dois processos distintos. O primeiro usa o estado de difusão estacionário, que não tem influência da fixação de cloretos, o segundo processa-se usando ensaios em regime não estacionário, onde a fixação de cloretos influencia no coeficiente de difusão (Medeiros, 2008).

Focando-nos, no segundo caso, utilizado para a determinação do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) dos iões cloreto nas amostras de betão em estudo, o provete é ensaiado segundo uma imersão numa solução contendo NaCl, onde apenas uma ou duas faces do mesmo fica sujeita à penetração unidirecional dos iões cloreto. É importante garantir que o provete imerso, na data inicial do ensaio, se encontre saturado, de forma a garantir que a penetração é feita apenas pela difusão e não por outro mecanismo de transporte. Através do traçado do perfil de cloretos, representativo da variação do teor de cloretos às várias profundidades (C_x), com a profundidade x , a relação entre o teor duma espécie não reativa num meio semi-infinito obtém-se com base na seguinte solução da 2ª lei de Fick (Equação 6):

$$C_x = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf} \frac{1/2x}{\sqrt{D_{ap}Dt}} \quad (6)$$

Sendo:

C_x – teor de cloretos medido à profundidade x e para um tempo de imersão t ;

C_s – teor de cloretos à superfície do betão após um tempo de imersão t ;

C_0 – teor inicial de cloretos no betão;

x – profundidade no betão;

D_{ap} – coeficiente de difusão aparente;

erf – função de erro.

O recurso aos resultados dos ensaios de difusão, para avaliar o desempenho do betão, segundo Andrade *et al.* (2000), é questionável, uma vez que não se conhece até que ponto estes ensaios reproduzem as condições reais. Assim, os mesmos autores sugerem que os resultados da difusão e da migração, que será apresentada seguidamente, apenas tenham uma função comparativa, fornecendo indicações relevantes nos estudos acerca do comportamento de diferentes composições.

2.3.4. Migração

A migração consiste no transporte de iões num eletrólito devido à ação de um campo eléctrico externo. A aplicação desta ação provoca a aceleração do processo de difusão dos iões, originando um fluxo de corrente, que promove o movimento dos iões no sentido oposto à carga dos eléctrodos (Camões, 2002).

A fim de avaliar a resistência à penetração dos cloretos no betão, nos ensaios acelerados, é normalmente aplicado o mecanismo de migração (Tong e Gjörv, 2001). Segundo Troian (2010), o ensaio acelerado “ASTM C1202–07 – *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration*”, também normalizado como AASTHO T277 – *The Rapid Chloride Penetration Test, RCPT*, é o mais citado, apesar de ser bastante criticado, principalmente devido à elevada diferença de potencial (DDP) utilizada. Neste ensaio as amostras, colocadas entre meia-células, ficam com uma das suas faces em contacto com solução de NaCl e a outra com solução de NaOH, Figura 9. Depois, são submetidas a uma diferença de potencial de 60V, durante um período de 6 horas, no qual é realizado uma monitorização da corrente passante, em intervalos de 30 min.

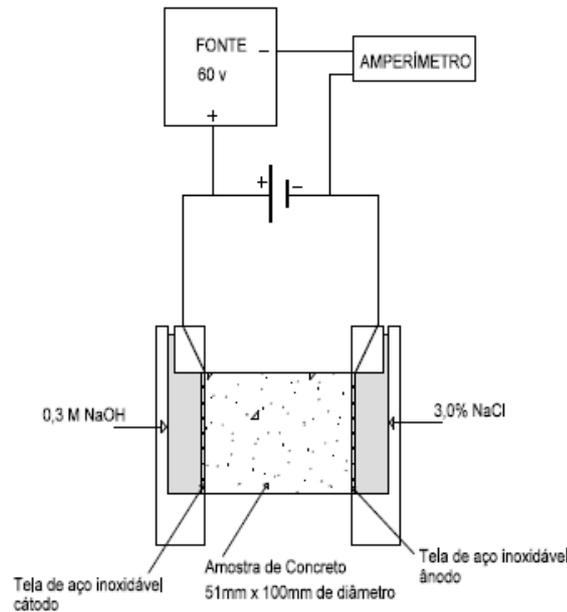


Figura 9: AASHTO T277 (ASTM C1202) - Esquema do teste de migração de cloretos (Troian, 2010).

Segundo Andrade (1993), o ensaio de migração de íons de acordo com a ASTM 1202 apresenta os seguintes erros:

- A variável medida é a corrente total e não a parte que corresponde especificamente ao fluxo de cloretos;
- A integração da corrente ao longo do tempo não distingue, no início do ensaio, o que se refere ao fluxo de cloretos e o que se refere à reação de fixação dos mesmos;
- A elevada diferença de potencial (60V) induz ao aquecimento que acaba mudando a velocidade do fluxo dos íons.

Na escolha da melhor forma de condução do ensaio devem ser considerados aspetos como o tempo de ensaio, simplicidade de execução, custo e menor dispersão dos resultados (Medeiros, 2008). Pensando desta forma, Tang e Nilsson (1992) estabeleceram um modelo matemático para determinar o coeficiente de difusão sob a ação de uma diferença de potencial elétrico e propuseram um novo e rápido método, o *Rapid Chloride Migration test*, desenvolvido na *Chalmers Tekniska Högskola (CTH)*, para determinar o coeficiente de difusão de cloretos no betão.

O teste, usando provetes de 100mm de diâmetro e 50mm de espessura, começa com a saturação em vácuo, numa solução de Ca(OH)_2 onde posteriormente é inserido num esquema de migração, utilizando uma solução catódica (10% NaCl) e uma anódica (NaOH 0,3N) em que os iões cloro, através de uma tensão de 30V, penetram o provete no sentido do ânodo. A duração do teste pode ir de 6 a 96 horas consoante a qualidade do betão.

Considerando a penetração dos iões de cloro sob potenciais químicos e elétricos como unidirecional e assumindo que o fluxo de iões que percorre o material é resultado da soma dos dois processos, é possível recorrer à Lei de Fick modificada para caracterizar o fenómeno, Equação 7:

$$J = -D_{ns} \left(\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{ZF\Delta E}{RTL} c \right) \quad (7)$$

Onde os parâmetros intervenientes assumem o seguinte significado:

J - fluxo de massa de espécies difundidas;

D_{ns} - coeficiente de difusão por migração em regime não estacionário;

$\frac{\partial c}{\partial x}$ - gradiente de concentração para o interior do betão, em que c representa a concentração e x a distância da superfície;

Z - carga do ião cloreto;

F - constante de Faraday;

ΔE - diferença de potencial instalada;

R - constante dos gases perfeitos (8,314 J/ (mole.K));

T - temperatura absoluta;

L - espessura do provete de betão;

c - concentração de cloretos na solução.

A partir da equação anterior, a expressão seguinte (Equação 8), permite de uma forma prática, determinar o coeficiente de difusão por migração de cloretos em regime não estacionário, D_{ns} , e avaliar a resistência dos betões quando atacados por este mecanismo. Seguidamente é apresentado o significado dos parâmetros intervenientes nas equações.

$$D_{ns} = \frac{RTL}{ZF\Delta E} \left(\frac{xd - \alpha\sqrt{xd}}{t} \right) \quad (8)$$

Com α descrito na Equação 9:

$$\alpha = \sqrt{\frac{RTL}{ZF\Delta E} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2cd}{c0} \right)} \quad (9)$$

Onde:

R - constante dos gases perfeitos (8,314 J/ (mole.K));

T - temperatura absoluta da solução, K;

L - espessura do provete, m;

Z - valor absoluto do íon de valência; para íões de cloro, $Z = 1,0$;

F - constante de Faraday (9,648 x 10⁴ J/ (mole.V));

ΔE - valor absoluto da diferença de potencial, V;

xd - profundidade de penetração, m;

t - duração do ensaio, s;

erf^{-1} - inverso da função de erro;

cd - concentração de cloro para a qual se verifica alteração colorimétrica do nitrato de prata, $cd \approx 0,07$ N;

$c0$ - concentração de cloro na célula a montante, N.

O esquema desenvolvido para a determinação do coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário (Figura 10), com base no método CTH, tem sido adotado em alguns documentos ao nível Europeu como, por exemplo, NT BUILD 492 (1999) e LNEC E 463 (2004).

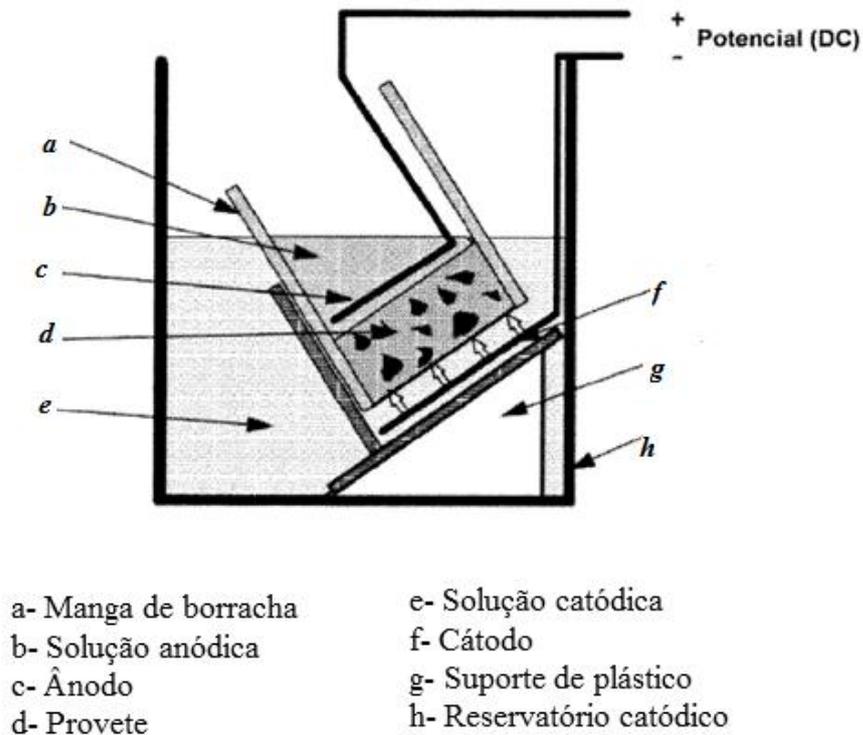


Figura 10: Esquema do ensaio de migração de cloretos em regime não estacionário (LNEC E463, 2004).

Gjørv (2001), propõe que o betão seja agrupado em cinco classes de resistência à penetração de cloretos obtidas com base em resultados de ensaios de migração realizados de acordo com o método, CTH, e que se apresentam na Tabela 3.

Tabela 3: Classes de resistência do betão à penetração de cloretos (Gjørv, 2001).

Coeficiente de Difusão em Estado não Estacionário, D_{ns}	Classe de Resistência à Penetração de Cloretos
$D_{ns} \geq 15 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Reduzida
$10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} < D_{ns} < 15 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Moderada
$5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} < D_{ns} \leq 15 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Elevada
$2,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} < D_{ns} \leq 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Muito Elevada
$D_{ns} \leq 2,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Ultra Elevada

2.4. Penetração de Cloretos no Betão

Pigeon (1996) aponta a penetração de cloretos como a principal causa da deterioração das estruturas de betão construídas em variados locais de todo o mundo. De acordo com Cascudo (1997), na grande maioria dos casos, os mecanismos de transporte dos cloretos presentes no betão são a absorção capilar e a difusão iónica. A absorção dá-se numa camada superficial do betão, geralmente onde ocorre molhagem e secagem do recobrimento. Por outro lado, no interior do betão, onde a presença do eletrólito é constante, tem-se basicamente a difusão.

Os iões cloreto podem ser encontrados no betão, segundo Tuutti (1982), sob três formas distintas: cloretos livres (na forma de iões na água dos poros), cloretos fixos (quimicamente ligados ao aluminato tricálcico (C_3A), formando cloroaluminato de cálcio, sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$)), ou fisicamente adsorvidos nas paredes dos poros (através do C-S-H).

Desta forma, são os iões livres que poderão intervir no processo de corrosão das armaduras, que como se pode observar na Figura 11, de uma forma resumida, acontece que as zonas de rotura da película atuam como ânodos e as zonas adjacentes a esta rotura atuam como cátodos. Dada a grande desproporção entre as áreas anódicas e catódicas, o ataque processa-se em profundidade. De maneira mais detalhada, pode-se dizer que a propagação da corrosão por iões cloreto envolve a dissolução do metal pela região anódica no fundo do pite e o balanceamento pela região catódica na superfície adjacente.

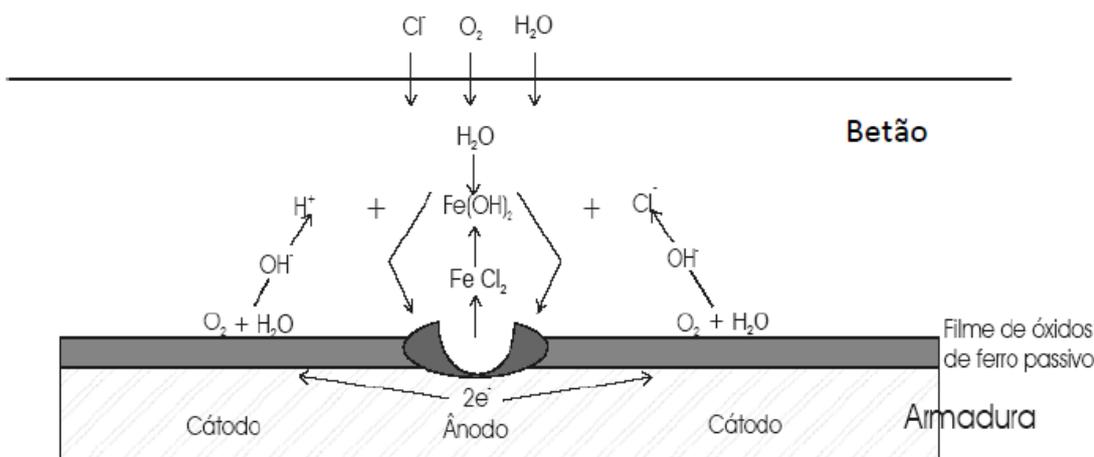


Figura 11: Formação do pite de corrosão pela ação dos cloretos

(Meira, 2004).

Para manter a neutralidade dentro do pite, ocasionada pelo aumento dos cátions metálicos, ocorre a migração de ânions (neste caso o Cl^-) para dentro do pite, formando o cloreto metálico (FeCl_2). Este cloreto é hidrolisado, formando hidróxido metálico (FeOH) e ácido livre responsável pela diminuição do pH no interior do pite (Silva, 2006).

Apesar de serem os cloretos livres solúveis em água os únicos que poderão provocar a corrosão, é conveniente determinar o teor de cloretos totais, uma vez que parte dos cloretos combinados podem ficar disponíveis, tornando-se livres, devido, por exemplo, à carbonatação ou elevação da temperatura (Andrade, 1992). Segundo Helene (1993), a determinação do teor de cloretos totais proporciona a avaliação do grau de contaminação do betão de forma comparativa, uma vez que praticamente todas as normas estabelecem o limite de cloretos em termos de cloretos totais.

O conhecimento do teor de íões cloreto suficientes para romper a camada de óxidos passivante e iniciar o processo de corrosão das armaduras, tem uma importância significativa, quer para a execução de obras novas, quer para a reparação e manutenção de obras existentes. Este limite não está associado a um valor fixo, embora existam algumas normas que recomendam valores orientativos. Esta dificuldade de estabelecer um limite surge devido às numerosas variáveis intervenientes, nomeadamente tipos de cimento, proporção de cimento, relação água cimento, conteúdo de humidade e outros (Andrade, 1992; Monteiro, 2010; Liu *et al.*, 2014).

Segundo o CEB (1992), se o betão não estiver carbonatado, um teor de cloretos igual a 0,4% em relação à massa de cimento pode ser considerado como um limite adequado para a concentração crítica de cloretos (Figura 12). Helene (1993) concorda com este valor, mas acrescenta que quantidades inferiores a esse limite podem não ser inofensivas, assim como quantidades superiores não têm que, necessariamente, provocar a corrosão. O mesmo autor sugere que não se tomem os teores de cloretos como um limite matemático, mas como um indicativo do grau de contaminação da estrutura pelos cloretos.

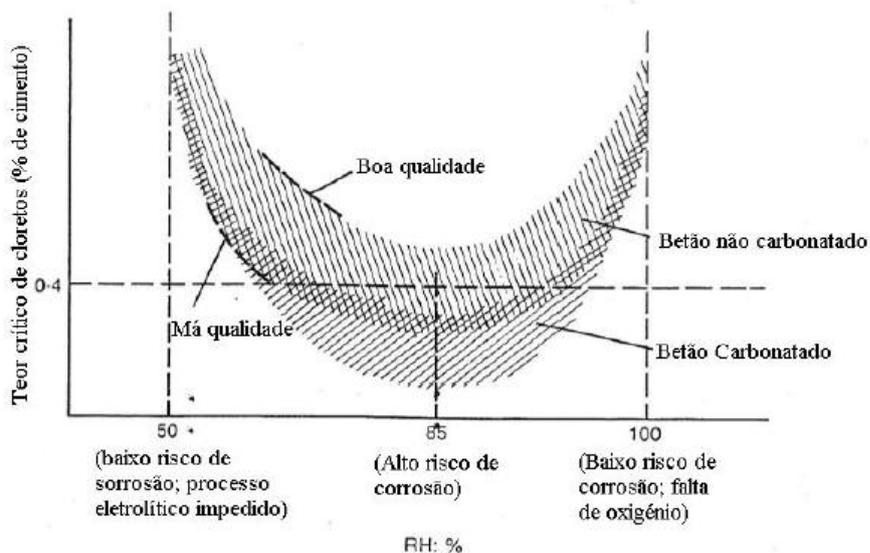


Figura 12: Variação do teor crítico de cloretos em função das características do betão (CEB, 1992).

Dada a importância e necessidade de avaliar a presença de íões cloreto no betão, existem diferentes métodos de análise, quantitativos e qualitativos (França, 2011). A titulação, ou análise volumétrica, refere-se à análise quantitativa executada através da determinação do volume de uma solução, cuja concentração é conhecida, requerida para reagir quantitativamente com a solução da substância a ser determinada. O Método de Análise Volhard, para extrair e quantificar o conteúdo total de cloretos na amostra, é um dos exemplos, bem como o Método de Mohr, que difere quanto ao reagente empregue.

Já na aplicação dos métodos qualitativos, que servem para a determinação de cloretos em betões e argamassas, baseados na aplicação de indicadores químicos, que em presença de cloretos, apresentam mudança da sua coloração, Mario Collepari (1970), desenvolveu o método de aspersão de nitrato de prata para a verificação de cloretos em amostras de betão e argamassa (França, 2011).

Uma vez aspergida no betão contaminado por cloretos, a solução de nitrato de prata reage com eles, formando um precipitado branco e floculento de cloreto de prata (AgCl) (França, 2011). A NT BUILD 492 (2000), recomenda que na realização do ensaio com este método colorimétrico, deve-se tomar sete medidas, desconsiderando aquelas que se situem a profundidades menores que 10 mm das extremidades.

2.4.1. Fatores que Influenciam a Penetração de Cloretos no Betão

São vários os fatores que exercem influência sobre a penetração de íons cloreto no betão, podendo citar-se, por exemplo, as condições de cura, a presença de adições, a presença de fissuras, a relação a/l , o tempo de cura, o tipo de cimento, a carbonatação, a concentração superficial de cloretos, as condições de exposição, a influência do tipo de sal, a temperatura e humidade relativa (HR) (Malheiro, 2013). Alguns desses fatores são comentados em seguida, separando aqueles relativos ao material daqueles relativos ao ambiente.

2.4.1.1. Fatores Relativos ao Material

No que se refere às características da matriz de betão, as principais variáveis, que interferem no transporte de cloretos são: tipo de cimento, relação água/ligante e consumo de cimento, condições de cura e presença de fissuras.

Com relação à influência do tipo de cimento sobre o transporte de cloretos, pode-se dizer que um dos principais aspetos é a fixação de cloretos na matriz cimentícia. Tal fixação (combinação) de cloretos está relacionada, principalmente, com a quantidade de C_3A existente no cimento, uma vez que, esse composto possui importante papel favorecedor na fixação dos íons cloreto. Meira (2004) destaca o estudo levado a cabo por Rasheeduzzafar *et al.* (1990) que estudaram vários teores de C_3A chegando à conclusão que cimentos com maiores teores de C_3A podem ter um desempenho muito superior aqueles com baixos teores de C_3A , como pode ser verificado na Tabela 4.

Tabela 4: Acréscimo de tempo para iniciar a corrosão em função do teor de C_3A
(Rasheeduzzafar *et al.*, 1990 *apud* Meira, 2004).

Teor de C_3A (%)	Cloretos Livres (%)	Acréscimo de tempo para iniciar a corrosão
2	86	Referência
9	58	1,75 vezes
11	51	1,93 vezes
14	36	2,45 vezes

Oh e Jang (2007) estudaram a difusividade de cloretos em dois tipos de cimento e chegaram à mesma conclusão. Os cimentos estudados foram o cimento Portland comum (não há imposição sobre o limite do C_3A) e o cimento Portland resistente aos sulfatos (limite máximo de 5% de C_3A). Foram moldados provetes com relação a/l de 0,38 que estiveram imersos por 15 semanas em solução com 3,5% de NaCl. Os resultados mostram que o coeficiente de difusão das amostras moldadas com cimento comum, com maior teor de C_3A , são inferiores aos obtidos para as amostras moldadas com o cimento resistente a sulfatos, contendo menor teor de C_3A .

A relação água/ligante tem uma forte influência sobre a porosidade do betão e, nesse sentido, pode gerar um betão mais ou menos denso, facilitando ou dificultando o transporte de cloretos (Meira, 2004). Page *et al.* (1981) comprovaram, em ambiente de laboratório, que os valores dos coeficientes de difusão são bastante elevados quando se possui uma alta relação a/l em pastas de cimento empregando cimento Portland comum (Tabela 5).

Tabela 5: Coeficiente de difusão em função da relação a/l e da temperatura

(Page *et al.*, 1981).

Temperatura °C	Relação a/l		
	0,4	0,5	0,6
	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)		
7	11,03	20,7	51,9
14,5	12,7	23,6	84,6
25	26	44,7	123,5
35	44,7	94,8	165,2
44	84	183,6	318,2

No que respeita ao consumo de cimento, Meira (2004) na sua pesquisa, destaca apenas que o seu efeito está relacionado a maior contribuição de clínquer e, conseqüentemente, maior capacidade volumétrica de fixar cloretos. Do ponto de vista da relação entre cloretos combinados e o percentual em relação à massa de cimento, em princípio, não há mudanças. No entanto, quando os consumos de cimento sobem, a taxa de transporte de cloretos diminui, em função da maior capacidade de fixar cloretos por m^3 de betão.

O tempo de cura do betão influencia na penetração de cloretos na medida em que durante este período várias reações químicas, relativas à sua hidratação, completam-se e, conforme já foi referido, determinam toda a rede porosa da estrutura (Mehta e Monteiro, 2008). Com o aumento do tempo de cura a porosidade vai ficando mais refinada, os poros vão diminuindo e essa diminuição dificulta a penetração de cloretos a partir do seu mecanismo mais importante, a difusão. Assim é possível concluir que o transporte de cloretos varia no sentido inverso ao tempo de cura (Neville, 1997; Mehta e Monteiro, 2008).

Por fim, na fissuração e ao contrário do tempo de cura, a penetração de cloretos é diretamente proporcional a esta. Segundo Bakker (1988), as fissuras transversais, inerentes ao betão armado, constituem um caminho rápido de penetração dos agentes agressivos na direção das armaduras.

2.4.1.2. Fatores Relativos ao Ambiente

No que se refere à interação do betão com o ambiente, comentam-se, a seguir, os efeitos da temperatura e da humidade relativa na penetração dos iões cloreto.

Na grande maioria dos processos de natureza química, a temperatura age elevando a cinética das reações (Andrade, 2001). Este facto, segundo Neville (1997), pode explicar a maior quantidade de estruturas deterioradas em regiões quentes em detrimento daquelas localizadas em regiões mais frias.

Page *et al.* (1981), estudando pastas de cimento a diversas temperaturas, verificou aumentos significativos no coeficiente de difusão para uma variação de temperatura de 7 a 44 °C, como é possível verificar na Tabela 5.

A humidade relativa do ambiente tem um papel fundamental na penetração dos iões cloreto no betão, uma vez que a humidade dos poros do betão tende a equilibrar com a do meio ambiente e os agentes agressores, neste caso os iões cloro, são influenciados pela humidade interna do material. Nielsen e Geiker (2003) avaliaram o coeficiente de difusão em argamassas, em meios não saturados, e observaram um aumento do coeficiente de difusão de

aproximadamente quatro vezes quando houve uma variação na humidade relativa de 65% para uma condição saturada (Tabela 6).

Tabela 6: Variação do coeficiente de difusão de cloretos em materiais cimentícios em função da variação da humidade relativa e da exposição ao NaCl (Nielsen e Geiker, 2003).

Condição	Exposição	$D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}) \times 10^{12}$
65% HR	26,4% NaCl por 2h	2,7
85% HR	26,4% NaCl por 2h	3,8
Saturação a vácuo	Imersão em 3% de NaCl	12,9

2.4.2. Penetração de Iões Cloreto em Betões com Cinzas Volantes

O uso de algumas adições minerais no betão tem sido visto por muitos pesquisadores como uma forma de aumentar a resistência à penetração de cloretos no betão. Segundo Alonso *et al.* (1994), a causa principal da melhoria da resistência do betão à ação dos iões de cloro, no caso em estudo, prende-se com o aumento da quantidade de aluminatos proporcionada pela substituição de cimento por cinzas volantes. Os aluminatos reagem quimicamente com os cloretos e provocam a diminuição da quantidade de cloretos livres na fase aquosa.

Page *et al.* (1981), avaliaram o coeficiente de difusão de cloretos em pastas com uma razão a/l de 0,5, e trataram o tema de modo abrangente, envolvendo para além das CV, outras adições. Para tal, prepararam pastas com cimento portland comum, cimento resistente a sulfatos (baixo teor de C_3A), cimento com adição de 65% de escória de alto-forno e cimento com 30% de adição de CV. Os autores verificaram que a presença de CV, apesar de não ser tão eficiente quanto a adição de escórias de alto-forno, indica uma redução do coeficiente de difusão de cloretos (Tabela 7).

Tabela 7: Coeficiente de difusão de cloretos a 25 °C em pastas de cimento com relação a/1 0,5 (Page *et al.*, 1981).

Tipo de Cimento	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)
Cimento Portland	44,7
Cimento com 30% de CV	14,7
Cimento com 65% de Escória	4,1
Cimento resistente a Sulfatos	100,0

Jung *et al.* (2007), estudaram o coeficiente de difusão de cloretos, realizando um teste de imersão numa solução de 5% NaCl, em misturas de betão com substituição de cimento, em massa, por 0% e 20% de CV concluindo que misturar CV ao betão é extremamente eficaz para a prevenção da penetração de iões cloreto. Segundo os autores, o uso desta adição aumenta a concentração superficial de cloretos e diminui a quantidade de iões que penetra para o interior do betão.

A eficiência das CV no combate à penetração de iões cloretos também é verificada num estudo desenvolvido por Chaleea *et al.* (2010) em ambiente natural, no Golfo da Tailândia, com resultados finais obtidos após 7 anos de investigação. Os pesquisadores utilizaram provetes cúbicos com 200mm de aresta, moldados com substituição, em massa, de cimento por CV nas seguintes percentagens: 0%, 15%, 25%, 35% e 50%. Os provetes foram expostos em zona de maré, conforme ilustra a Figura 13.



Figura 13: Amostras de betão em uma zona de maré, no Golfo da Tailândia, Chonburi Província (Chaleea *et al.*, 2010).

Os resultados mostraram que o aumento da substituição de cimento por CV no betão reduziu claramente a penetração de cloretos, Figura 14, o coeficiente de penetração de cloretos e a corrosão do aço no betão. Curiosamente, betões com substituição de CV de 25-50% e relação a/l 0,65, com recobrimento de 50mm, após os 7 anos de exposição não apresentavam corrosão das barras de aço.

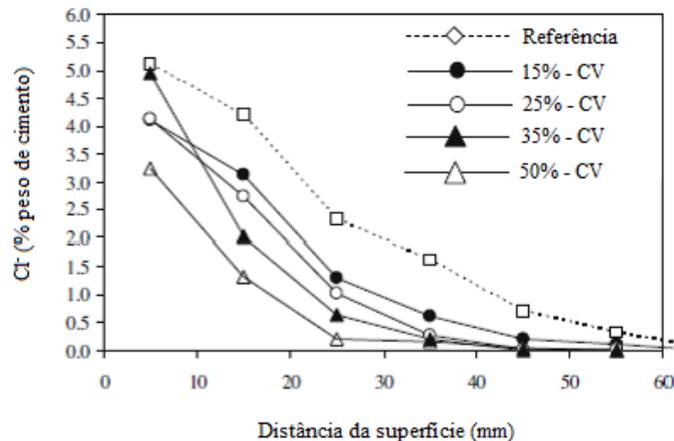


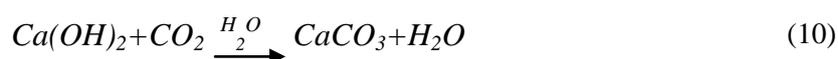
Figura 14: Perfis de penetração de cloretos em betões com CV, a/l 0,45; 7 anos de exposição em ambiente marinho (Chaleea *et al.*, 2010).

2.5. Carbonatação no Betão

A carbonatação, apesar de agir de forma mais lenta, também representa uma deterioração perigosa para as estruturas de betão. Este processo assenta no mecanismo de penetração de CO_2 que juntamente com a reação dos compostos alcalinos, reduz a alta alcalinidade do betão, obtida durante as reações de hidratação do cimento. Reduzido o pH da estrutura, a estabilidade química da película passiva da armadura é alterada dando início ao processo de corrosão generalizada sobre o metal (Vaghetti, 2005).

Conhecida por ser um fenómeno físico-químico complexo, a carbonatação decorre da reação entre os constituintes ácidos do meio, com o líquido intersticial existente nos poros do betão. A solução intersticial encontra-se saturada por hidróxidos de cálcio provenientes da hidratação do cimento e dos outros compostos hidratados do cimento em equilíbrio na solução que serão lentamente substituídos pelos carbonatos por reações com o dióxido de carbono (CO_2) e com os principais ácidos, onde se destacam o dióxido de enxofre (SO_2) e o gás sulfídrico (H_2S) (Simas, 2007).

No caso específico do CO_2 , este penetra para o interior do betão e vai reagir com os hidróxidos de sódio e potássio presentes na zona intersticial, fazendo diminuir a sua concentração e simultaneamente aumentar a solubilidade dos hidróxidos de cálcio (Monteiro, 2010). São estes últimos que acabam, gradualmente, por reagir com o CO_2 , como se pode ver na Equação 10 que traduz a reação simplificada do processo de carbonatação envolvendo a reação do gás carbónico com o hidróxido de cálcio na presença de água e tem como produto final a formação do carbonato de cálcio.



Além do carbonato de cálcio formado pela reação acima apresentada, Neville (1997) menciona que a carbonatação também pode ocorrer com o C-S-H, numa reação secundária com a sílica das pozolanas, formando o gel de sílica, que, devido ao tamanho dos grandes poros ($>100\text{nm}$), facilita as reações subsequentes da carbonatação.

O mecanismo de penetração do CO_2 no betão ocorre por difusão, mediante um gradiente de concentração desse gás no ambiente externo e no interior dos poros do material. De fora para dentro, o processo de carbonatação cria uma zona carbonatada, chamada frente de carbonatação, que se dá após o processo de difusão do CO_2 , para o interior do betão e respetivo processo de difusão de NaOH , KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para a frente de carbonatação como é representado na Figura 15 (Costa, 1999). As reações que provocam o avanço da frente de carbonatação são acompanhadas de uma queda do pH, de valores aproximadamente de 13, até valores que poderão ser inferiores a 9 (Costa, 1999).

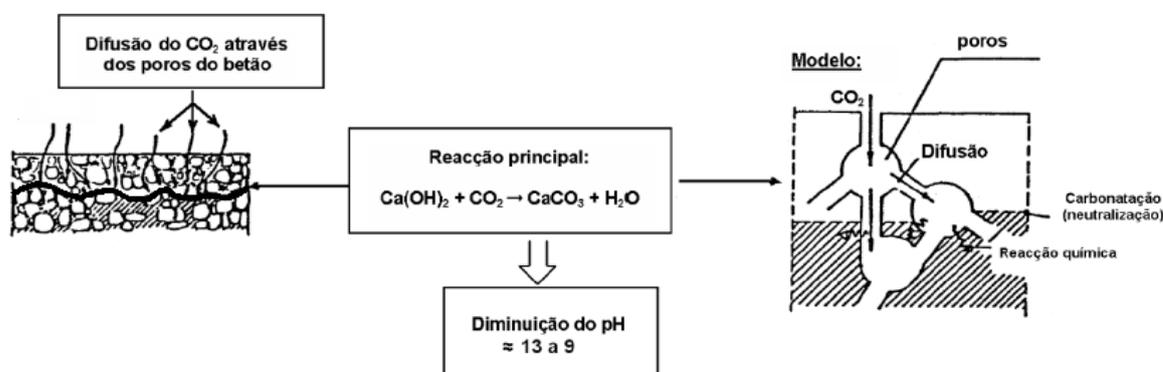


Figura 15: Avanço do processo de carbonatação (Costa, 1999).

A fim de perceber a relação da concentração de Ca(OH)_2 e CaCO_3 com os valores de pH, a Figura 16, define três zonas: a zona carbonatada onde o Ca(OH)_2 foi convertido em CaCO_3 , a zona não carbonatada onde o CO_2 ainda não penetrou e uma zona intermédia onde se desenvolve a reação de carbonatação.

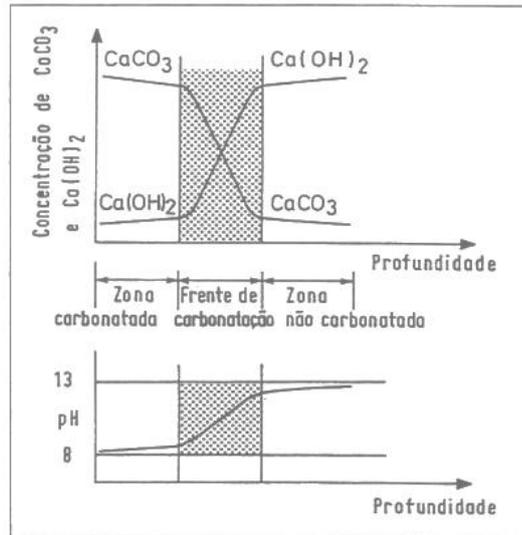


Figura 16: Zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade (Costa, 1999).

No caso específico do CO_2 , a sua penetração no betão, em geral, ocorre lentamente, não só devido às baixas concentrações atmosféricas, mas também devido à crescente hidratação da pasta de cimento, que aumenta por sua vez a compacidade do betão e a colmatação dos poros superficiais do material, em decorrência da formação dos carbonatos (CaCO_3), oriundos das reações de carbonatação (Helene, 1986).

Ao mesmo tempo em que a mudança na microestrutura física do betão (redução da porosidade capilar), devido ao efeito físico-químico da carbonatação, configura-se num fator benéfico do ponto de vista da permeabilidade e resistividade do sistema, ela pode gerar tensões internas no betão, decorrentes da falta de espaço físico para a acomodação dos produtos da carbonatação nos poros, podendo posteriormente causar fissuras e, conseqüentemente, facilitar a entrada de outros agentes agressores externos (Montemor *et al.*, 2002). Cabe ainda lembrar que a carbonatação pode influenciar na libertação de cloretos fixados na pasta de cimento, aumentando a probabilidade de iniciação do processo corrosivo (Andrade, 2001).

Sendo a carbonatação um fenômeno natural e lento, nos estudos experimentais de curta duração, como é o caso do presente trabalho, é necessário proceder ao rápido envelhecimento das amostras do betão, e para isso, utilizam-se as câmaras de carbonatação, com teores de CO₂ bem acima dos valores reais encontrados na atmosfera, com controlo também de temperatura e do teor de humidade relativa.

Segundo Alonso (1986), as maiores concentrações de CO₂ nos processos acelerados implicam a carbonatação das fases sólidas, resultando produtos diferentes dos formados nos processos naturais. A preocupação no meio técnico-científico quanto aos ensaios acelerados de carbonatação levaram a que alguns investigadores desenvolvessem estudos para encontrar um gradiente de aproximação entre os ensaios naturais e os acelerados. No estudo de Vagheti (2005), este destaca o trabalho de Ho e Lewis (1987) que verificaram que uma semana de carbonatação acelerada (4% de CO₂) equivale a aproximadamente 12 meses de exposição normal e, ainda, destaca o trabalho de Dhir *et al.* (1989) que encontraram uma aproximação semelhante, sendo que uma semana de carbonatação acelerada (4% de CO₂) corresponde a 15 meses em processo natural.

Apesar das diferenças avaliadas na comparação de ambos os ensaios, nomeadamente na microestrutura das amostras de betão, causadas pelo maior teor de CO₂ nos ensaios acelerados (Vagheti, 2005), estes são necessários do ponto de vista do método científico uma vez que existe a necessidade de se realizar ensaios num curto espaço de tempo e, em consequência, em condições aceleradas, que permitam prever a profundidade da frente carbonatada.

A generalidade dos modelos de previsão da carbonatação assume uma variação da profundidade de carbonatação (x) proporcional à raiz quadrada do tempo de exposição. Nestes modelos, a profundidade de carbonatação é encontrada pelo produto de um coeficiente de carbonatação pela raiz quadrada do tempo ($x=K\sqrt{t}$) (Simas, 2007).

Para a determinação da frente de carbonatação, o método mais utilizado é a aspersão de uma solução de 1 % de fenolftaleína em álcool etílico a 70%. A aspersão deste indicador apenas revela a separação de duas zonas de pH distinto, uma zona de coloração lilás com pH > 9 e portanto dita não carbonatada, e uma zona sem alteração de cor, a chamada frente carbonatada (RILEM CPC-18).

2.5.1. Fatores que Influenciam a Carbonatação

Tal como foi feito para os cloretos, conhecer os fatores que influenciam o processo de carbonatação é de grande importância para que se possa tentar controlar o fenómeno de acordo com os materiais escolhidos e com as condições de exposição a que as estruturas serão, provavelmente, submetidas. Alguns desses fatores são comentados em seguida, separando, mais uma vez, aqueles relativos ao material daqueles relativos ao ambiente.

2.5.1.1. Fatores Relativos ao Material

As características do betão apresentam uma forte influência na carbonatação (Monteiro, 2010). Dentro de todos os parâmetros de qualidade do betão, o que apresenta maior influência na evolução da frente carbonatada é a permeabilidade, que, para uma determinada exposição ambiental, é sobretudo condicionada pela estrutura de poros e fendas (Coutinho, 1998).

A razão água/ligante, num determinado elemento de betão armado, vai ter uma ação determinante na estrutura porosa do betão, pelo que exerce uma influência significativa na penetração do CO_2 . Quanto maior for essa relação, maior será a permeabilidade e porosidade do betão e, conseqüentemente, maior será a difusão de CO_2 (Monteiro, 2010). A Figura 17 ilustra a profundidade de carbonatação, após 6 anos de exposição ao ar, em função da razão a/c e do tempo de cura. A partir da figura, verifica-se também que uma cura insuficiente bloqueia e perturba determinadas reações de hidratação resultando num betão poroso e muito mais vulnerável ao processo, permitindo o fácil acesso das substâncias agressivas às armaduras.

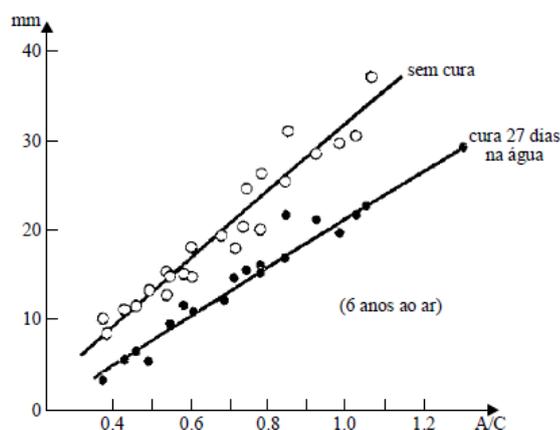


Figura 17: Profundidade de carbonatação em função de a/c (Salta, 1996).

A fissuração é outro dos fatores que vai influenciar a velocidade de carbonatação dos elementos de betão armado. Este processo ocorre devido a um conjunto de reações que se dão a partir da superfície para o interior do betão. Como tal, a área de exposição que o CO₂ tem acesso é um fator a ter em conta (Monteiro, 2010). Na presença de fissuras superficiais, o CO₂ consegue penetrar mais rápido e mais profundo no betão, além da superfície de contacto ser maior.

2.5.1.2. Fatores Relativos ao Ambiente

Dependendo do microclima da região onde se encontra a estrutura de betão, o avanço da carbonatação pode ser maior ou menor, sobretudo pela influência da concentração de CO₂ na atmosfera, da temperatura e da humidade relativa do ar (Vagheti, 2005).

Com relação à concentração de CO₂ na atmosfera, sabe-se que o processo natural de carbonatação é lento devido às baixas concentrações deste gás na atmosfera (Neville, 1997):

- 0,03% em volume para zonas rurais;
- 0,10% em volume para ambientes urbanos;
- 0,30% em volume para uma zona de densidade ocupacional elevada.

No entanto, sabe-se também que um aumento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera conduzirá a um aumento da velocidade de carbonatação. Face ao aumento da produção de gases pelos países em vias de desenvolvimento, nomeadamente o aumento da concentração de dióxido de carbono, um acréscimo da pressão parcial deste último, de 0,03 para 0,06, aumenta em 5 vezes a taxa de carbonatação (Fukushima, 1988).

Para além de Fukushima (1988), Ceukelaire e Nieuwenburg (1993) levaram a cabo uma investigação onde avaliaram a influência da humidade relativa e da concentração de CO₂ na profundidade de carbonatação do betão. Os autores também verificaram que a profundidade de carbonatação é mais acentuada para valores mais elevados de CO₂ (Figura 18).

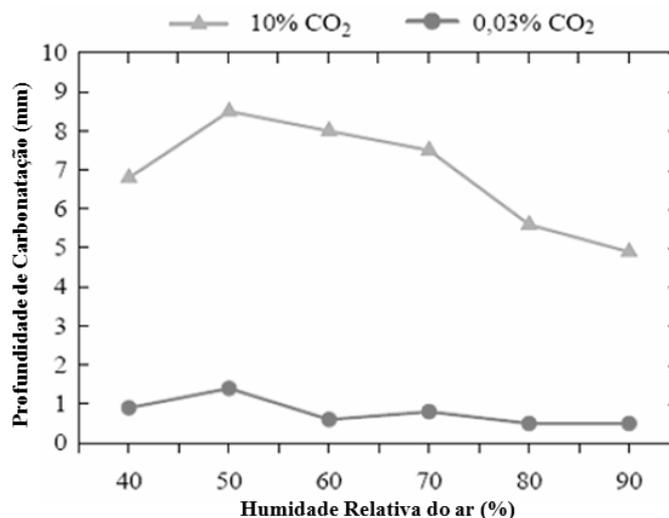


Figura 18: Profundidade de carbonatação em relação à humidade relativa e o teor de CO₂ (Ceukelaire e Nieuwenburg, 1993).

De acordo com Simas (2007), a temperatura faz aumentar a difusão e a velocidade de carbonatação, desde que todos os outros permaneçam constantes. O mesmo explica-se uma vez que a temperatura influencia na taxa de reações químicas que, de acordo com a teoria de Arrhenius, aumenta com o incremento da temperatura (Malheiro, 2013).

A humidade relativa é dos fatores com maior importância para o avanço da frente de carbonatação do betão, uma vez que a água assume um papel preponderante neste processo. Se por um lado bloqueia os poros dificultando o processo de difusão do gás, por outro, possibilita um meio para a reação entre o CO₂ e o Ca(OH)₂ (Monteiro, 2010).

Na ausência do fator humidade, o CO₂ penetra nos poros do betão mais facilmente, mas a carbonatação não se desenvolve por falta de água. Numa situação em que os poros estão saturados, correspondendo a 100% de humidade, o CO₂ penetra, mas a sua difusibilidade é relativamente baixa (10⁴ vezes mais baixa do que no ar) o que compromete a carbonatação. Por fim, num cenário onde os poros estão parcialmente preenchidos por água, situação mais habitual nos betões de recobrimento, a frente de carbonatação avança até onde os poros manterem essa condição favorável (Simas, 2007). Os três casos descritos com relação à humidade da rede porosa do material são seguidamente ilustrados na Figura 19.

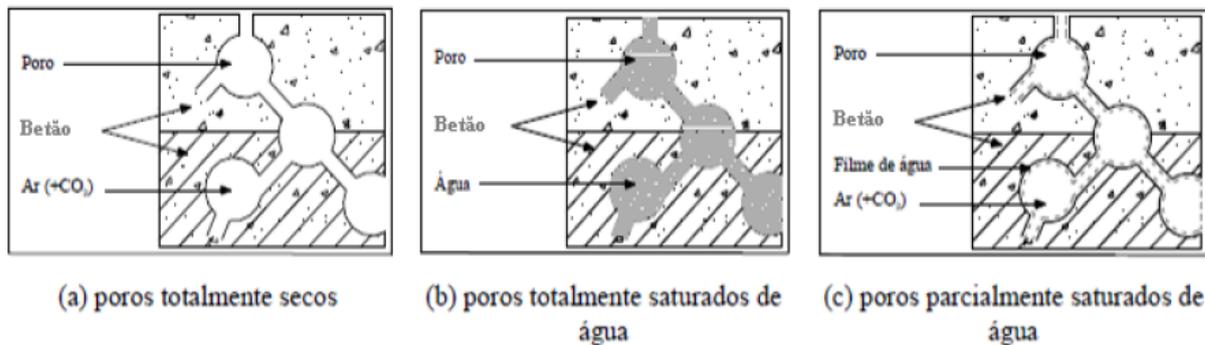


Figura 19: Representação esquemática da difusão do CO₂ (Bakker, 1988).

Parrot (1987), ao estudar os poros parcialmente preenchidos por água, constatou que a taxa de carbonatação máxima é verificada em humidades medianas, ou seja, em torno de 60%, Figura 20.

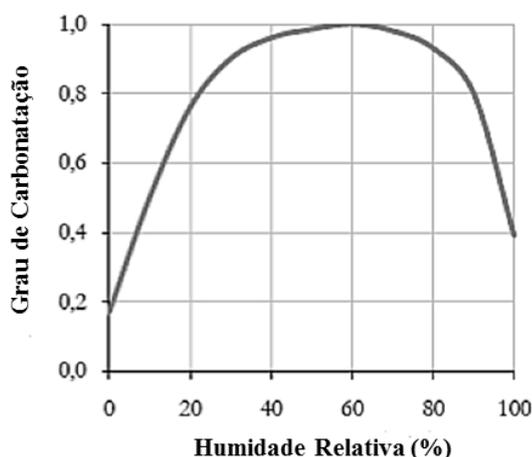


Figura 20: Influência da humidade sobre o grau de carbonatação (Parrott, 1987).

Roy *et al.* (1999) submeteram amostras de betão à carbonatação acelerada com 5 diferentes humidades relativas (52, 64, 75, 84 e 92%) e verificaram que, quando a humidade aumenta de 52 para 75%, há um incremento significativo na profundidade de carbonatação. Para estes autores, 65% é também o teor de humidade ótimo para o desenvolvimento da frente carbonatada.

Em situações onde se pretende avaliar a profundidade de carbonatação, conseguida por meio de ensaios acelerados, o pré-condicionamento das amostras submetidas ao ensaio de resistência à carbonatação, assume um papel preponderante. Esta etapa está compreendida

entre a cura e o início dos ensaios de carbonatação e as diferentes formas de a executar influenciam na medida em que serão desenvolvidas propriedades que interferem nos resultados dos ensaios. Segundo Pauletti (2004), a quantidade de água a ser perdida pelo provete, bem como a forma e o tempo necessário para alcançar essa perda, podem alterar a hidratação dos aglomerantes e, por consequência, a quantidade e tamanho dos poros. Em última análise os diferentes procedimentos podem alterar ainda a velocidade de penetração da frente de carbonatação.

Antes de dar início ao ensaio acelerado de resistência à carbonatação, devem ser definidos o tipo e tempo de secagem a serem adotados, para que os provetes alcancem as condições ideais para o ensaio. Segundo alguns autores (Kazmierczak, 1995; Abreu, 2004), na fase de pré-condicionamento, as amostras devem ficar livres de qualquer contato com o gás carbônico, enquanto esperam a obtenção da humidade determinada para o ensaio de carbonatação e equilíbrio da mesma dentro do provete. Por outro lado, vários autores (Roy *et al.*, 1999; Lo e Lee, 2002), não consideram esta etapa para a determinação da profundidade da frente carbonatada.

Pauletti (2004), na sua análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação, utilizou dois diferentes processos de pré-condicionamento, um deles o recomendado pelo RILEM (1999) no TC-116-PCD, para ensaios de permeabilidade do betão como critério da sua durabilidade. De forma sucinta, o RILEM (1999), recomenda o cumprimento das seguintes etapas, para que o pré-condicionamento garanta um teor de humidade ótimo e propício para o desenvolvimento da frente carbonatada:

- a) Determinação da concentração da humidade de equilíbrio;
- b) Determinação da perda de massa necessária durante a pré-secagem;
- c) Pré-secagem;
- d) Fase de redistribuição da humidade.

2.5.2. A Carbonatação nos Betões com Cinzas Volantes

São vários os investigadores que, citados por Pauletti (2004), afirmam que o efeito das adições minerais no cimento depende do modo como é realizada a mistura, se por substituição ou por adição. No caso da adição de cinza volante sem redução do teor de cimento, há

diminuição da penetração do dióxido de carbono, enquanto que, sob a forma de substituição de cimento, para uma mesma relação a/l, há um avanço no processo de carbonatação.

Segundo Salta (1996), ao falar em carbonatação e adições minerais, por substituição do cimento, sabe-se que existe um efeito duplo resultante do emprego destas adições. Se por um lado a incorporação das CV conduz a pastas de cimento com menor teor em hidróxido de cálcio, por outro modifica a porosidade do betão, originando um refinamento da estrutura porosa. O primeiro efeito é negativo uma vez que diminui a reserva alcalina, fazendo com que haja um avanço mais rápido da carbonatação do betão. No que diz respeito ao segundo efeito referido, trata-se de uma mais-valia uma vez que reduz a difusibilidade ao CO₂, abrandando assim a sua penetração.

Relativamente a esta adição, vários autores demonstraram que, geralmente, a ação destes produtos aumenta a velocidade de carbonatação, nomeadamente em betões com teores de adição superior a 30% (Monteiro, 2010). Pauletti (2004) cita um estudo levado a cabo por Papadakis (2000), que, por intermédio de ensaios, testou a substituição de cimento por sílica ativa (5, 10 e 15%) e cinza volante (10, 20 e 30%), e também parte do agregado miúdo nas mesmas proporções. Os resultados mostraram que a carbonatação aumenta quando a substituição é feita no cimento (cerca de 18% para sílica ativa e cerca de 50% para as cinzas volantes) e diminui quando é feita a substituição no agregado (cerca de 25% para a sílica ativa e entre 25 e 45% para cinzas volantes, dependendo do tipo de cinza adicionada à mistura).

Com intuito de estudar teores de substituição mais elevados, Younsi *et al.* (2013) trabalhou com betões contendo 30% e 50% de CV e 30% e 75% de escória de alto-forno em substituição ao cimento. Foram utilizados dois tipos de cura, ao ar e em água e, de seguida, os provetes foram submetidos à carbonatação acelerada, de acordo com a Norma Francesa XP P18-458 (50 ± 5% de CO₂ a 20 ± 2°C e 65 ± 5% de HR). As leituras de profundidade de carbonatação foram feitas em 6 diferentes idades sendo a última aos 123 dias. Como pode ser visto na Figura 21, os betões sem adições possuem melhor resistência à carbonatação. Além disso, observa-se também que os betões com substituições elevadas são mais sensíveis à cura ao ar.

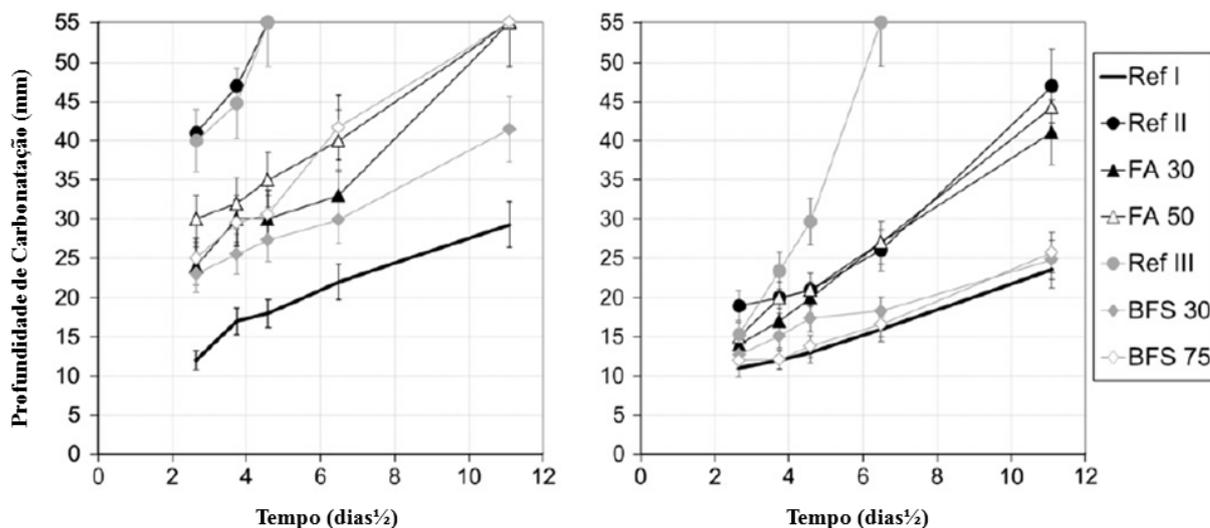


Figura 21: Profundidade de carbonatação para cura ao ar (esquerda) e cura em água (à direita) versus tempo de teste de carbonatação acelerada. Ref I, FA (CV), BFS: CEM I 52.5 N. Ref II: CEM II/B-V 32.5 R. Ref III: CEM III-C 32.5 N (Younsi *et al.*, 2013).

A queda da alcalinidade, provocada pela diminuição dos teores de CH na solução dos poros do betão contendo cinzas volantes, tem sido apontada como principal causa do aumento da profundidade de carbonatação em betões com esta adição. Malheiro (2013), no seu estudo da durabilidade à ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto considerando betões com incorporação de CV, apresenta alguns trabalhos, que têm tentado equilibrar esta perda através da adição à mistura de cal hidratada como fonte de reposição alcalina. Contudo, os resultados não se mostram conclusivos pela falta de relação entre as diferentes investigações.

2.6. A Ação Combinada dos Iões Cloreto e da Carbonatação

O efeito combinado dos mecanismos de degradação do betão é uma realidade. Em ambientes naturais (reais), muitas vezes as estruturas de betão estão submetidas à ação de mais do que um mecanismo de degradação. Segundo Ramezianpour *et al.* (2014), o ataque combinado da carbonatação e dos iões cloreto é o mais provável, especialmente em ambientes marinhos (Figura 22). Nestes ambientes, nomeadamente na zona atmosférica e na zona de respingo, que podem alcançar teores de humidade propícios para o desenvolvimento da carbonatação (ver 2.5.1.2), a ação combinada do CO₂ e dos iões cloreto, pode ter um papel fundamental na durabilidade da estrutura exposta.

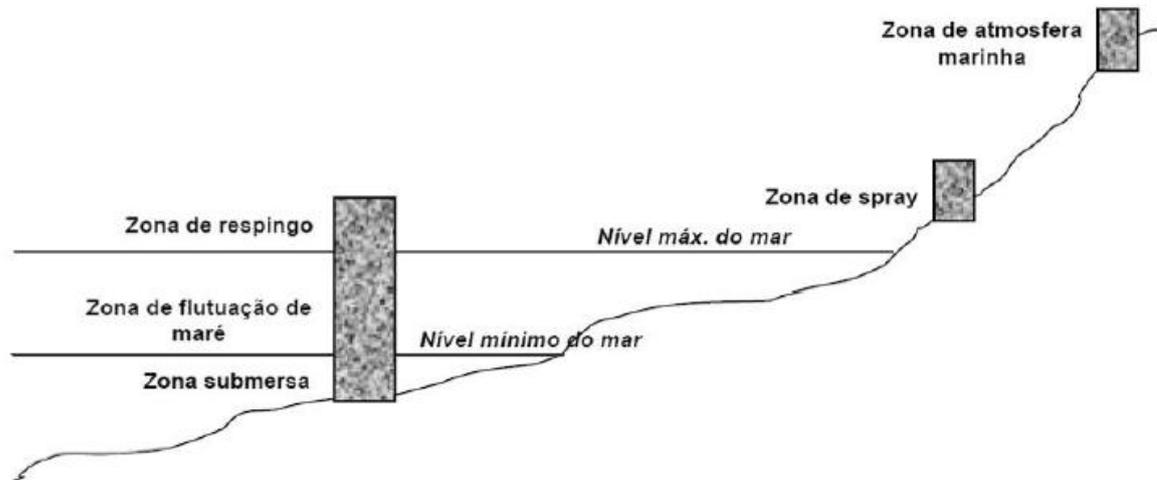


Figura 22: Representação esquemática das zonas de agressividade (Meira, 2004).

Na costa Portuguesa existem estruturas que mostram de facto uma deterioração acentuada nos primeiros 5 a 10 anos após a construção (Costa e Appleton, 2001) e, segundo Backus *et al.* (2012), o efeito combinado dos agentes agressores em estudo, é responsável por mais de 50% da deterioração de estruturas de betão.

Costa e Appleton (2001), no estudo da carbonatação e dos iões cloreto em ambientes marinhos, realizaram testes *in situ*, utilizando 3 composições distintas, C1, C2 e C3, com cimento Portland comum, CEM I 32,5, e relação a/l de 0,5; 0,3 e 0,35 respetivamente. Com uma temperatura média de 16,8°C, HR a variar entre 78 e 64%, as amostras, com apenas uma face exposta, foram ensaiadas no Complexo Naval Setenave, no estuário do Rio Sado, com variações na quantidade de cloretos entre os 16 e 21 g/l. De forma a prever um correto comportamento da carbonatação e dos iões cloreto no ambiente marinho, as amostras foram colocadas em 3 diferentes localizações: Zona de *spray* (A); Doca 20 (B) e zona atmosférica (C).

Com a carbonatação e os cloretos a serem medidos periodicamente durante 6 anos para a localização B e C, e de 3 anos para a localização A, os autores, com base nos resultados, apresentam a previsão de penetração de iões cloreto e de CO₂, para todas as situações estudadas. Seguidamente é mostrada a situação onde os autores consideram mais crítica a penetração de Cl⁻ e CO₂, Doca 20 (Figura 23).

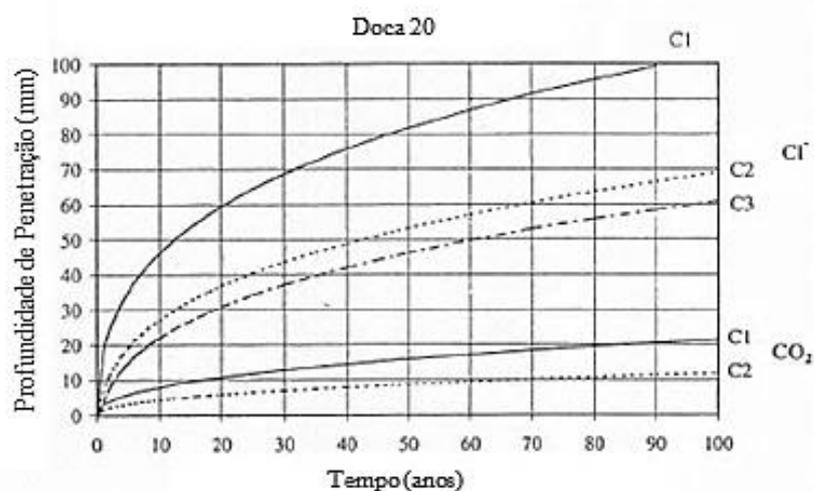


Figura 23: Previsão de longa duração para a penetração de cloretos e carbonatação (Costa e Appleton, 2001).

Avaliando a figura anterior, é visível a diferença significativa entre a penetração de cloretos e a profundidade de carbonatação. A carbonatação, após 60 anos, atinge uma profundidade de 17 mm e 9 mm, respectivamente para as composições C1 e C2, enquanto o teor crítico de cloretos atinge profundidades de 82 mm e 53 mm respectivamente.

Face ao exposto, a corrosão vista como o principal agente redutor de durabilidade destas estruturas de betão, para além de poder ser causada essencialmente pela ação da carbonatação no betão de recobrimento ou pela penetração de cloretos para as zonas interiores do betão pode, em determinadas condições de exposição, ocorrer conjugando os dois mecanismos de deterioração, elevando assim a complexidade de todo o processo corrosivo (Costa e Appleton, 2001).

Como visto em 2.5, a carbonatação modifica a microestrutura e altera o pH do betão. Desta forma, a carbonatação pode influenciar diretamente a difusão de cloretos no betão seja pela alteração microestrutural, que provoca uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada, seja pela redução do pH, que pode agir libertando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de cloretos penetrada para o interior do betão.

O efeito da penetração de cloretos na carbonatação também deverá ser estudado convenientemente uma vez que se acredita que esta penetração pode atuar diminuindo a

profundidade de carbonatação no betão devido ao preenchimento parcial dos poros, provocado pelos cloretos, e ao comportamento higroscópico deste sal (Malheiro *et al.*, 2014). Contudo, para o presente estudo, e face aos objetivos a que nos propomos, será apenas focado na influência da carbonatação no coeficiente de penetração de cloretos.

Dada a importância, a combinação de mecanismos é um tema que tem tido maior atenção da comunidade científica, especialmente, a partir dos anos 2000. Apesar dos estudos até agora desenvolvidos, ainda não há consenso sobre os resultados que esta sinergia, provocada pela ação simultânea de cloretos e da carbonatação, pode trazer para a durabilidade do betão. No entanto, Kobayashi (1991) descreve o efeito combinado dos cloretos e da carbonatação da seguinte forma:

- Formação do sal de Friedel devido à reação do monossulfato (AFm) com os cloretos;
- Carbonatação do sal de Friedel e do AFm. Quando a carbonatação do AFm ocorre, os cloretos que haviam sido fixados no sal de Friedel tornam-se livres;
- Dissolução dos cloretos na solução dos poros que tenham sido imobilizados no sal de Friedel;
- Aumento da concentração de cloretos na solução dos poros, resultando no aumento da profundidade de penetração dos cloretos, devido ao efeito cíclico de carbonatação-difusão de cloretos.

2.6.1. Cimento Portland

A descrição do efeito combinado da carbonatação e dos cloretos feito por Kobayashi (1991), que desconsidera o refinamento dos poros causado pela carbonatação, é usada por muitos autores para justificar, quando ocorre, o aumento na profundidade de penetração de cloretos em matrizes cimentícias submetidas à ação combinada.

Jung *et al.* (2007), incluídos no grupo de autores que se baseiam na definição de Kobayashi (1991), estudaram a influência da carbonatação na difusão de cloretos em betão através de um ensaio cíclico que, neste caso, teve duração máxima de 56 semanas. Os provetes foram moldados com relação a/l de 0,38 e 0,42. Cada ciclo era composto por uma semana de

imersão, em solução contendo 5% de NaCl, e mais uma semana de secagem, em ambiente controlado com 10% de CO₂. É importante ressaltar que, durante o período de secagem, adotou-se uma temperatura média de 40°C e umidade relativa igual a 60%. Estes parâmetros podem ter sido utilizados com o objetivo de garantir a secagem e proporcionar condições ideais de umidade para o desenvolvimento da frente de carbonatação. Entretanto, não é possível inferir, através dos dados facultados no artigo, se esta foi, ou não, uma boa solução, uma vez que a profundidade de carbonatação atingida não é informada. Terminado o período de ensaio, foram traçados perfis de cloretos que permitiram aos autores concluir que a penetração de Cl⁻ é mais pronunciada quando combinada com a ação da carbonatação do que quando ocorre de maneira isolada. De acordo com os autores, a liberação dos íons cloreto que, antes da carbonatação, estavam quimicamente ligados é responsável por este fenômeno.

Num estudo levado a cabo por Chindarpravit *et al.* (2008), em que os mesmos moldaram provetes em argamassa utilizando cimento Portland comum com uma relação a/l igual de 0,5 e avaliaram a influência da carbonatação na penetração de cloretos, os resultados foram menos conclusivos do que os do estudo anterior. Os provetes utilizados estiveram em cura por 28 dias e, de seguida, foram submetidos a um processo de carbonatação em ambiente com 5% de CO₂, 50% HR e 23°C, também ele por 28 dias. Terminado o período de carbonatação, os provetes foram submetidos a três diferentes ensaios: *rapid chloride permeability testing* (RCPT), CTH e ensaio de imersão.

Analisando os resultados obtidos, os autores não verificaram uma influência significativa da carbonatação sobre a penetração de cloretos. Os valores do coeficiente de difusão para as argamassas, constituídas por cimento Portland, com base no ensaio do CTH, por exemplo, podem ser vistos na Figura 24, e revelam que a diferença de valores entre o Grupo A (CTH) e Grupo B (5% CO₂ + CTH) é de $0,19 \times 10^{-6}$ cm²/s.

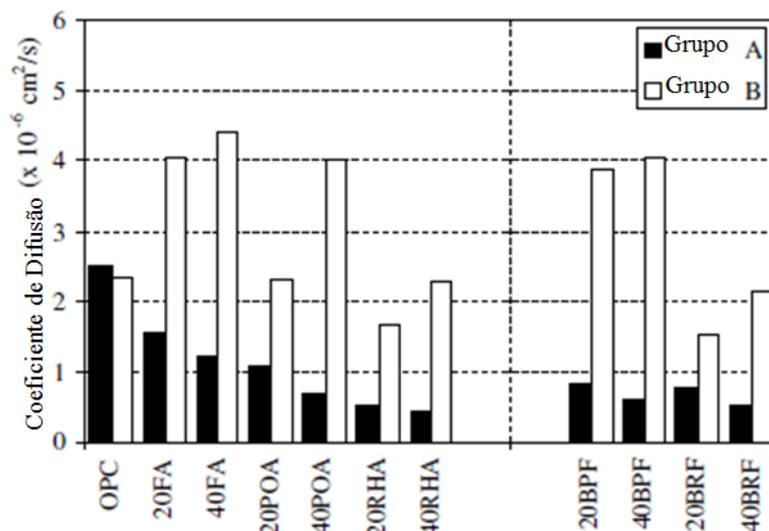


Figura 24: Coeficientes de difusão - Grupo A e Grupo B (Chindarprasis *et al.*, 2008).

Um dos problemas ao analisar o estudo e os resultados obtidos com os ensaios anteriormente descritos prende-se com o facto de Chindarprasis *et al.* (2008) não indicarem a profundidade de carbonatação atingida pelas argamassas estudadas antes de submeter os provetes aos ensaios de penetração de cloretos. Em forma de curiosidade e pegando no estudo de Pauletti (2004), é possível verificar profundidades de carbonatação de 0,3mm para situações semelhantes às do estudo de Chindarprasis *et al.* (2008) – argamassas com uma relação a/l igual a 0,55, que estiveram 28 dias em câmara de carbonatação com uma concentração de CO₂ igual a 6%. Assim, parece pertinente levantar-se a seguinte questão: a resistência aos cloretos poderá ter sido minimamente alterada no trabalho de Chindarprasis *et al.* (2008) porque a profundidade de carbonatação atingida também poderá ter sido mínima.

Com um período de carbonatação mais longo, 157 dias, Leivo *et al.* (2011), também estudaram a difusão de cloretos em amostras com uma relação a/l igual a 0,5 e teor de ar incorporado igual a 4,1%, tendo sido submetidos a 90 dias de cura (28 dias em água e 62 dias em câmara com humidade relativa de 65%). De seguida, foram expostos à ação do CO₂ (4% CO₂ e 65%HR). Terminado este período, foram submetidos à penetração de cloretos através do ensaio de migração. À semelhança do que é apresentado nesta dissertação, Leivo *et al.* (2011) realizaram ensaios de referência, em que foi feita apenas a migração, de forma a ser possível comparar o efeito da carbonatação na penetração dos cloretos. Para as argamassas previamente carbonatadas foram obtidos valores de 12,3mm de penetração de cloretos e

$37,6 \times 10^{-12}$ m²/s para o coeficiente de difusão de cloretos em estado não-estacionário. Já para as argamassas de referência os valores alcançados foram 8,5mm e $24,8 \times 10^{-12}$ m²/s. Assim, os autores concluem que existe um evidente aumento na profundidade de penetração de cloretos, alcançada através do ensaio de migração em argamassa, provocado pela carbonatação.

Chengfang *et al.* (2012), estudaram o efeito da carbonatação na penetração de cloretos, com amostras de cimento Portland, expostas ao CO₂ em três períodos: 0, 14 e 28 dias. As amostras de betão passaram por um período de cura de 90 dias e, depois disso, foram submetidas a um processo de secagem de 48h. Na sequência, os provetes, com 5 das suas 6 faces protegidas com parafina foram submetidos à carbonatação acelerada durante os 3 diferentes períodos já mencionados. Terminado cada período, as amostras foram submetidas a ciclos de imersão, em 5% de NaCl, durante uma semana, e secagem, em ambiente de laboratório, por mais uma semana, perfazendo um período total de ensaio de 12 semanas. Terminado o período de ensaio, os autores estudaram a microestrutura das amostras recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento (MEV), traçaram o perfil de cloretos e determinaram o coeficiente de difusão. Com base nos resultados obtidos, Figura 25, os autores concluíram que quanto maior o período de carbonatação, maior também é o coeficiente de difusão de cloretos.

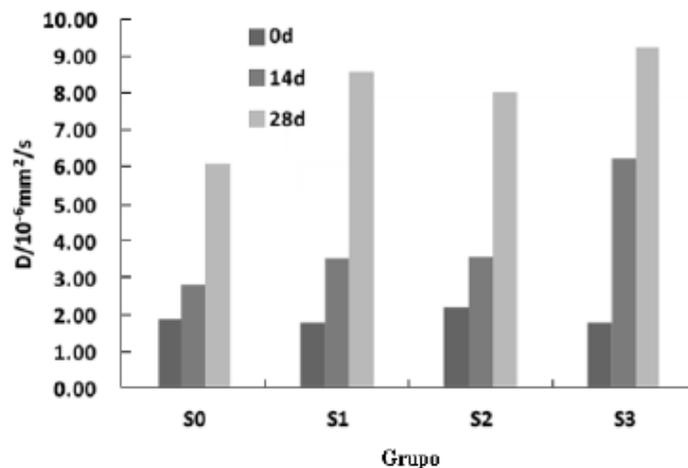


Figura 25: Coeficiente de difusão de cloretos em função do tempo de carbonatação
S0 - utiliza cimento Portland e S1/S2/S3 - utiliza cimento com adições
(Chengfang *et al.*, 2012).

Neste ensaio, realizado por Chengfang *et al.* (2012), interessa ressaltar o facto de as amostras submetidas aos ciclos de imersão e secagem, não terem sido isoladas com tinta epóxi mas sim com parafina. Uma vez submetidas ao ensaio de imersão, numa solução de 5% NaCl, as amostras testadas estão mais sujeitas ao ataque dos cloretos, quer por fissuração da parafina, como pela criação de microporos, uma vez tratar-se de um material menos resistente do que a tinta epóxi. Desta forma, alerta-se para que os valores apresentados na Figura 25 poderão ter sido comprometidos por uma eventual penetração de iões cloreto, não realizada apenas pela face exposta a esse efeito.

Como tem sido salientado ao longo do trabalho, para além da escassez de estudos que leve em conta o efeito da ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto existe também algum contrassenso entre os estudos efetuados. Como exemplo, temos os estudos de Ihekwa *et al.* (1996) e Backus *et al.* (2012) que debruçaram-se sobre o tema e obtiveram resultados que contrariam algumas conclusões apresentadas anteriormente.

Ihekwa *et al.* (1996) estudaram a influência da carbonatação sobre a extração eletroquímica de cloretos (EEC) utilizando provetes de betão com uma razão a/l igual a 0,5 e cimento Portland comum. Os provetes estiveram 6 meses em ambiente de carbonatação, tendo a frente carbonatada atingido, em média, os 3cm, e, em seguida, estiveram 18 meses imersos numa solução saturada de NaCl. Passado este período, foi traçado o perfil de cloretos, fizeram a EEC e, a fim de verificar a eficiência do processo, traçaram novamente o perfil de cloretos após a EEC. Analisando os resultados, os autores chegaram a duas principais conclusões: a difusão de cloretos é retardada pela frente de carbonatação e a extração EEC em betões carbonatados não é tão eficiente quanto em betões não carbonatados por causa do aumento da resistividade e da diminuição da permeabilidade provocada pela carbonatação.

Mais recentemente, e com uma conclusão semelhante, Backus *et al.* (2012), também estudaram o ataque conjunto dos iões cloreto e da carbonatação, utilizando ensaios cíclicos de imersão, numa solução 2% de NaCl, durante 1 dia, e secagem em 5% de CO₂ com 20% HR e 40%, num período de 13 dias, perfazendo um total de 9 meses de ensaio. Como pode ser verificado na Figura 26 os autores concluíram que a combinação da carbonatação com o ingresso de cloretos pode agir reduzindo a penetração dos cloretos no betão e acrescentam que tal, segundo os autores, deve-se ao bloqueio dos poros causado pela carbonatação. Através da

observação da Figura 26, é também possível verificar que este efeito é mais visível aos 9 meses do que aos 6 meses de ensaio.

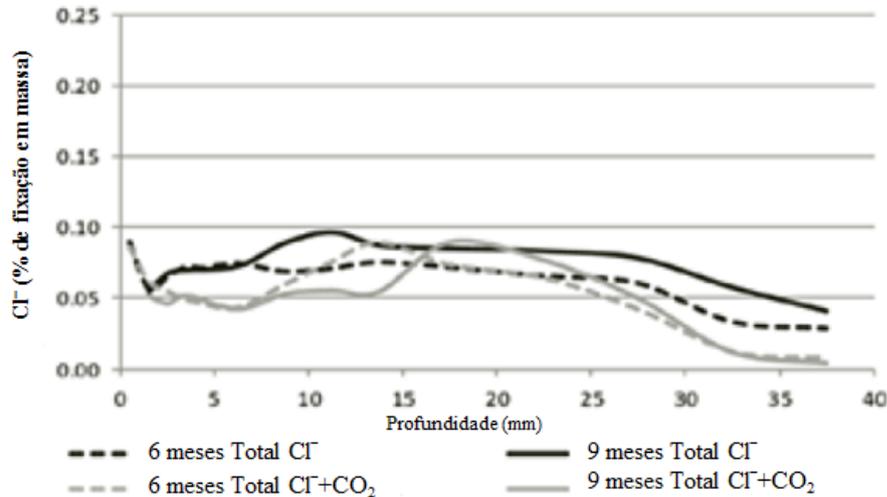


Figura 26: Comparação entre o perfil de cloretos resultante da exposição única aos Cl⁻ e combinada entre Cl⁻ e CO₂ (Backus *et al.*, 2012).

2.6.2. Cimento Portland com Adições

Como já referido anteriormente, a presença de adições pozolânicas tem um efeito benéfico na penetração de cloretos quando esta ocorre em betões não contaminados pelo CO₂. Contudo, a mesma adição pode desencadear profundidades de carbonatação superiores quando comparadas com as profundidades atingidas por betões sem adições. Assim, é importante destacar alguns estudos da ação combinada dos cloretos e da carbonatação em betões com adição de CV.

Montemor *et al.* (2002) estudaram o efeito da adição de CV no processo de corrosão em argamassas expostas, simultaneamente, aos cloretos e à carbonatação. Para tal, moldaram amostras com 0%, 15% e 30% de CV, em massa, para substituir o uso do cimento. Os autores utilizaram duas abordagens para exposição dos provetes. Na primeira, mantiveram os provetes numa câmara com parâmetros controlados (23°C e 60-70% HR), onde foram expostos, simultaneamente, a 5% de CO₂ e 15% de NaCl em forma de *spray*. Na segunda, os provetes foram mantidos em ambiente de laboratório (carbonatação natural) e, semanalmente, expostos a 15% de NaCl em forma de *spray*. Os ensaios ocorreram durante 4 meses e foram

monitorizados através de medidas electroquímicas, Figura 27. Terminado o período de ensaios, traçaram o perfil de cloretos e chegaram à conclusão de que a adição de CV em ambientes contendo cloretos é de todo benéfica. Por outro lado, se este ambiente além de conter cloretos for fortemente poluído por CO_2 , as CV podem acelerar o processo de corrosão.

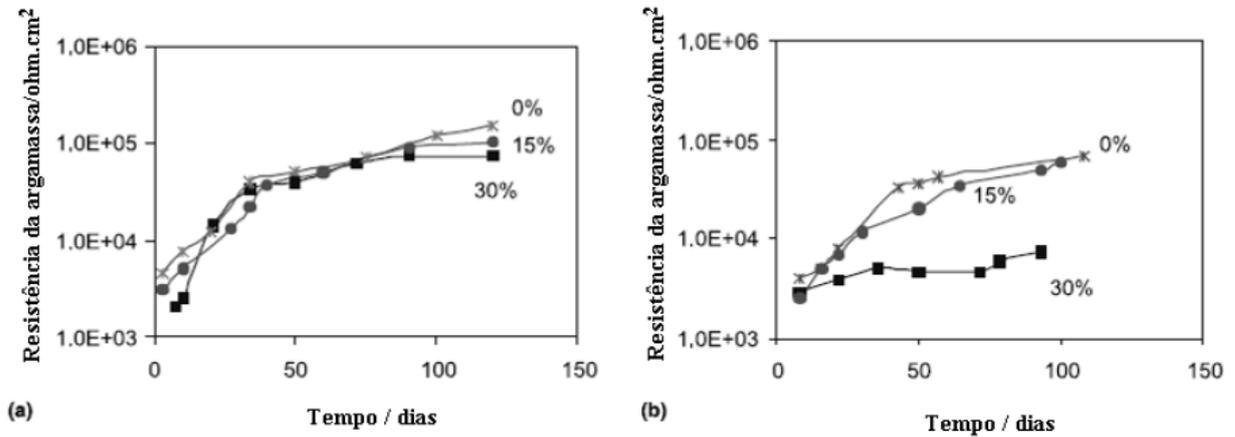


Figura 27: Resistência das argamassas: (a) 5% CO_2 , (b) 5% CO_2 mais cloretos (Montemor *et al.*, 2002).

Os resultados obtidos por Chindarpravit *et al.* (2008), fortalecem as conclusões obtidas por Montemor *et al.* (2002). Na sua investigação, e através do ensaio já referido no ponto 2.6.1, os autores utilizaram cinzas de óleo de palma (POA), cinzas da casca de arroz (RHA) e cinzas volantes (CV) em substituição, em massa, de cimento, nas proporções de 20% e 40%. Obtidos os resultados, os investigadores concluíram que a exposição ao dióxido de carbono diminuiu significativamente a resistência à penetração de cloretos em argamassas contendo pozolanas e, explicam ainda, que é o facto das argamassas sem pozolanas conterem alto teor de hidróxido de cálcio, que faz com que o efeito da carbonatação seja reduzido. Uma vez contendo pozolanas, as argamassas apresentam uma redução no hidróxido de cálcio, e quando expostas ao dióxido de carbono a argamassa fica mais suscetível ao ataque por cloretos, Figura 24.

Por fim, Chengfang *et al.* (2012), já apresentados na alínea 2.6.1, estudaram a substituição de cimento por CV em teores de 0%, 10%, 20% e 30%. Os provetes foram submetidos à carbonatação acelerada até aos 28 dias e, em seguida, submetidos a ciclos de imersão e secagem, por 12 semanas, em solução contendo 5% de NaCl. Os resultados mostram que o

efeito adverso causado na resistência à penetração de cloretos por causa da carbonatação é mais significativo para betões com maior teor de CV.

Observando as conclusões dos estudos da ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto, torna-se notória a falta de consenso sobre o tema. Observando todos os estudos, é visível a falta de normalização envolvendo os ciclos de imersão e secagem, além da própria combinação de mecanismos de degradação e os vários parâmetros envolvidos durante os ensaios, como por exemplo, temperatura, humidade relativa, concentração de NaCl na solução de imersão e concentração de CO₂ no processo de carbonatação. Todas estas variantes, não estando em conformidade entre os diversos estudos, dificultam qualquer comparação coerente entre resultados, por isso, qualquer tipo de afirmação envolvendo a combinação da ação dos iões cloreto e da carbonatação deve ser tomada com bastante precaução.

No que respeita ao papel das CV, neste contexto, é possível perceber que o avanço da frente carbonatada vai depender da forma de adição e quantidade das mesmas. Embora as adições em substituição do cimento não sejam vantajosas para a inibição da penetração do CO₂, estas refinam a rede porosa diminuindo a penetração dos iões cloreto. Estes fatores, entre outros, deverão ser levados em conta aquando da tomada de decisões do emprego ou não de adições minerais, uma vez que a profundidade de carbonatação, apesar de aumentar com a substituição do cimento por adições, não é prejudicial por si só, e no balanço final, os benefícios das adições podem ser maiores que os prejuízos, devendo então ser avaliado o efeito global das CV na durabilidade das estruturas de betão.

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO

3.1. Introdução

Este capítulo apresenta, de forma detalhada, todos os procedimentos de ensaio adotados na investigação, bem como a caracterização dos materiais utilizados.

Numa primeira fase, apresenta-se a composição das amassaduras utilizadas. Além disso, são apresentadas as características mais importantes do cimento, das cinzas volantes e dos agregados referentes à composição destas amassaduras. Numa fase posterior, é apresentado o comportamento do betão no seu estado fresco e endurecido, para as diferentes razões a/l em estudo.

Feita a caracterização do betão, são apresentados os ensaios que serviram de base para a estruturação dos ensaios combinados e dos ensaios de referência, que permitiram, após a comparação dos resultados, avaliar a influência da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos. O capítulo é finalizado com a apresentação dos ensaios que permitirão a avaliação do impacto dos agentes agressores em estudo sobre alguns parâmetros de durabilidade do betão.

3.2. Betão Utilizado

É importante deixar claro que todo o processo de amassadura e tratamento dos provetes para ensaio, foi realizado no âmbito de um projeto de doutoramento desenvolvido na Universidade do Minho, dentro do Programa Doutoral em Engenharia Civil, em que se pretende avaliar a durabilidade do betão à ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto considerando a presença de cinzas volantes (Malheiro, 2013). Desta forma, no início dos trabalhos de laboratório, para além da disponibilidade de utilização de todos os utensílios e aparelhos para o correto decorrer das atividades experimentais, estavam já moldados e curados os provetes de betão utilizados nesta pesquisa. A caracterização do betão também estava concluída e, por isso, estes resultados serão apresentados nesta secção de maneira direta.

3.2.1. Materiais Utilizados na Composição do Betão

O cimento utilizado para a preparação dos provetes de betão, proveniente da SECIL – Fábrica de Maceira-Liz, foi o CEM I 42,5 R, estando em conformidade com as especificações da NP EN 197-1 (2012). Nas Tabelas 8, 9 e 10 são apresentadas as composições químicas, as propriedades físicas e mecânicas do cimento utilizado, respetivamente, com base em dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 8: Análise Química do cimento.

Composição	Símbolo	%
Óxido de Silício	SiO ₂	20,33
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	4,59
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	3,06
Óxido de Cálcio	CaO	62,30
Óxido de Magnésio	MgO	2,12
Sulfatos	SO ₃	3,10
Óxido de Potássio	K ₂ O	0,76
Óxido de Sódio	Na ₂ O	0,19
Cloretos	Cl ⁻	0,07
Perda ao Fogo	-	1,78
Resíduo Insolúvel	-	1,21

Tabela 9: Propriedades Físicas do Cimento.

Propriedade	Valor
Peso Especifico (g/cm ³)	3,14
Resíduo Seco- 45 μ (%)	3,81
Superfície Especifica de Blaine (cm ² /g)	4165
Água na Pasta Normal (%)	28,3
Início de Presa (Min)	180
Fim de Presa (Min)	249
Expansibilidade (mm)	1,06

Tabela 10: Propriedades Mecânicas do Cimento.

Idade	Resistência à Flexão (MPa)	Resistência à Compressão (MPa)
2 Dias	5,9	31,7
7 Dias	7,9	47,3
28 Dias	9,2	57,6

Como já foi referido ao longo da dissertação, achou-se importante avaliar o comportamento dos agentes agressores, íões cloreto e CO_2 , em betões com a incorporação de cinzas volantes. Para tal, foram realizadas amassaduras em que as cinzas utilizadas (Figura 28), foram provenientes do Departamento de Carvão e Cinzas da PEGOP Energia Elétrica, S.A, e são resultado da queima de carvão de origem Sul-africana e Colombiana.



Figura 28: Aspeto geral das cinzas volantes utilizadas.

Em termos de agregados, foram utilizados dois tipos de agregados grossos, Brita 4/8 e Brita 6/12, Figura 29 a) e 29 b), respetivamente, e um agregado fino 0/4, Figura 29 c).



a) Brita 4/8

b) Brita 6/12

c) Areia Branca

Figura 29: Aspeto geral dos agregados utilizados.

Na Tabela 11, evidenciam-se as principais características dos agregados, nomeadamente a absorção de água, massa volúmica, diâmetro máximo e os respetivos módulos de finura.

Tabela 11: Caraterísticas dos Agregados.

	Areia 0/4	Brita 4/8	Brita 6/12
Absorção de Água (%)	0,90%	1,20%	0,90%
Massa Volúmica (kg/m ³)	2580	2580	2610
D _{máx.} (ASTM)	4,00	12,70	12,70
Módulo de Finura	5,04	7,53	9,01

Nas amassaduras foi utilizada água da rede pública de abastecimento da cidade de Guimarães, uma vez que a mesma costuma apresentar um teor de cloretos bastante reduzido, inferior a 10 mg/L Cl (Vimagua, 2014).

Para uma das razões a/l, foi utilizado um superplastificante com base numa cadeia de éter policarboxílico modificado, designado comercialmente por Glenium Sky 617, e disponível em solução aquosa. Com base na ficha técnica do produto, o mesmo apresenta um valor de pH de $7,3 \pm 1,5$ e um teor de cloretos inferior a 0,1%.

3.2.2. Composições em Estudo

Para o cumprimento dos objetivos propostos, foram estudadas 3 diferentes composições de betão, com abaixamentos semelhantes. Foram realizadas amassaduras para uma razão a/l de 0,5, com e sem incorporação de CV, e ainda uma razão água/ligante, de 0,55, sem incorporação de CV. As cinzas volantes, já caracterizadas anteriormente, foram utilizadas de forma a substituir parte do cimento. Optou-se por uma percentagem de 40% de CV, uma vez que é um valor correntemente utilizado nas obras de construção em Portugal e uma vez que é uma percentagem razoável que permite verificar a ação desta adição no contexto da dissertação.

Na Figura 30 são sintetizadas as variáveis envolvidas nos ensaios, sendo posteriormente, na Tabela 12, apresentadas as diferentes composições do betão por m³, para os diferentes rácios de a/l em estudo.

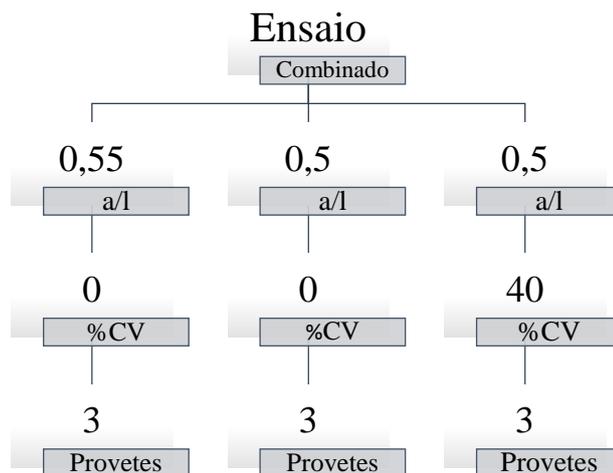


Figura 30: Variáveis envolvidas nos ensaios combinados realizados.

Tabela 12: Composição das misturas por m³.

Materiais	Razão a/l		
	0,5	0,5CV	0,55
Cimento (kg)	380,00	228,00	380,00
CV (kg)	-	152,00	-
Água (l)	190,16	191,86	209,18
Areia 0/4 (kg)	989,83	926,18	911,16
Brita 4/8 (kg)	261,30	281,18	254,37
Brita 6/12 (kg)	492,64	483,10	461,84

3.2.3. Betão Fresco

Seguidos os princípios normativos para as amassaduras, foi posteriormente realizado o ensaio de abaixamento, com base na NP EN 12350-1. Este ensaio funciona como instrumento de controlo de qualidade das amassaduras, uma vez que permite detetar eventuais alterações na composição, com especial relevo para possíveis diferenças de quantidade de água adicionada. A Figura 31 mostra o momento do ensaio de abaixamento para a composição do betão 0,5CV, seguindo-se a Tabela 13 com os resultados do mesmo ensaio para todas as composições em estudo.



Figura 31: Abaixamento para a razão a/l 0,5 com incorporação de CV.

Tabela 13: Classificação da consistência da amassadura, com base no Ensaio de Abaixamento.

Abaixamento (mm)	Razão a/l		
	0,5	0,5CV	0,55
	95,0	110,0	100,5

Concluídas as amassaduras, o betão foi colocado nos respetivos moldes, Figura 32, onde permaneceram 24 horas em ambiente de laboratório, protegidos com película plástica para dificultar a evaporação da água da mistura. Passadas 24 horas, foram desmoldados e colocados dentro de água, na câmara húmida, até às datas de ensaio, Figura 33.



Figura 32: Moldes utilizados para as amassaduras.



Figura 33: Provetes na câmara húmida.

3.2.4. Betão Endurecido

Para caracterizar o comportamento mecânico dos provetes de betão no seu estado endurecido, foram realizados os seguintes ensaios: resistência à compressão e absorção de água por capilaridade e por imersão.

O ensaio de resistência à compressão seguiu o procedimento descrito na NP EN 12390-3 (2009), sendo que a carga aplicada aos provetes devidamente centralizados no prato da prensa, decorria a uma velocidade de 7kN/s. Os resultados seguidamente apresentados na Figura 34 resultam da média de 3 provetes ensaiados, em idades de 7, 28, 90 e 365 dias.

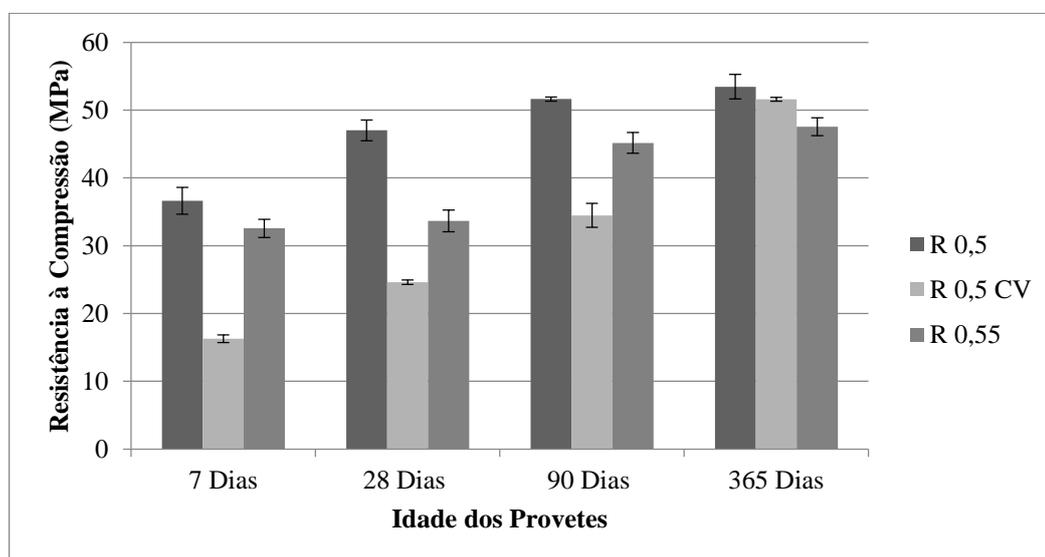


Figura 34: Resultados do ensaio de resistência à compressão.

À luz das especificações LNEC E393 (1993) e E394 (1993) foram ensaiados os provetes no que respeita a absorção de água por capilaridade e por imersão, respetivamente. Os procedimentos adotados para a realização dos ensaios, serão descritos no final do capítulo onde será estudada a influência dos cloretos e da carbonatação na absorção de água.

A Figura 35 ilustra as curvas que representam a cinética de absorção capilar obtidas no ensaio de absorção de água por capilaridade, para as 3 razões em estudo, sem qualquer contaminação de Cl^- ou CO_2 .

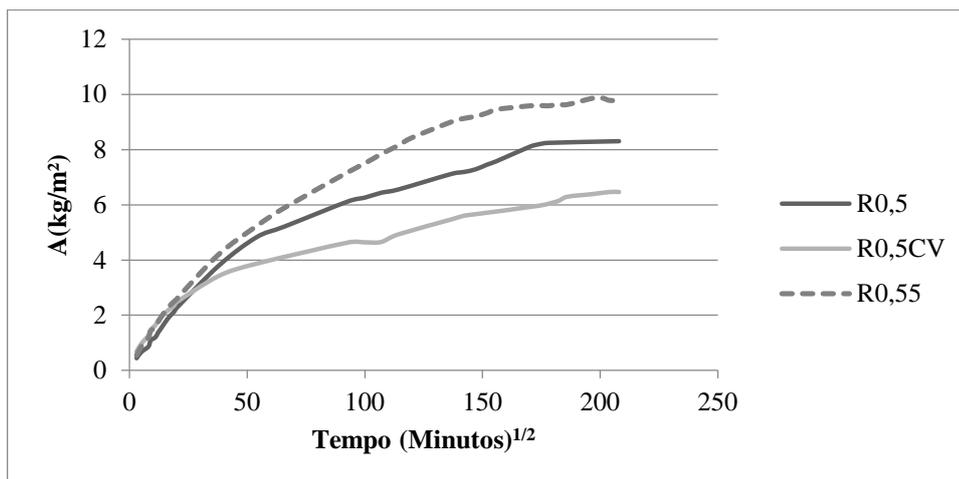


Figura 35: Valores da absorção capilar em função da raiz do tempo em minutos.

Através do método da regressão linear para cada uma das curvas, considerando apenas as primeiras 4 horas de ensaio, obteve-se o valor da absorção capilar (Tabela 14).

Tabela 14: Coeficiente de absorção capilar das diferentes amostras de betão, nas primeiras 4h de ensaio.

Coeficiente Absorção Capilar kg/m ² /min ^{1/2}	Razão a/l		
	0,5	0,5CV	0,55
	0,105	0,116	0,128

Na Figura 36, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados de acordo com a metodologia apresentada na especificação LNEC E394 (1993).

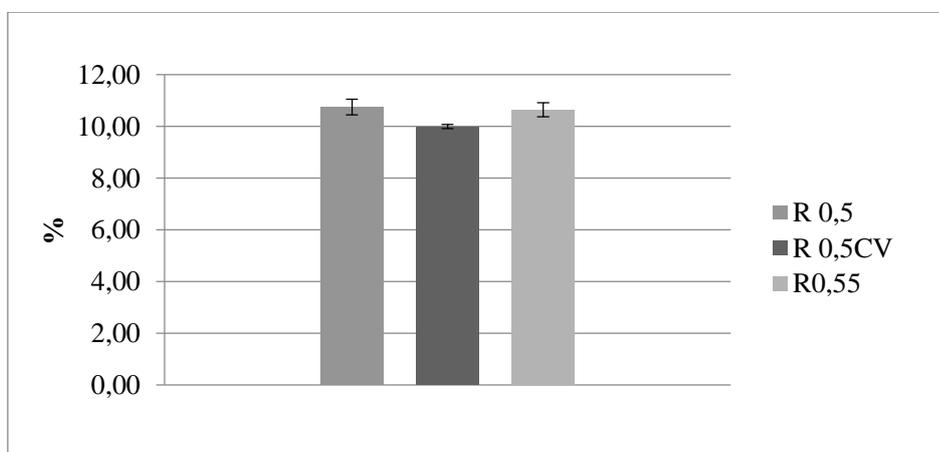


Figura 36: Valores médios da absorção por imersão para todas as composições em estudo.

3.3. Ensaio Acelerados

Conforme já referido na revisão ao estado do conhecimento, a ação individual dos agentes agressores, íões cloreto e CO_2 , no betão, tem sido amplamente estudada. Contudo, a ação combinada destes agentes, nas estruturas de betão, ainda não reúne consenso. Para tal, de forma a contribuir para os estudos desta problemática real, foram realizados os seguintes ensaios acelerados, de forma isolada e, posteriormente, de forma combinada a fim de avaliar a influência da combinação dos agentes agressores sobre a penetração de cloretos.

3.3.1. Resistência à Penetração de Cloretos

Para caracterizar a resistência de um betão à penetração de cloretos é fundamental definir o coeficiente de difusão dos mesmos. O melhor método a adotar seria o da exposição natural e, partindo daí, determinaríamos os perfis aplicando a expressão resultante da 2ª Lei de Fick, resultando, para além do coeficiente de difusão, o valor da concentração de cloretos à superfície. Uma vez que determinar este coeficiente na condição mais favorável, seria um processo extremamente lento, foram adotados os seguintes procedimentos acelerados.

i. Ensaio de Migração em Regime não Estacionário

A caracterização da resistência à migração de cloretos foi realizada através de ensaios em regime não estacionário, baseados no CTH *rapid method*, já descrito no ponto 2.3.4. tendo sido seguidos os procedimentos da Especificação LNEC E463 (2004). Neste ensaio foram utilizados os provetes com uma razão a/l de 0,5 com incorporação de CV e ainda os provetes com uma razão de 0,55.

São muitos os investigadores que em ensaios de migração de cloretos extraem apenas uma fatia de 50 mm de largura do núcleo central do provete cilíndrico (100 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento), descartando cerca de 75% do betão usado para moldar os mesmos. Medeiros *et al.* (2012) avaliaram a influência do número de fatias extraídas de um provete $\phi 100 \times 200$ (mm), para tentar dar resposta às seguintes questões:

1) É possível extrair mais fatias de um mesmo provete sem perder a confiabilidade dos resultados?

2) A compactação das diferentes camadas de um provete será assim tão diferente que modifique significativamente os resultados?

De forma a obter as respostas, os autores realizaram o ensaio de migração de cloretos de acordo com a norma ASTM C1202/97, a uma diferença de potencial de 30V, em amostras com razões a/c de 0,5 e 0,65. Os resultados obtidos permitiram aos investigadores concluir que não existe influência significativa nos resultados de profundidade de penetração de iões cloreto, coeficiente de difusão de iões cloreto e porosidade das três fatias distintas extraídas da porção central de um único corpo de prova cilíndrico (100 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento). Isto significa que é possível usar mais de uma fatia de um provete $\phi 100 \times 200$ (mm) para um ensaio de migração de iões cloreto.

Desta forma, para o estudo foram utilizados provetes cilíndricos $\phi 100 \times 200$ (mm) que passado o período de cura de 90 dias foram cortados em 3 cilindros, ou fatias, com 50mm de altura, Figura 37.

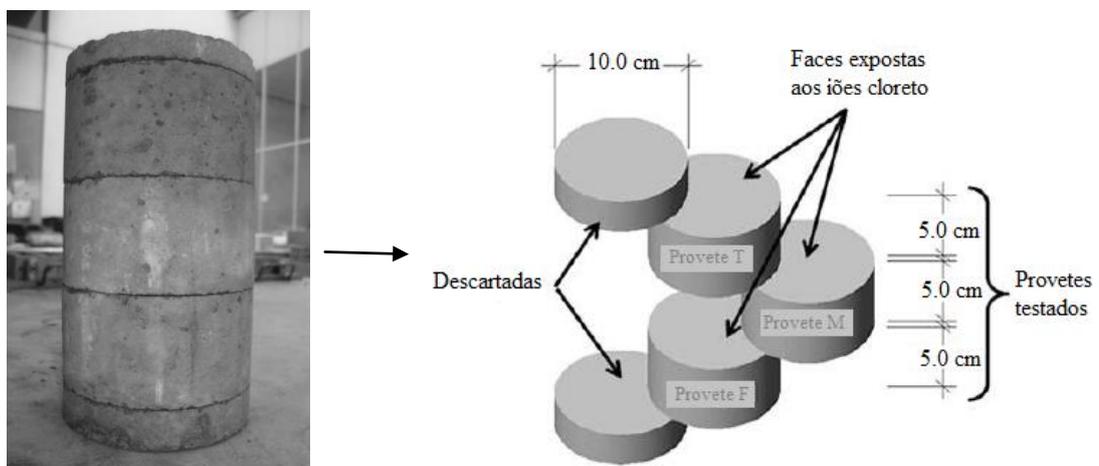


Figura 37: Esquema de corte e exposição aos cloretos, das amostras utilizadas.

Após selecionadas e identificadas as amostras para ensaio, as mesmas foram colocadas na câmara de vácuo, para que se pudesse proceder ao tratamento indicado na especificação utilizada. Estando posicionadas corretamente no interior da câmara, ou seja, com ambos os topos expostos, a pressão absoluta na câmara de vácuo, foi reduzida para valores de 10-50 mbar ou 1-5 kPa. O vácuo foi mantido durante 3 horas e encheu-se, posteriormente, o

recipiente com uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, garantindo que todos os provetes estavam imersos. O vácuo foi mantido por mais uma hora antes de deixar o ar entrar. Para terminar a fase de pré-condicionamento, os provetes foram mantidos na solução durante (18 ± 2) horas.

Passado o período estabelecido, foram preparadas as soluções catódicas e anódicas, a fim de dar início ao processo de penetração dos cloretos nas amostras. A solução catódica é uma solução a 10% em massa de NaCl em água (100g de NaCl em 900g de água), sendo a solução anódica uma solução de NaOH 0,3N em água destilada (aproximadamente 12g de NaOH num litro de água).

No reservatório catódico depositou-se cerca de 12l de solução 10%NaCl. Seguidamente foi preparada a montagem do ensaio de migração. Para tal, colocou-se o provete na manga de borracha e apertou-se a mesma com duas braçadeiras de aço inoxidável, de forma a garantir que não se misturavam as soluções. A Figura 38 mostra o momento em que o provete foi preparado para introdução no recipiente com a solução catódica.



Figura 38: Colocação dos provetes na manga de borracha e introdução na solução 10%NaCl.

Colocados os provetes na solução 10%NaCl, foi de seguida introduzida a solução NaOH 0,3N na manga. Para o efeito, e uma vez que se trata de 1l de solução, o mesmo foi distribuído uniformemente pelos provetes, num valor de 300ml, consoante o especificado na norma E463 (2004). Imersa na solução, foi inserida a malha de aço inoxidável que, ligada ao pólo positivo de uma fonte de alimentação, constituiu o ânodo. No reservatório criado na face superior do provete introduziu-se a solução do cátodo de modo a envolver outra malha em aço inoxidável que, em ligação com o polo negativo da fonte de alimentação, funciona como cátodo. A

diferença de potencial foi aplicada, com uma voltagem pré-estabelecida de 30V e registou-se a intensidade da corrente inicial que passou em cada provete. Quando necessário, ajustou-se a voltagem consoante os valores presentes na Tabela 15.

Tabela 15: Diferença de potencial e duração do ensaio de migração de um provete de betão com uma dosagem normal de ligante (LNEC E463, 2004).

Corrente Inicial (com 30V) (mA)	U após ajuste (V)	Nova corrente inicial admitida (mA)	Duração do ensaio t (horas)
$I_0 < 5$	60	$I_0 < 10$	96
$5 \leq I_0 < 10$	60	$10 \leq I_0 < 20$	48
$10 \leq I_0 < 15$	60	$20 \leq I_0 < 30$	24
$15 \leq I_0 < 20$	50	$25 \leq I_0 < 35$	24
$20 \leq I_0 < 30$	40	$25 \leq I_0 < 40$	24
$30 \leq I_0 < 40$	35	$35 \leq I_0 < 50$	24
$40 \leq I_0 < 60$	30	$40 \leq I_0 < 60$	24
$60 \leq I_0 < 90$	25	$50 \leq I_0 < 75$	24
$90 \leq I_0 < 120$	20	$60 \leq I_0 < 80$	24
$120 \leq I_0 < 180$	15	$60 \leq I_0 < 90$	24
$180 \leq I_0 < 360$	10	$60 \leq I_0 < 120$	24
$I_0 > 360$	10	$I_0 > 120$	6

Quando foi necessário efetuar um ajuste na voltagem, anotou-se novamente o valor da intensidade da corrente inicial, bem como o valor da temperatura da solução anódica, indicada pelo termómetro. Recorrendo ainda à Tabela 15, escolheu-se a duração do ensaio apropriada de acordo com a intensidade da corrente inicial. A Figura 39 mostra um dos momentos de ensaio, em que a voltagem foi ajustada para um valor de 50V, admitindo uma nova corrente para o conjunto em ensaio de migração, entre 25 e 35 mA, consoante o quadro em cima.



Figura 39: Sistema de ensaio ligado à fonte de alimentação após ajuste da voltagem.

Cumprida a duração do ensaio, registaram-se os valores da intensidade da corrente e da temperatura imediatamente antes do término do ensaio.

Após o desligar da corrente, desmontou-se o sistema, e com o objetivo de efetuar as medições da profundidade da penetração de cloretos, os mesmos foram seccionados axialmente por compressão diametral em duas partes. Usou-se de imediato a pulverização de AgNO_3 0,1N, sobre a superfície de fratura, obtendo posteriormente o precipitado branco do cloreto de prata (Figura 40). Uma vez bem visível a profundidade de penetração, registaram-se 7 profundidades com o recurso a uma craveira, conforme ilustra a Figura 41, o que resultou na obtenção da média das penetrações e consequente possibilidade do cálculo do coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário, D_{ns} , das amostras submetidas a ensaio (Equação 8).



Figura 40: Profundidade da penetração de cloretos (x_d) para o provete de referência.

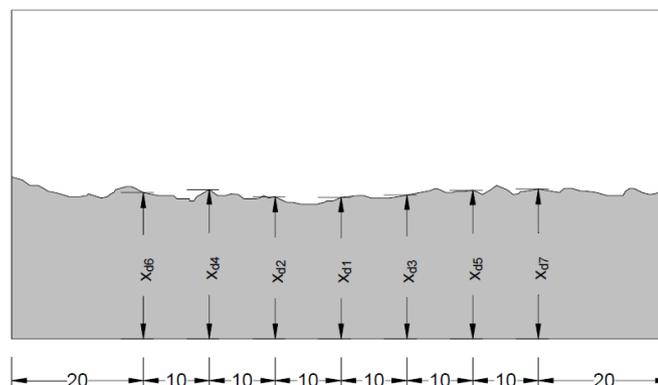


Figura 41: Profundidade da penetração dos cloretos em mm (Camões, 2002).

ii. Ensaio de Imersão

O ensaio de resistência à penetração de íões cloreto por imersão foi seguido à luz da Especificação LNEC E390 (1993). A mesma apresenta uma série de procedimentos e considerações, apresentadas seguidamente, que permitem, com base na medição do perfil da penetração de cloretos nas amostras, determinar, também, o coeficiente de difusão aparente.

De acordo com a especificação em estudo, para o ensaio foram utilizados provetes cilíndricos com uma altura de 75mm e um diâmetro de 100mm.

Uma vez preparadas as amostras, estas foram introduzidas numa solução saturada de hidróxido de cálcio, até que a sua massa não variasse mais que 0,1% por dia. Nesta fase, considerou-se que se alcançava a massa constante do provete, quando a diferença entre as massas obtidas em duas pesagens consecutivas, intervaladas pelo menos 24h, fosse inferior a 0,1% das médias de leitura.

Com uma massa constante, as amostras ficaram em ambiente de laboratório até secarem superficialmente a fim de se proceder ao processo de pintura, com tinta epoxídica, que serviu para isolar toda a superfície, exceto a base que permitiu a penetração dos cloretos. O processo de pintura levou 3 dias, sendo que no primeiro dia a pintura funcionou como uma aplicação primária (Figura 42 a); no segundo dia os poros foram efetivamente cobertos (Figura 42b); no terceiro dia os poros que ainda não estavam cobertos foram identificados e o epóxi foi novamente aplicado mas, desta vez, incidindo diretamente sobre os mesmos (Figura 42c). Seguidamente são apresentados os registos fotográficos dos diferentes momentos de pintura dos provetes usados no ensaio.



a) 1º Dia: aplicação primária.



b) 2º Dia: cobrimento dos poros.



c) 3º Dia: identificação dos poros e pintura sobre os mesmos.



d) Aspeto geral do provete pintado.

Figura 42: Processo de pintura do betão com tinta épxi, desde o 1º dia ao 3º dia.

Após a secagem da tinta, procedeu-se novamente à introdução dos provetes na solução saturada de hidróxido de cálcio até que a sua massa estabilizasse, Figura 43. Respeitado o erro de 0,1% na massa das amostras, foi preparada uma nova solução de hidróxido de cálcio, num novo recipiente, à qual se adicionou 15% de cloreto de sódio, e onde foram introduzidos todos os provetes submetidos a ensaio, em imersão total, Figura 44.



Figura 43: Provetes em imersão na solução saturada de hidróxido de cálcio.



Figura 44: Provetes em imersão na solução de cloreto de sódio.

O recipiente foi deixado em ambiente de laboratório, com a temperatura da solução a apresentar em média 20°C. Após os 4 meses de exposição à penetração de cloretos, os provetes destinados à determinação do teor de cloro total, foram retirados do ensaio e, sendo em seguida, extraídas as amostras de pó necessárias à determinação dos respetivos teores.

Para a retirada de pó, seguiu-se o procedimento exposto na RILEM TC 178-TMC: *Methods for obtaining dust samples by means of grinding concrete in order to determine the chloride concentration profile* (2013). A mesma sugere que as amostras sejam extraídas no sentido superfície-interior, com o recurso a um berbequim, a cada 5 mm, atingindo-se a profundidade de 3,0cm, o que resulta num total de 6 amostras por provete.

As Figuras 45 e 46, mostram o processo de extração de pó adotado, para a análise do teor de cloretos, num provete cúbico.

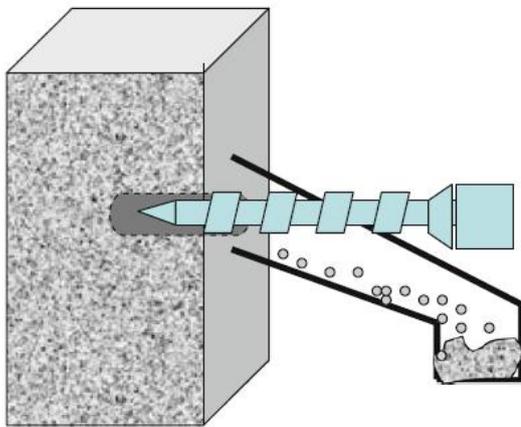


Figura 45: Perfuração para retirada de pó (RILEM TC 178-TMC).

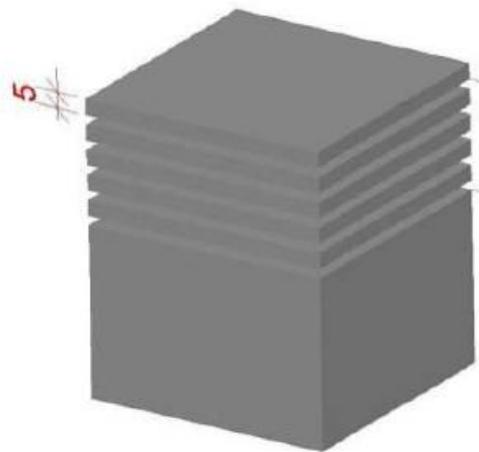


Figura 46: Profundidade pretendida para a retirada de pó - mm (Malheiro, 2013).

Em laboratório, este processo revelou-se um trabalho muito minucioso e moroso. Primeiramente, e com recurso à broca mais pequena (6mm) foram sendo marcadas as profundidades de 5mm e, a cada profundidade atingida, a broca de 6mm foi substituída pela broca de 16mm que serviu para recolher uma maior quantidade de pó nessa profundidade.

Após recolhido e guardado o pó e, antes de iniciar a marcação da próxima profundidade, tentou-se ao máximo remover o pó existente no furo a fim de reduzir a contaminação das amostras com o pó da profundidade anterior (Figura 47).



a) Brocas utilizadas para retirada de pó (1,6 e 0,6 cm).



b) Marcação dos pontos para perfuração.



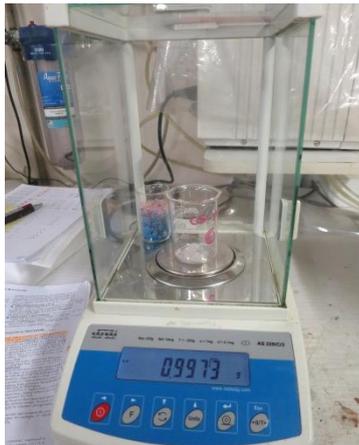
c) Remoção do pó a uma determinada profundidade.



d) Aspeto final do provete recolhidas as amostras de pó nas 6 profundidades estudadas.

Figura 47: Processo de retirada de pó, a profundidade controlada, para determinação do perfil de cloretos.

Para a determinação deste teor de cloretos, foi seguida a norma RILEM TC 178-TMC: *Analysis of total chloride content in concrete* (2002), recorrendo ao Método de Análise Volhard, para extrair e quantificar o conteúdo total de cloretos na amostra. De forma sucinta, este método, consiste na precipitação do cloreto pela adição de nitrato de prata (AgNO_3) e posterior titulação do excesso deste reagente com tiocianato de amônio (NH_4SCN), utilizando sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) como indicador. A Figura 48 resume o procedimento realizado para as 72 análises efetuadas.



a) Pesagem precisa da amostra.



b) Ataque ácido.



c) Filtragem.



d) Titulação.

Figura 48: Resumo do processo experimental para determinação do teor de cloretos totais.

3.3.2. Resistência à Carbonatação

Este ensaio acelerado, consiste na determinação das profundidades de carbonatação em provetes de betão endurecido, com base na especificação do LNEC, E391 (1993).

De acordo com a investigação realizada, a etapa do pré-condicionamento é aquela que antecede o ensaio de resistência à carbonatação. Para a sua execução, numa primeira fase procurou-se garantir o equilíbrio entre o ambiente e o provete e, numa segunda fase, redistribuir a quantidade de água interna na amostra, para que haja menos diferenças entre superfície e interior. Para tal, recorreu-se ao uso da câmara húmida do Laboratório de Estruturas da Universidade do Minho, onde se colocaram as amostras para ensaio (Figura 49 a) e à qual foi realizado um ajuste de 60HR, a uma temperatura de 20°C. Segundo Parrott

(1987), e como já havia sido referido no estado do conhecimento, a taxa de carbonatação máxima é verificada em humidades medianas, ou seja, para um valor de 60% e uma vez que o objetivo é avaliar o efeito da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos, fixou-se o valor proposto pelo autor, de forma a obter maiores profundidades de carbonatação. Após a estabilização da massa, os provetes foram retirados da câmara e revestidos com parafina.

O processo de revestimento com parafina, Figura 49 b, consistiu na pintura a quente e consequente eliminação dos poros de todas as faces do provete, exceto a base, que servirá de entrada para o CO₂. Uma vez pintados e eficazmente isolados com papel filme (Figura 49 c), os provetes foram introduzidos na estufa, a uma temperatura de 40°C, durante 20 dias, completando assim o período de pré-condicionamento. A fim de garantir que houve redistribuição do teor em água no provete e não a sua evaporação, controlou-se a perda de água, efetuando uma pesagem antes e depois da entrada dos provetes na estufa, confirmando-se que esta perda foi, em média, sempre inferior a 0,12%.



a) Provetes a 60HR e 20°C.



b) Provetes pintados com parafina.



c) Provelte isolado com papel filme.

Figura 49: Etapas do pré-condicionamento das amostras a carbonatar.

Passados os 20 dias, os provetes foram então desembulhados, arrefecidos a temperatura ambiente (aproximadamente 2 horas) e, posteriormente, submetidos ao processo de carbonatação acelerada, sendo introduzidos na câmara de carbonatação, que se encontrava a uma humidade relativa de $55 \pm 5\%$, à temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e com uma concentração de $5 \pm 0,1\%$ de CO₂, condições que foram mantidas durante todo o ensaio. Uma vez penetrado o CO₂, no tempo estabelecido para o ensaio, 1, 2 e 3 meses, os provetes foram partidos diametralmente. Para a obtenção dos valores da profundidade de penetração do CO₂, foi seguida a metodologia preconizada na RILEM CPC-18, que para além de sugerir a aspersão de uma solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%, possibilitando a medição da profundidade

da frente carbonatada na amostra ensaiada, Figura 50, sugere as formas de medição para as diferentes situações de desenvolvimento da frente carbonatada, seja ela paralela ou irregular em relação à superfície.



Figura 50: Profundidade da frente de carbonatação para o provete de referência.

Como é possível verificar na Figura 51, sendo a carbonatação paralela à superfície, o valor da profundidade corresponde à distância entre a superfície e a frente carbonatada. Havendo irregularidades, a norma sugere que seja medido o valor médio e o valor máximo da profundidade.

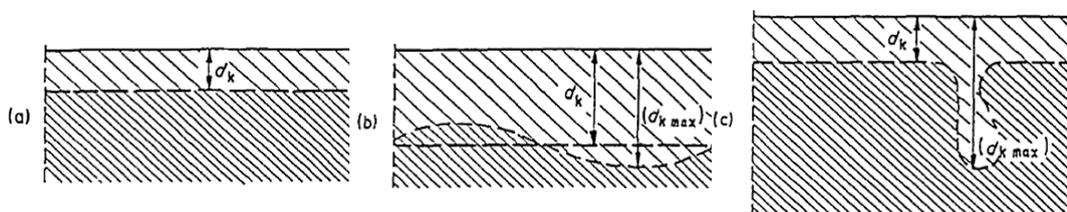


Figura 51: Tipos de apresentação da frente de carbonatação (RILEM CPC-18).

3.4. A Ação Combinada da Carbonatação e dos Cloretos

Foi nesta tarefa que foram desenvolvidos os maiores esforços para alcançar os objetivos estipulados. Seguidamente serão apresentados os processos experimentais utilizados para estudar a influência da ação combinada da carbonatação e dos cloretos na avaliação do coeficiente de difusão dos íons de cloro em betões carbonatados. Para tal, foram estabelecidas duas principais frentes de trabalho: o ensaio de carbonatação seguida de difusão por migração e o ensaio de carbonatação seguida de difusão por imersão. Foi ainda estabelecida uma terceira frente de trabalho que diz respeito aos ensaios de referência, ou seja, ensaios

isolados, onde foram submetidos aos ensaios de migração, imersão e carbonatação provetes não contaminados pelo CO₂. Desta forma, após conhecer os resultados do coeficiente de difusão dos cloretos em betões carbonatados e a forma como os cloretos penetram neste mesmo betão, será possível fazer a comparação com os betões de referência verificando assim, a influência da carbonatação nestes resultados.

3.4.1. Carbonatação Seguida de Difusão por Migração

Nesta frente de trabalho, em que se estudou o comportamento dos cloretos em betões carbonatados, foi feita a combinação do ensaio de resistência à carbonatação, com o ensaio de migração em regime não estacionário.

Utilizaram-se para este ensaio combinado, os provetes com uma razão a/l de 0,55 e de 0,5 com incorporação de cinzas volantes. Para o efeito, foram utilizados 3 provetes de cada uma das composições, em cada período de ensaio.

Após o período de cura e de pré-condicionamento especificado no ensaio de resistência à carbonatação, os provetes foram submetidos ao processo de penetração de CO₂, sendo colocados na câmara de carbonatação de acordo com as condições mencionadas pela norma LNEC E391 (1993). A fim de estudar a influência da profundidade de carbonatação sobre o coeficiente de difusão de cloretos, os provetes permaneceram na câmara por diferentes períodos: 1, 2 e 3 meses. Ao fim de cada mês, foram retirados provetes da câmara, que foram submetidos de imediato, ao ensaio de migração em regime não estacionário, segundo a metodologia proposta pelo LNEC E463 (2004), já apresentada neste capítulo.

Para este processo foram utilizados 3 provetes das composições estudadas em cada período de carbonatação. No entanto, uma vez que os provetes se encontravam devidamente protegidos pela parafina, como ilustra a Figura 52, que garantia a entrada do agente agressor, em apenas uma face, antes de iniciar o ensaio de migração, a parafina foi removida de todas as faces anteriormente isoladas.

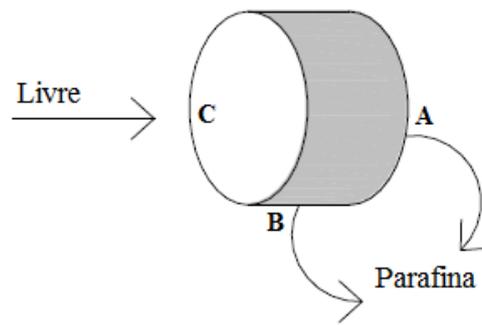


Figura 52: Tipologia do provete utilizado no ensaio combinado por migração.

De forma a garantir que o ensaio de penetração de cloretos, realizado por migração, não era comprometido pela possível intrusão mais profunda da parafina, nos poros da base dos provetes (face A, da Figura 52), a mesma foi retificada, Figura 53. O processo de retificação da base, mostrou ser um processo trabalhoso e cauteloso, dada a necessidade de manter o provete em condições próprias para o ensaio, que dada a dimensão e funcionamento da máquina, poderia ser facilmente destruído. Durante o processo de retificação da base foram removidos, em média, 2 mm.



Figura 53: Máquina retificadora utilizada para remoção da parafina.

Preparados os provetes carbonatados, os mesmos foram colocados em vácuo, obedecendo a todo o processo de pré-condicionamento, do ensaio de migração em regime não estacionário, consoante as normas e procedimentos já apresentados.

A colocação dos provetes nas mangas (Figura 38), uma vez que se pretende avaliar a influência da carbonatação sobre a penetração de cloretos, respeitou o seguinte princípio: a

base que foi exposta à ação do CO₂, foi aquela que também foi exposta à penetração dos cloretos, sendo a face retificada, a face em contacto com a solução anódica, garantindo que a ação da corrente elétrica estabelecida força a migração dos iões cloro presentes na solução cátodo, pela face carbonatada da amostra.

No final de cada ensaio de migração, os provetes foram partidos diametralmente e uma das suas metades foi aspergida com nitrato de prata, indicador da presença de cloretos na amostra, enquanto a segunda metade, foi aspergida com fenolftleína, indicador de pH que permitiu determinar a profundidade da frente de carbonatação do provete de betão, identificada na Figura 54.



Figura 54: Identificação da profundidade de carbonatação e de penetração de cloretos nos provetes em provetes submetidos ao ensaio combinado por migração.

A Figura 55 ilustra o desenvolvimento dos ensaios no tempo, sendo apresentadas as semanas ocupadas para cada uma das etapas já referidas, com PC – período de pré-condicionamento, C₁, C₂ e C₃, período de carbonatação para 1, 2 e 3 meses, respetivamente, e M, semana do ensaio de migração em regime não estacionário para cada mês.

1			2			3			4			5			6			7			8			9					
CURA									PC			C ₁			M			C ₂			M			C ₃			M		

Figura 55: Desenvolvimento do ensaio de Carbonatação seguido de Difusão por Migração, no tempo.

3.4.2. Carbonatação Seguida de Difusão por Imersão

À semelhança do que aconteceu anteriormente, neste ensaio foi abordado outro processo para avaliar o efeito da frente de carbonatação, na penetração dos íões cloreto através da análise do perfil de cloretos. O procedimento adotado, para combinar os ensaios de resistência à carbonatação, com o ensaio de difusão de cloretos por imersão, é semelhante ao processo anterior. No entanto, após os diferentes períodos de exposição à carbonatação (1 e 2 meses), os provetes, foram imersos numa solução aquosa contendo 15% de NaCl, conforme a norma LNEC E390 (1993), referente ao ensaio de imersão.

Para a avaliação da ação combinada da carbonatação e dos íões cloro, por meio de difusão por imersão foram utilizadas as combinações de provetes com a razão a/l igual a 0,5, com e sem incorporação de CV.

Tal como aconteceu com os provetes que foram submetidos à ação combinada anterior, os provetes em estudo neste ensaio, foram também preparados para que apenas ficasse exposta uma das bases da amostra cilíndrica ao CO₂ e aos cloretos, como ilustra a Figura 56. Ao contrário dos provetes anteriores, que foram pintados com parafina, estes, uma vez que seriam submetidos ao ensaio de difusão de cloretos por imersão, exigiam uma cobertura extremamente eficiente que garantisse a total estanquidade das zonas protegidas, durante o período de imersão na solução com cloretos, pelo que se utilizou uma tinta de base épxi, aplicando o método já descrito anteriormente.

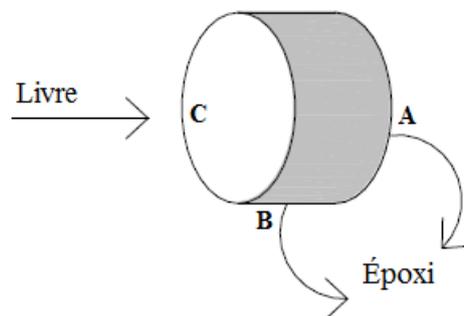


Figura 56: Tipologia do provete utilizado no ensaio combinado por imersão.

Após tratamento dos provetes, os mesmos foram colocados na câmara húmida, obedecendo ao período de pré condicionamento do ensaio de resistência à carbonatação e só depois foram

colocados na câmara de CO₂, consoante o procedimento já apresentado. Ao fim do período de exposição, de um mês, os provetes contaminados com CO₂ foram retirados e colocados na solução saturada Ca(OH)₂, a fim de estabilizarem a sua massa, e serem colocados em imersão na solução de cloretos. Passados os 4 meses imersos em 15% de NaCl, os provetes já penetrados pela carbonatação e também pelos iões cloro, foram retirados da solução e submetidos ao processo de retirada de pó que permitiu o traçado do perfil de cloretos totais, consoante as especificações já mencionadas anteriormente.

Retirado o pó de cada um dos provetes, a fim de verificar a profundidade de carbonatação e também aferir se a penetração de cloretos corresponde ao observado na curva traçada, os provetes foram partidos diametralmente e aspergidos numa das partes com fenolftleína e na outra parte com a solução de nitrato de prata, Figura 57.

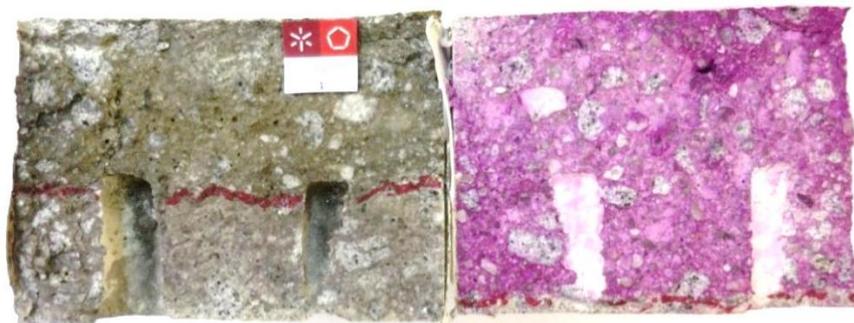


Figura 57: Identificação da profundidade de carbonatação e de penetração de cloretos nos provetes em provetes submetidos ao ensaio combinado por imersão.

O desenvolvimento dos ensaios no tempo é apresentado seguidamente, Figura 58, representando PC, o período de pré-condicionamento dos provetes, C₁, o período de carbonatação e I₁ início do período de imersão, após 1 mês de ataque de CO₂.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CURA			PC	C ₁	I				

Figura 58: Desenvolvimento do ensaio de carbonatação seguido de difusão por imersão, no tempo.

3.5. Ensaios de Referência

Para uma interpretação mais completa dos resultados obtidos nos ensaios combinados, torna-se necessário conhecer os resultados para os mesmos ensaios mas de forma isolada, ou seja, conhecer os resultados para os ensaios de referência, possibilitando a análise da influência da carbonatação no coeficiente de difusão dos cloretos e na forma como os cloretos penetram no betão. Seguidamente são feitas algumas considerações gerais que foram tidas nos ensaios de referência, já apresentados nos ensaios acelerados.

i) Migração em Regime não Estacionário

Para este ensaio, foram utilizados provetes com as composições 0,55 e 0,5CV de forma a poderem ser comparados com o ensaio combinado de carbonatação seguido de difusão por migração. Os princípios metodológicos aplicados foram exatamente os mesmos apresentados no ponto i) do subcapítulo 3.3.1.

De notar, que para este ensaio, e após o tempo de cura dos provetes, os mesmos foram preservados em ambiente de laboratório, protegidos contra a carbonatação natural, com película plástica, até à data de realização do ensaio. Antes de ensaiados, e tal como aconteceu no ensaio combinado, os provetes utilizados nesta frente de trabalho foram retificados para que a comparação dos resultados deste ensaio, com os resultados do ensaio combinado, seja a mais correta possível.

De referir ainda, que as idades dos provetes aqui ensaiados coincidem com as idades dos provetes usados no ensaio combinado.

ii) Imersão

Comparativamente ao ensaio anterior, neste ponto também foram utilizados os provetes que permitem a comparação com o respetivo ensaio combinado. Para tal, foram submetidos os provetes com uma razão 0,5, com e sem incorporação de CV, ao ensaio de imersão, já apresentado no ponto ii) do subcapítulo 3.3.1.

Tal como aconteceu no ensaio de migração, neste ensaio de penetração de cloretos em amostras de betão por imersão, após o tempo de cura dos provetes, os mesmos foram preservados em ambiente de laboratório, protegidos da carbonatação, até à data de realização do ensaio, que coincidiu com as idades dos provetes usados no ensaio que combina a carbonatação e a penetração de cloretos por imersão.

iii) Carbonatação

Para a avaliação da resistência à ação do CO_2 foram utilizados os provetes com todas as razões a/l estudadas na dissertação (0,55 e 0,5) com e sem incorporação da adição mineral CV. Desta forma, será possível comparar o efeito das cinzas volantes na frente de carbonatação dos provetes, quando comparados com os provetes sem incorporação mineral.

Todos os provetes ensaiados nos ensaios combinados, como já tinha sido referido, após partidos diametralmente, foram aspergidos numa das partes com fenolftleína e noutra das partes com nitrato de prata. Pegando no exemplo da Figura 59, no que respeita à carbonatação, verificou-se que as metades dos provetes que sofreram penetração de cloretos e foram aspergidas com fenolftleína (direita), quando comparadas com as metades dos provetes de referência (esquerda), mostram profundidades de carbonatação idênticas. Assim sendo, os valores da profundidade de carbonatação para os ensaios de referência foram calculados também com base nas metades dos provetes que sofreram intrusão de cloretos e foram aspergidas com a fenolftleína.



Figura 59: Comparação das frentes de carbonatação obtidas nos provetes de referência e no provete submetido ao ensaio de migração em regime não estacionário.

3.6. Parâmetros de Durabilidade do Betão

O objetivo desta última frente de trabalho foi perceber como os agentes agressores, de forma combinada e isolada, influenciam estes parâmetros de durabilidade relacionados com a estrutura porosa do betão: absorção de água por capilaridade e absorção de água por imersão.

Para tal, estudou-se o impacto da utilização de provetes provenientes do ensaio combinado de carbonatação seguido de difusão de cloretos por migração e do ensaio isolado de difusão de cloretos por migração, na absorção de água. Por uma questão de tempo, este estudo não foi realizado para o ensaio combinado de carbonatação seguido de difusão de cloretos por imersão.

No estudo da influência do efeito da carbonatação na penetração dos iões cloro, foram estabelecidos diferentes períodos: 1, 2 e 3 meses. Para a avaliação da absorção de água por capilaridade e imersão, através dos ensaios seguidamente descritos, o processo foi também realizado consoante os diferentes períodos de carbonatação. Ou seja, após o primeiro mês de exposição ao CO₂, os 3 provetes expostos a este agente agressor, foram ensaiados segundo o ensaio de difusão por migração, e posteriormente, em vez de serem destruídos para aferir profundidades de penetração, foram submetidos ao processo que permite averiguar a capacidade de absorção de água das amostras contaminadas quer pela carbonatação como pelos iões cloro. O processo repetiu-se para o segundo e terceiro mês de exposição na câmara de CO₂.

Paralelamente ao ensaio combinado de carbonatação e penetração dos iões cloreto, foi realizado um ensaio de migração, com provetes não contaminados pela carbonatação, nas mesmas datas que o ensaio anterior, onde posteriormente, foi submetido ao ensaio de absorção por capilaridade e imersão, sendo possível através dos resultados obtidos comparar o efeito isolado da profundidade da penetração destes iões na absorção de água das amostras.

O processo para os provetes com uma razão a/l de 0,55, foi realizado consoante o proposto, no primeiro, segundo e terceiro mês. Contudo, por falta de amostras necessárias ao completo estudo, para a razão a/l de 0,5 com incorporação de cinzas volantes, o estudo prendeu-se somente para o 3º mês de carbonatação, sendo possível, posteriormente, comparar com o

terceiro mês da outra razão a/l estudada. Obtidos os resultados de ambas as frentes de trabalho, foram então comparados os ensaios de referência, de ambas as composições, com os ensaios combinados, em que os provetes foram expostos, nos diferentes períodos, à ação dos agentes agressores.

Seguidamente são apresentados os procedimentos adotados na execução em laboratório dos ensaios de absorção de água por capilaridade e por imersão realizados no presente trabalho.

3.6.1. Absorção de Água por Capilaridade

A absorção de água por capilaridade é a diferença entre a massa do provete de betão endurecido que teve com uma das faces em contacto com a água durante um determinado tempo e a massa do provete seco, dividido pela área da superfície em contacto com a água (LNEC E393, 1993). Para a realização do ensaio de absorção de água por capilaridade, foram seguidos os procedimentos da especificação LNEC E393 (1993). Para o estudo da absorção de água por capilaridade, foram utilizados os provetes com uma razão a/l de 0,55, sem cinzas volantes, e de 0,5 com cinzas volantes.

O ensaio começa com o início da secagem dos provetes na estufa, regulada para uma temperatura de 40°C, durante 20 dias. Foi ainda controlada a estabilidade da massa segundo o critério da diferença entre as massas obtidas em duas pesagens consecutivas, intervaladas pelo menos 24h, ser inferior a 0,1% das médias de leitura. Após verificadas as condições, foi pesada e registada a massa inicial do provete, M_0 , expressa em gramas.

Após secagem e posterior arrefecimento até atingir a temperatura ambiente, as faces de cada provete, adjacentes à face através da qual ocorrerá a absorção de água, foram isoladas ao longo de 15 mm da sua altura (Figura, 60). Este procedimento permitiu que a absorção fosse feita unicamente através de uma das faces, neste caso a face inferior. Após a conclusão da preparação dos provetes, estes foram posicionados em suportes com recipientes apropriados, enchendo-se cuidadosamente com água até um nível de 5 ± 1 mm acima da face inferior, evitando molhar as faces desprovidas da pintura, como pode ser observado na Figura 61.



Figura 60: Proteção das faces das amostras. **Figura 61:** Provetes em ensaio de absorção capilar.

Organizados com os provetes, os recipientes foram devidamente cobertos durante todo o ensaio, de forma a reduzir as trocas de água com o exterior, sendo que o nível da água foi mantido constante durante todo o processo. De maneira a quantificar a água absorvida, foram realizadas sucessivas pesagens dos provetes, perfazendo 8 dias (Tabela 16) e com início no primeiro contacto dos provetes com a água, o que obrigou ao cumprimento dos intervalos de tempo definidos no quadro que em baixo é apresentado. As sucessivas pesagens foram sempre efetuadas depois de escorrida a água superficial.

Tabela 16: Frequência de pesagem dos provetes no ensaio de absorção de água por capilaridade.

Pesagem	Tempo
1	10 min
2	30 min
3	60 min
4	1h30m
5	2h
6	2h30m
7	3h
8	4h
9	5h
10	6h
11	7h
12	1dia
13	2dias
14	3dias
15	4dias
16	8dias

Com base nas pesagens realizadas, a absorção capilar num determinado momento, t_i , é calculada dividindo o aumento da massa $M_i - M_0$ pela área da face inferior do provete que esteve em contacto com a água. Segundo a especificação LNEC E393 (1993), pode ser calculada a altura da ascensão capilar que é obtida através da média aritmética das quatro alturas. No entanto, devido à dificuldade de perceção e precisão na medição das alturas, este parâmetro não foi determinado.

Após cumpridas as pesagens para todos os tempos, calculou-se o coeficiente de absorção capilar com base nas primeiras 4 horas de ensaio, segundo o método dos mínimos quadráticos.

3.6.2. Absorção de Água por Imersão

Para o estudo deste parâmetro de durabilidade, foram utilizados provetes com e sem incorporação de cinzas volantes, com uma razão a/l de 0,5 e 0,55, respetivamente. Os provetes utilizados neste processo experimental cumprem com a especificação LNEC E394 (1993), e foram ensaiados segundo a mesma, a fim de determinar a absorção de água por imersão.

O processo do ensaio, tal como na absorção de água por capilaridade, é relativamente simples e, aproveitando a absorção realizada durante o ensaio anterior, foi apenas necessário proceder à saturação dos provetes. À semelhança do que aconteceu em ensaios anteriores, considerou-se uma massa constante, quando em pesagens consecutivas, intervaladas de pelo menos 24h, a diferença das massas é inferior a 0,1% da média das duas leituras. Antes das pesagens houve o cuidado de retirar a água superficial de todos os provetes pela passagem de um pano húmido espremido. Uma vez saturados, procedeu-se à pesagem dos provetes, com a superfície seca e após imersão em água, sendo registadas as respetivas massas (massa do provete saturado com a superfície seca, m_1 , e massa hidrostática, m_2).

A massa seca, m_3 , utilizada para cálculo da absorção de água por imersão, é a mesma massa seca utilizada para o ensaio de absorção por capilaridade. Com base nas pesagens realizadas, o valor da absorção de água por imersão à pressão atmosférica, foi calculado, recorrendo à seguinte Expressão 11.

$$A = \frac{m1 - m3}{m1 - m2} \times 100 \quad (11)$$

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos após a execução de todas as frentes laboratoriais apresentadas no Capítulo 3.

De forma a avaliar a influência da carbonatação no coeficiente de difusão de cloretos, primeiramente são apresentados os resultados de referência que correspondem à ação individual dos agentes agressores, Cl^- e CO_2 , nas amostras de betão ensaiadas.

Uma vez expostos estes resultados, os mesmos são comparados com os resultados obtidos através dos ensaios combinados. Neste caso, o ensaio de resistência à carbonatação foi combinado com dois ensaios que envolvem a ação dos iões cloreto: migração e imersão.

Por último, são apresentados os resultados referentes aos ensaios de absorção de água por capilaridade e por imersão, que ajudarão a perceber como os agentes agressores, de forma combinada e isolada, influenciaram estes parâmetros de durabilidade.

4.2.A Ação Individual dos Agentes Agressores: Iões Cloreto e Carbonatação

4.2.1. Avaliação do Coeficiente de Difusão dos Iões Cloro – Ensaio de Migração em Regime não Estacionário

Seguidamente é apresentado o comportamento do betão face aos ensaios de migração. Embora não possam ser diretamente comparados com os resultados obtidos no ensaio de imersão, fornecerão indicações relevantes nos estudos acerca do comportamento das diferentes composições.

Na Figura 62, são apresentados os coeficientes de difusão de cloretos resultantes dos ensaios de migração, para as duas composições em estudo.

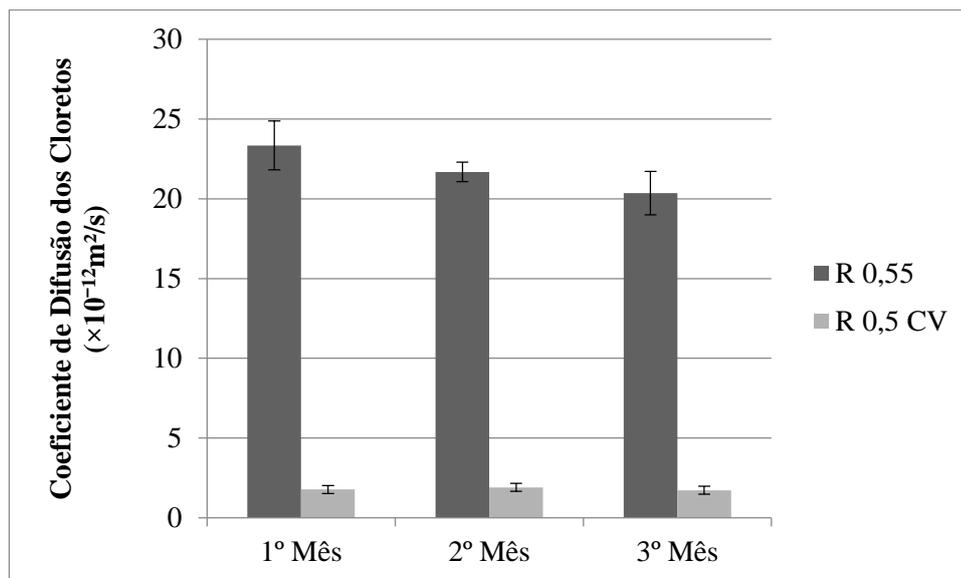


Figura 62: Coeficientes de Difusão dos Cloretos para o Ensaio de Migração em Regime não Estacionário – razão a/l 0,55 e 0,5CV.

Avaliando o comportamento da difusão dos cloretos nos três períodos de ensaio, e primeiramente para a razão a/l de 0,55, é possível verificar uma redução na difusibilidade dos cloretos ao longo do tempo. Os valores obtidos para a composição sem incorporação de CV, com um coeficiente de difusão de cloretos inicial de $23,35 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e um final de $20,35 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, mostram a influência do tempo de cura na penetração de cloretos, existindo uma redução do coeficiente quando comparamos os valores determinados no primeiro e no terceiro mês. Este facto apoia os estudos de Neville (1997) e Metha e Monteiro (2008), que conforme apresentado no Capítulo 2, afirmam que o transporte de cloretos varia no sentido inverso ao tempo de cura, devido às reações químicas relativas à hidratação do betão que refinam toda a rede porosa da amostra, diminuindo os poros e, conseqüentemente, a penetração dos cloretos por meio do mecanismo da difusão.

Quando comparados os resultados dos coeficientes de difusão de cloretos nas amostras sem incorporação de CV, com os resultados obtidos para as amostras contendo esta adição, não restam dúvidas que as cinzas aumentam a resistência à penetração de cloretos. Ao contrário do que se verificou no na razão a/l de 0,55, o coeficiente de difusão dos cloretos para o primeiro mês de ensaio fixou-se nos $1,77 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e não mostrou uma tendência regressiva, tendo inclusive aumentado 7% do primeiro para o segundo mês e diminuído 10% do segundo

para o terceiro mês. Considerando o desvio padrão, é possível afirmar que, para os diferentes períodos de ensaio, a diferença no coeficiente de difusão é praticamente desprezável.

Comparando as duas composições estudadas no ensaio de migração em regime não estacionário, e fazendo a análise da adição das CV, neste contexto, é possível verificar, à semelhança do que verificou Page *et al.* (1981) e Chaleea *et al.* (2010), que as CV quando incorporadas em betões submetidos apenas à ação dos Cl^- , contribuem de maneira importante para a inibição da penetração destes íons no betão. No caso em estudo é possível verificar uma redução aproximada de 90% no valor do coeficiente de difusão de cloretos quando comparado com os resultados obtidos na composição 0,55. O aumento da quantidade de aluminatos proporcionada pela substituição de parte do cimento por cinzas volantes, é apontada por Alonso *et al.* (1994), como a principal razão pela diferença observada nestes resultados, contudo, e apesar não ser a principal responsável pelo aumento da resistência à penetração de cloretos, a diminuição da razão a/l também deve ter contribuído para o melhor desempenho do betão com CV.

4.2.2. Avaliação da Resistência à Penetração de Cloretos – Ensaio de Imersão

De acordo com a Especificação do LNEC E463 (2004), o valor do coeficiente de difusão dos cloretos por meio do ensaio de migração em regime não estacionário, não pode ser diretamente comparado com o resultado do coeficiente de difusão aparente, obtido através Especificação do LNEC E390 (1993), que determina a resistência à penetração de cloretos através do ensaio de imersão.

Desta forma, optou-se por mostrar os valores da profundidade de penetração dos cloretos (Tabela 17), medidos diretamente dos provetes diametralmente partidos após o ensaio de imersão na solução de NaCl, por 4 meses, para as razões a/l estudadas, 0,5 e 0,5CV, e o perfil de cloretos totais (Figura 63), que representa graficamente a variação do teor de cloretos às várias profundidades (C_x), com a profundidade x , a fim de verificar, se se confirma, ou não, a tendência apresentada no ensaio de migração.

Tabela 17: Valores da penetração de cloretos das amostras, 0,5 e 0,5CV – ensaio de referência.

	Penetração de Cloretos (mm)	DP
Razão 0,5	26,83	1,67
Razão 0,5CV	9,26	0,32

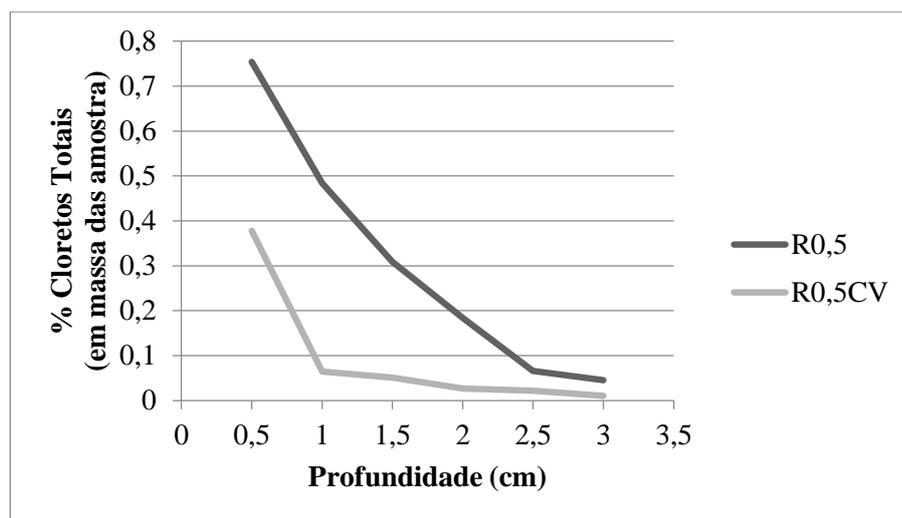


Figura 63: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para as composições em estudo, 0,5 e 0,5CV, e sujeitas apenas à ação dos Cl^- .

Apenas com base nos resultados apresentados na Tabela 17, é possível verificar que à semelhança do que aconteceu no ensaio de migração, a penetração de cloretos na mistura sem incorporação mineral, é visivelmente superior à que ocorreu nas amostras com adição de CV.

Atendo aos perfis apresentados, é possível, além da verificação da tendência esperada, a conclusão de que efetivamente a concentração de cloretos, varia do exterior para o interior das amostras de betão, de maneira diferente para as diferentes situações estudadas. Na razão a/l igual a 0,5 é possível verificar um decréscimo gradual do teor de Cl^- , nas diferentes profundidades medidas. Já para a razão com CV, tal como concluiu Jung *et al.* (2007) no seu estudo do coeficiente de difusão de cloretos em betões com CV, a concentração superficial destes iões é muito superior à concentração que penetra para o interior, sendo possível verificar, no caso em estudo, uma queda abrupta no teor de cloretos, da profundidade 0,5mm para 1mm.

4.2.3. Avaliação da Profundidade de Carbonatação – Ensaio de Resistência à Carbonatação

Para perceber o comportamento de difusibilidade dos cloretos nos provetes carbonatados, é imperioso analisar primeiramente as profundidades de carbonatação atingidas para os diferentes períodos de ensaio. Na Figura 64 são apresentadas as profundidades de carbonatação alcançadas. Como já foi explicado no Capítulo 3, estes valores foram determinados a partir das mesmas amostras utilizadas para o ensaio de migração em regime não estacionário.

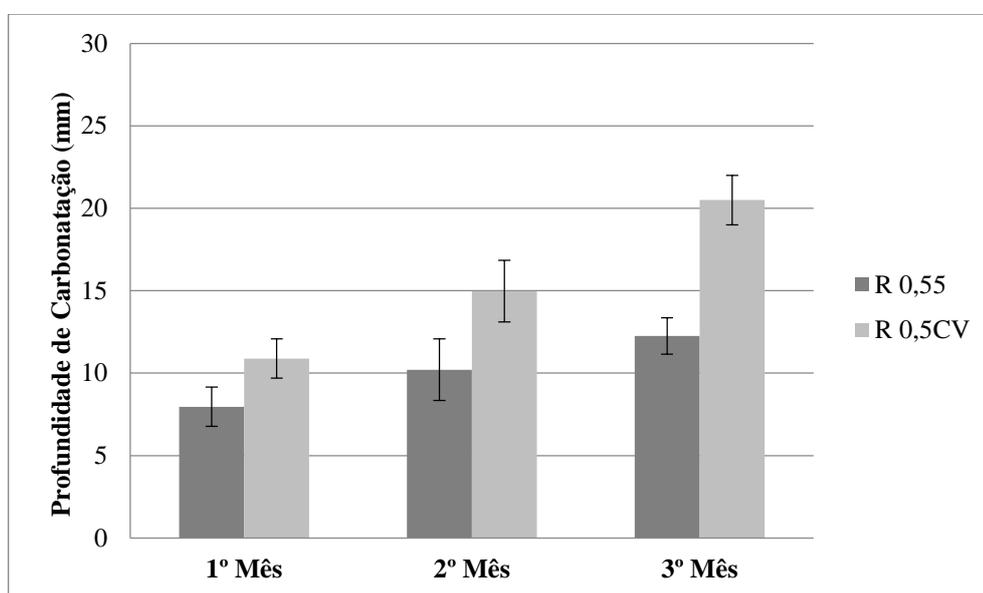


Figura 64: Resultados do ensaio de resistência à carbonatação para as composições em estudo, 0,55 e 0,5CV.

Observando a Figura 64, independentemente da composição estudada, a primeira análise a salientar é, de facto, o aumento da profundidade de carbonatação com o aumento do tempo de exposição ao dióxido de carbono, facto também verificado no estudo realizado por Younsi *et al.* (2013). Considerando a evolução de mês a mês, com os fatores relativos ao ambiente controlados ($55 \pm 5\% \text{HR}$ e $20 \pm 3^\circ\text{C}$) e com uma concentração de $5 \pm 0,1\%$ de CO_2 , é possível verificar para o caso da composição sem adição de CV, e partindo de uma profundidade de carbonatação de 7,96mm, um avanço de aproximadamente 2,25mm do primeiro para o segundo mês e um avanço de 2,04mm do segundo para o terceiro mês. Já nas amostras contendo CV, as profundidades atingidas foram superiores, sendo a inicial de 10,88mm, a do

segundo mês de 14,97mm e a final de 20,50mm. Em termos percentuais, e com base nos resultados apresentados, fazendo uma análise do primeiro para o último mês de ensaio, falamos de frentes carbonatadas com uma evolução de 54%, para a razão a/l 0,55, e 88%, razão a/l 0,5CV.

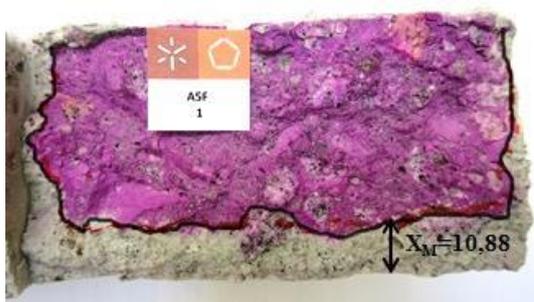
A Figura 65 mostra a evolução da frente de carbonatação para as composições estudadas. Uma vez que são comparadas duas composições com porosidades bastante similares (facto verificado por meio dos ensaios de abaixamento e de absorção de água por capilaridade e imersão), acredita-se que a queda da alcalinidade, provocada pela diminuição dos teores de CH na solução dos poros do betão contendo cinzas volantes é, provavelmente, a causa de uma frente carbonatada quase duplicada em apenas 3 meses de exposição ao CO₂ (Figura 65 c e d). Por outro lado, e com uma reserva alcalina superior, as amostras com uma razão a/l 0,55, só no terceiro mês de ensaio, atingiram a profundidade de carbonatação medida no primeiro mês de ensaio das amostras contendo cinzas volantes (Figura 65 b e c).



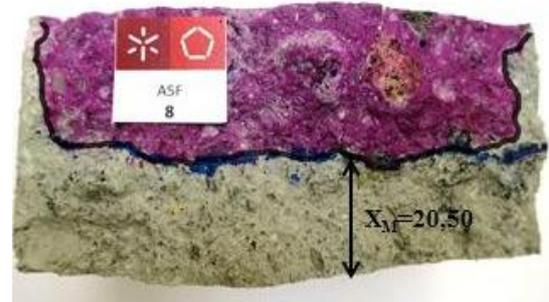
a) Frente carbonatada para o 1º mês da razão 0,55



b) Frente carbonatada para o 3º mês da razão 0,55



c) Frente carbonatada para o 1º mês da razão 0,5 CV



d) Frente carbonatada para o 3º mês da razão 0,5 CV

Figura 65: Evolução da frente de carbonatação para as composições estudadas.

Por fim, foi também medida a profundidade de carbonatação, de 1 mês de exposição, das amostras submetidas ao ensaio de imersão, tendo-se verificado para as amostras 0,5CV uma profundidade de 10,39mm, valor semelhante ao das amostras anteriores, e para as amostras com uma razão 0,5, uma profundidade média de 3,13 mm.

4.3. A Ação Combinada da Carbonatação e dos Iões Cloretos

Como referido no ponto 3.4), após cada período de carbonatação, 1, 2 e 3 meses, os provetes foram submetidos ao ensaio de resistência à penetração de cloretos, através do ensaio de migração em regime não estacionário e através do ensaio de imersão, a fim de avaliar o impacto da carbonatação na penetração de cloretos. Assim sendo, neste ponto apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios combinados realizados.

4.3.1. Avaliação do Efeito da Carbonatação sobre o Coeficiente de Difusão de Cloretos por Migração

Como estipulado inicialmente nos objetivos da dissertação, esta é a fase em que nos é possível avaliar, tendo em conta as amostras ensaiadas e os métodos utilizados, a influência da profundidade de carbonatação no coeficiente de difusão dos cloretos. Além disso, e com base nos resultados, tentar-se-á perceber de que forma se processa todo o mecanismo envolto no efeito combinado dos agentes agressores em estudo.

Para isso, tendo em conta as profundidades de carbonatação medidas para os diferentes períodos do ensaio de migração em regime não estacionário, seguidamente são apresentados os valores dos coeficientes de difusão dos cloretos, para as razões 0,55 e 0,5CV.

Na Figura 66, são apresentados os valores dos coeficientes de difusão dos cloretos, para as razões 0,55.

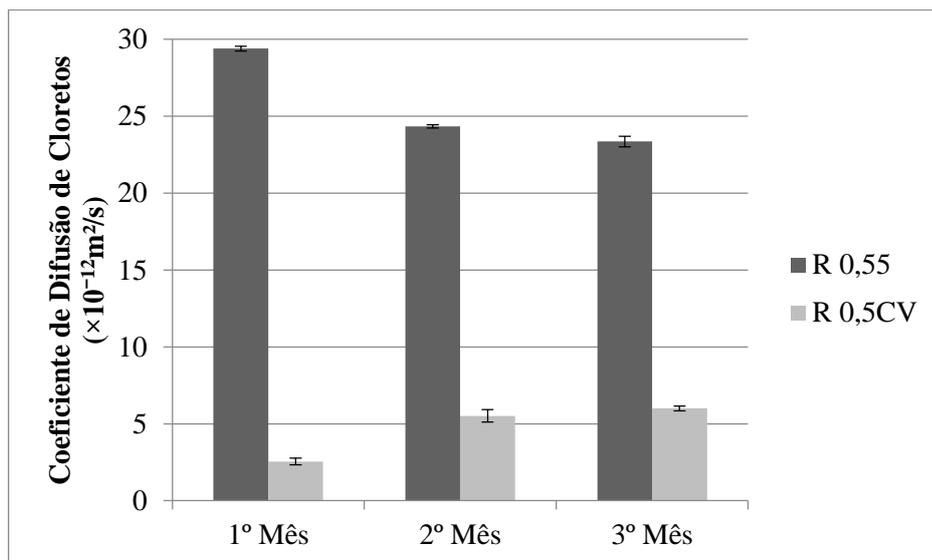


Figura 66: Coeficientes de Difusão dos Cloretos para o Ensaio de Migração em Regime não Estacionário, considerando a ação combinada – razão a/l 0,55 e 0,5CV.

Observando a Figura 66, é possível verificar que o coeficiente de difusão de cloretos é superior na composição sem incorporação de CV. É possível também observar que com o aumento da profundidade carbonatada, para a razão 0,55, não se verificou um aumento no coeficiente de difusão, tendo-se verificado sim, um decréscimo de aproximadamente 26%, $6,04 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, do primeiro para o último mês.

Para a composição com incorporação das CV, com profundidades de carbonatação bem acentuadas, e contrariamente ao que se verificou na composição com uma razão a/l 0,55, verificou-se um aumento do coeficiente de difusão de cloretos, ao longo dos três períodos de ensaio, na ordem dos 58%.

Na Figura 67 e 68, são comparados os coeficientes de difusão de cloretos das amostras previamente carbonatadas com as de referência, para a composição 0,55 e 0,5 CV, respetivamente.

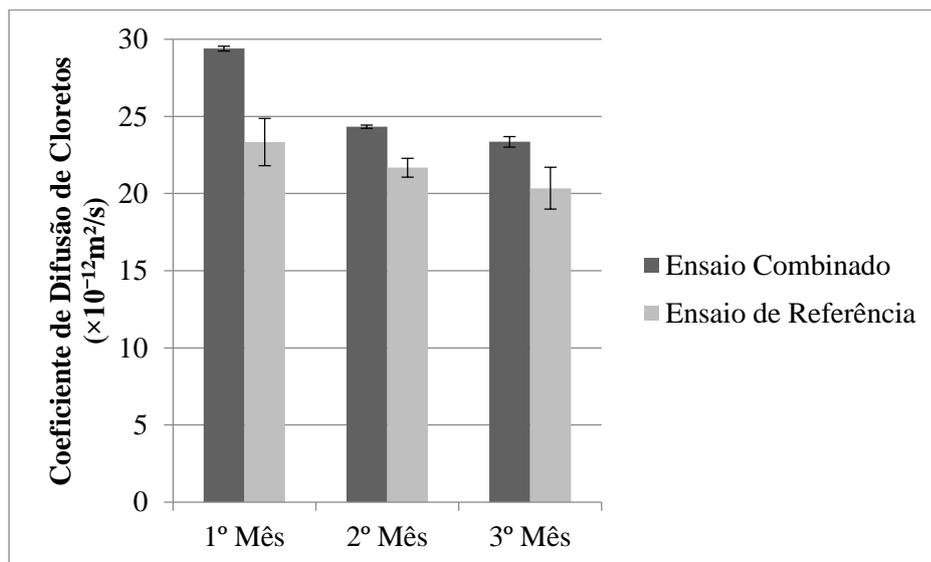


Figura 67: Coeficiente de difusão dos cloretos nos três períodos de ensaio para a razão a/l 0,55.

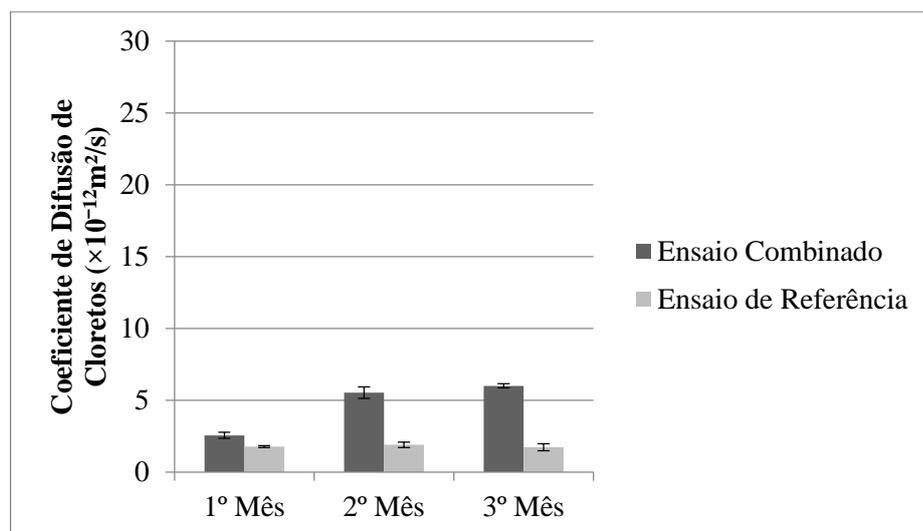


Figura 68: Coeficiente de difusão dos cloretos nos três períodos de ensaio para a razão a/l 0,5 CV.

Analisando os dados anteriores, é possível verificar que o efeito combinado dos agentes agressores no coeficiente de difusão dos íons cloreto traduz-se num aumento deste coeficiente, quando comparado com o efeito individual dos Cl^- . Com uma diferença mais pronunciada no primeiro mês de ensaio, a carbonatação de um mês, 7,96 mm, fez aumentar o coeficiente de difusão dos cloretos em 26%. No segundo e terceiro mês a diferença foi menor fixando-se em aproximadamente 12% e 15%, respetivamente. De acordo com os estudos citados no ponto

2.6.1, os resultados obtidos apoiam a maioria das conclusões apresentadas pelos diversos autores destacados, como é o caso das conclusões apontadas por Jung *et al.* (2007) e Leivo *et al.* (2011), onde se observa de facto uma evolução do coeficiente de difusão dos cloretos nos betões e argamassas carbonatados.

Para as amostras com adição mineral, com base nos dados da Figura 68, e em conformidade com os resultados alcançados por Chindarpravit *et al.* (2008), a adição de CV, apesar de ser benéfica para o aumento da resistência à penetração dos cloretos, quando exposta à ação do CO₂ e ao teste de migração em regime não estacionário, em conjunto, reduz a resistência aos Cl⁻, mas não para níveis inferiores ao betão de referência, continuando a mostrar-se mais resistente que este.

Com um coeficiente de difusão de cloretos em $2,55 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, no primeiro mês e um de $6,00 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ no terceiro mês, a composição com incorporação de cinzas volantes mantém a tendência da composição sem cinzas, ou seja, a carbonatação tem influência negativa no coeficiente de difusão dos cloretos. No que respeita à relação coeficiente de difusão/período de carbonatação, e como já havia sido referido, a composição com CV comporta-se de maneira contrária à composição sem CV, ou seja, há um aumento do coeficiente de difusão de cloretos com o aumento da carbonatação. Neste sentido, a Figura 69 mostra uma tendência de aumento para a relação em causa.

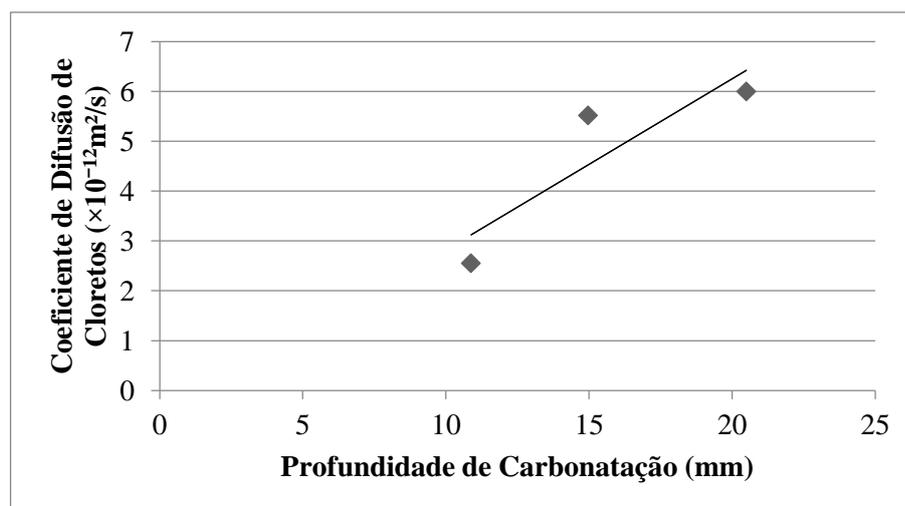


Figura 69: Relação entre coeficiente de difusão de cloretos e profundidade de carbonatação para a relação a/1 0,5 CV.

Em termos do que se verificou em laboratório, para ambas as composições em estudo, interessa ressaltar que após partidas diametralmente as amostras e aspergidas com a solução de nitrato de prata, foi também visível que a carbonatação funciona como um caminho privilegiado para a penetração de cloretos. A Figura 70 mostra um exemplo, onde para a razão 0,55, portadora de uma rede porosa ligeiramente superior à rede porosa da composição com CV, foi possível verificar, aos 3 meses de ensaio, uma penetração total de cloretos para as amostras carbonatadas (Figura 70 a), o que não aconteceu para as amostras sem carbonatação (Figura 70b).



a) Penetração total dos cloretos para a amostra previamente carbonatada

b) Penetração parcial de cloretos para a amostra de referência

Figura 70: Identificação da penetração de cloretos para duas das amostras ensaiadas através do ensaio de Migração em Regime não Estacionário, ao terceiro mês - razão a/l 0,55.

Duas das explicações possíveis, e bastante citadas na literatura (Andrade, 2001; Montemor *et al.*, 2002; Vagheti, 2005), para explicar o resultado da ação da carbonatação no coeficiente de difusão dos cloretos, passa pela modificação da microestrutura do betão, que provoca uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada e, pela alteração do pH, que pode agir libertando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de cloretos penetrada para o interior do betão.

Tentando correlacionar os dois fenómenos possíveis, com os resultados obtidos, para o ensaio de migração em regime não estacionário, poderá ser possível afirmar que para a situação onde se verificou um aumento do coeficiente de difusão, com o aumento da profundidade de carbonatação, razão a/l 0,5CV, a redução do pH, quer pela adição mineral em si, quer pela carbonatação, é provavelmente o fenómeno responsável pelo aumento de aproximadamente 50% do coeficiente de difusão dos cloretos, do primeiro para o último mês. Havendo uma

redução acentuada no pH do betão, espera-se que a libertação dos cloretos quimicamente fixados seja maior, o que por sua vez provoca um aumento na penetração de cloretos livres. Neste caso, o efeito da redução do pH parece ter sido superior ao efeito causado pela modificação da microestrutura do betão.

Já para a razão 0,55, e como já referido, apesar de se ter verificado que a carbonatação influencia no coeficiente de difusão de cloretos, não se detetou um aumento deste, com o aumento da profundidade de carbonatação. Tal poderá estar relacionado com o facto da carbonatação ter refinado a rede porosa do betão, tendo dificultado, assim, a penetração de cloretos para o interior deste. Além disso, esta composição, por não possuir CV, apresentar maior teor de hidróxido de cálcio o que, conseqüentemente, retarda o processo de diminuição da alcalinidade. Neste caso, o efeito da modificação microestrutural causada pela carbonatação ao betão parece ser superior ao efeito da redução do pH.

Apesar do coeficiente de difusão dos cloretos aumentar ao longo dos meses para a razão com adição mineral, 0,5CV, a incorporação das CV nas composições, parece continuar a ser uma escolha apropriada para ambientes de agressividade marinha, mesmo que este ambiente seja também agressivo no que toca ao CO₂. A incorporação de 40% de CV fez com que este betão, testado nas condições apresentadas (CO₂+Cl⁻), apresente um coeficiente de difusão, em média, 5 vezes mais baixo, quando comparado com uma composição de porosidade semelhante, como é o caso da razão 0,55.

De acordo com as classes de resistência do betão à penetração de cloretos, proposta por Gjörv (2001), para a ação combinada, a razão 0,55 apresenta uma classe *reduzida* em todos os períodos de ensaio, já a razão 0,5CV apresenta uma classe de resistência à penetração de cloretos *muito elevada*, ao primeiro mês, e *elevada* no segundo e terceiro mês.

4.3.2. Avaliação da Influência da Posição das Fatias Utilizadas Extraídas no Coeficiente de Difusão dos Cloretos

À semelhança do estudo efetuado por Medeiros *et al.* (2012), neste ponto achou-se interessante avaliar a influência da posição e número das fatias extraídas no coeficiente de difusão de cloretos, a fim de verificar a confiabilidade das amostras e, conseqüentemente, dos

resultados obtidos para o ensaio de migração em regime não estacionário, para a razão a/l 0,55. Para tal analisou-se, individualmente, o coeficiente de difusão de cloretos nas diferentes fatias testadas. Os resultados que se seguem, são apresentados de acordo com posição da fatia extraída: topo, meio e base, já ilustrado na Figura 37.

Fazendo uma abordagem primeiramente às fatias expostas apenas à ação dos íões cloreto, Figura 71, é possível verificar, apesar da diferença não ser muito significativa, um coeficiente de difusão superior nas fatias do meio, principalmente para o primeiro mês. No segundo e no terceiro mês, essa diferença é atenuada e pode-se, praticamente, considerar que as fatias utilizadas, independentemente da sua posição, topo, meio ou base, traduzem resultados muito semelhantes. A diferença que se verifica, no coeficiente de difusão dos cloretos no geral e nas diferentes fatias do provete, do primeiro para o último mês, em parte poderá estar relacionada com as reações de hidratação do betão que aos poucos vão redefinindo a rede porosa da matriz cimentícia.

De salientar que apesar de extraídos os primeiros 20mm da base e do topo dos provetes $\phi 100 \times 200$ (mm), a compacidade do material é ligeiramente superior nas fatias da base, uma vez que os agregados pesados tendem a organizar depositar-se nas bases dos provetes moldados, situação facilmente verificada por observação da Figura 71.

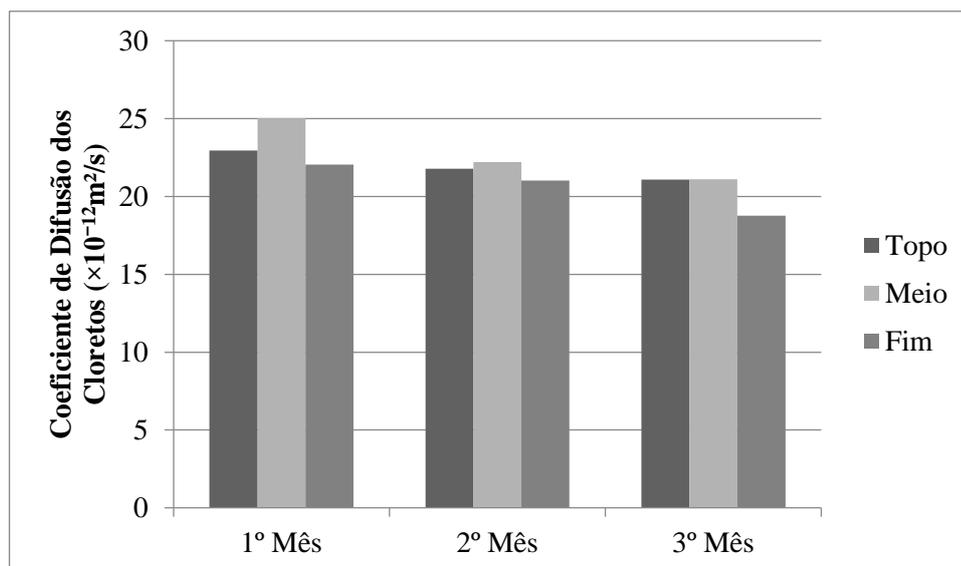


Figura 71: Coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, a/l 0,55 - ensaio de referência.

A Figura 72 apresenta, à semelhança da Figura 71, o coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, segundo o ensaio combinado.

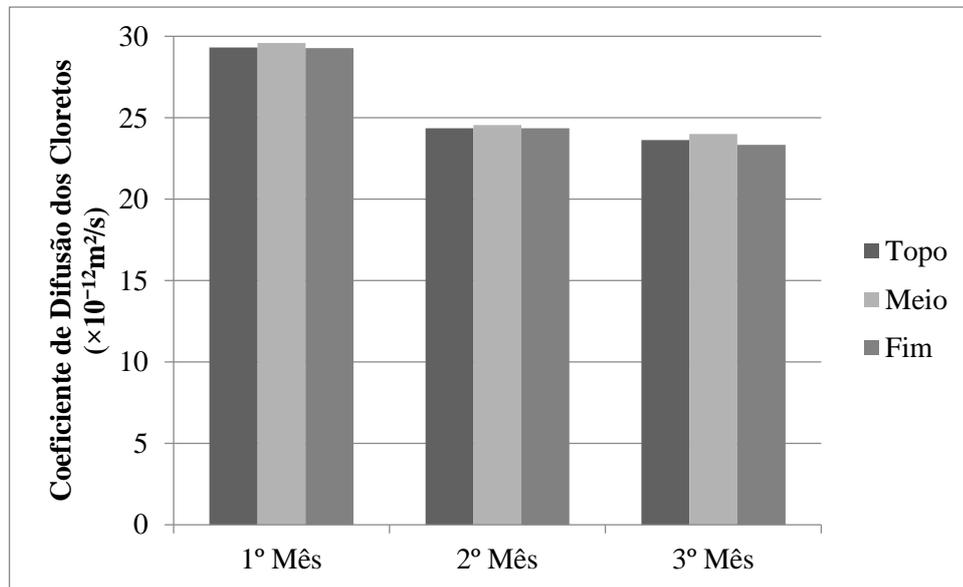


Figura 72: Coeficiente de difusão dos cloretos para as diferentes fatias ensaiadas, a/1 0,55 - ensaio combinado.

Se para os provetes sujeitos apenas à ação individual dos cloretos a diferença no coeficiente de difusão entre as fatias é reduzida (Figura 71), para as fatias previamente carbonatadas e posteriormente ensaiadas segundo o ensaio de migração (Figura 72), essa diferença pode mesmo ser considerada sem significado. Aqui o que poderá ter acontecido, para além das diferentes fatias apresentarem todas porosidades muito semelhantes, resultado de uma boa execução e compactação do betão, é que a carbonatação poderá ter agido reduzindo a dimensão dos poros e consequentemente ter este efeito nas diferentes fatias extraídas.

Desta forma, e à semelhança do observado por Medeiros *et al.* (2012), não existe influência significativa nos resultados de profundidade de penetração de iões cloreto das três fatias distintas extraídas da porção central de um único corpo de prova cilíndrico, podendo ser possível esperar que os resultados apresentados nos pontos 4.2.1 e 4.2.2., não foram influenciados pela qualidade das amostras utilizadas.

4.3.3. Avaliação da Penetração de Cloretos – Ensaio de Imersão

Neste ponto, tal como em 4.2.2., para ambas as composições estudadas, são apresentadas as profundidades de cloretos obtidas e os perfis de cloretos traçados para ambas as composições submetidas ao ensaio combinado (1 mês de exposição ao CO₂ + 4 meses em solução 15%NaCl), sendo posteriormente feita uma comparação com os dados de referência.

De acordo com o método de medição da penetração de cloretos, Figura 42, registaram-se as profundidades obtidas após a retirada de pó para análise do teor de cloretos totais presentes nas amostras ensaiadas. Seguidamente, são apresentadas as penetrações atingidas em ambas as composições (Tabela 18) e, posteriormente, comparadas com as penetrações nas amostras de referência (Figura 73), de forma a perceber-se se a tendência é a mesma da verificada no ponto 4.3.1.

Tabela 18: Valores da penetração de cloretos das amostras ensaiadas de forma combinada – a/l igual a 0,5 e 0,5CV.

	Penetração de Cloretos (mm)	Desvio Padrão
Razão 0,5	33,90	2,26
Razão 0,5CV	19,03	1,81

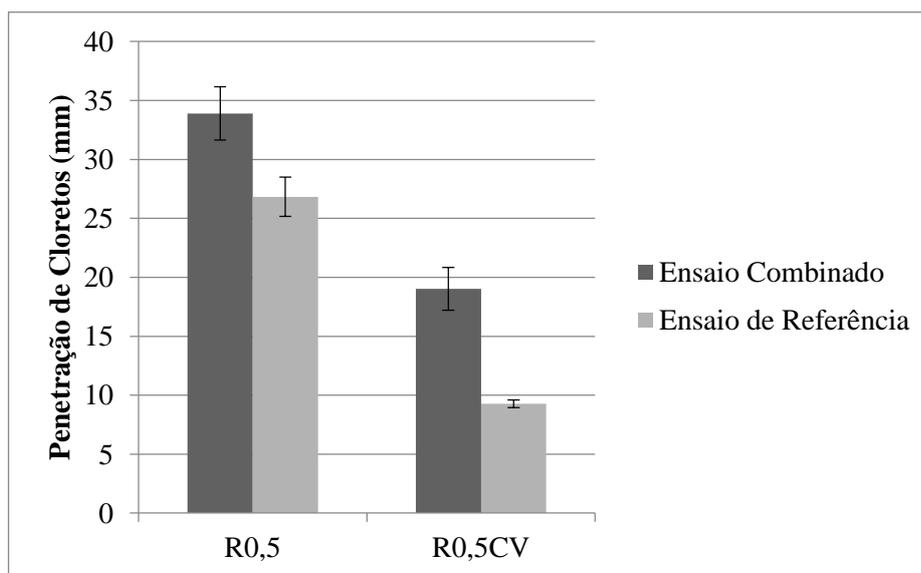


Figura 73: Penetração de cloretos para as amostras 0,5 e 0,5CV, submetidas ao ensaio de imersão.

À semelhança do que aconteceu com o ensaio de referência (Tabela 17), a penetração de cloretos para as amostras previamente carbonatadas, apresentada na Tabela 18, é também superior para a razão sem incorporação de CV. Também é possível perceber que, à semelhança do que aconteceu no ensaio de migração, a penetração aqui também é superior nas amostras carbonatadas, aumentando em cerca do dobro para a composição com CV e cerca de 30% para as amostras sem adição mineral. Além disso, e como seria de esperar, aqui também se confirma que apesar da penetração após a carbonatação ser superior para a razão com CV, a penetração nesta composição, é visivelmente inferior do que na razão 0,5.

Os perfis de cloretos traçados com a percentagem de cloretos totais às profundidades x , para ambas as composições, com 1 mês de carbonatação seguido de 4 de imersão, permitem analisar de forma mais concreta o efeito da carbonatação na penetração dos cloretos para as duas composições em estudo. Observando a Figura 74, representativa da percentagem de cloretos totais presentes nas amostras com uma razão a/l 0,5 e 0,5 CV, é possível verificar que, de facto, a composição com CV apresenta um menor teor de cloretos em todas as profundidades das amostras ensaiadas, mesmo após o período de carbonatação a que foram sujeitas. Assim, para esta metodologia de ensaio, tal como aconteceu para o ensaio de migração em regime não estacionário, é possível verificar que a incorporação de CV, para meios de grande agressividade dos agentes em estudo, parece continuar a ser uma boa opção para redução da penetração de cloretos.

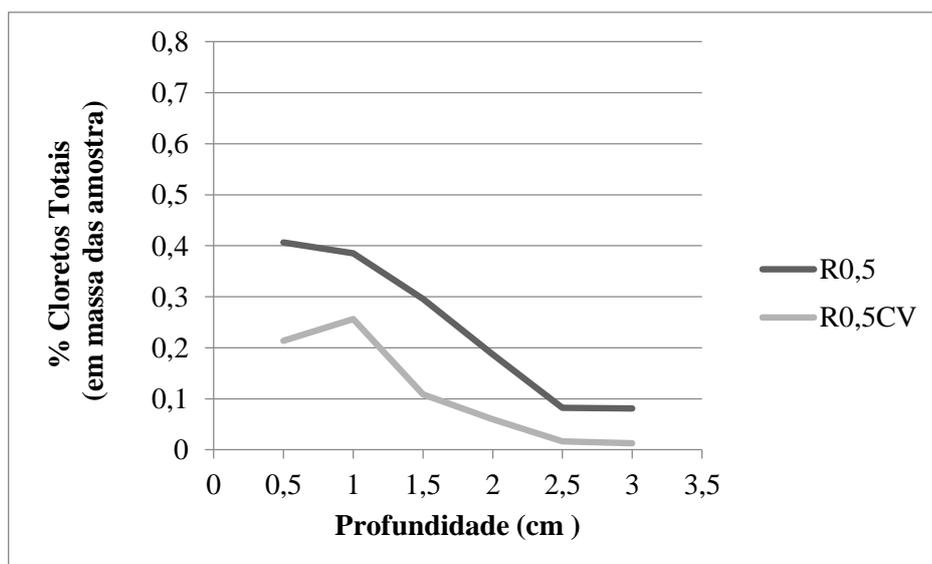


Figura 74: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para as composições em estudo.

Abordando as composições de forma isolada e fazendo uma comparação com os perfis de referência, para a razão a/l 0,5, seria de esperar que na sua maioria, o perfil de cloretos respeitante ao ensaio combinado, ficasse colocado de forma superior ao perfil de referência, prevalecendo a ideia de que a carbonatação influencia de forma significativa a penetração dos cloretos ao longo das profundidades. No entanto, não aconteceu exatamente assim (Figura 75).

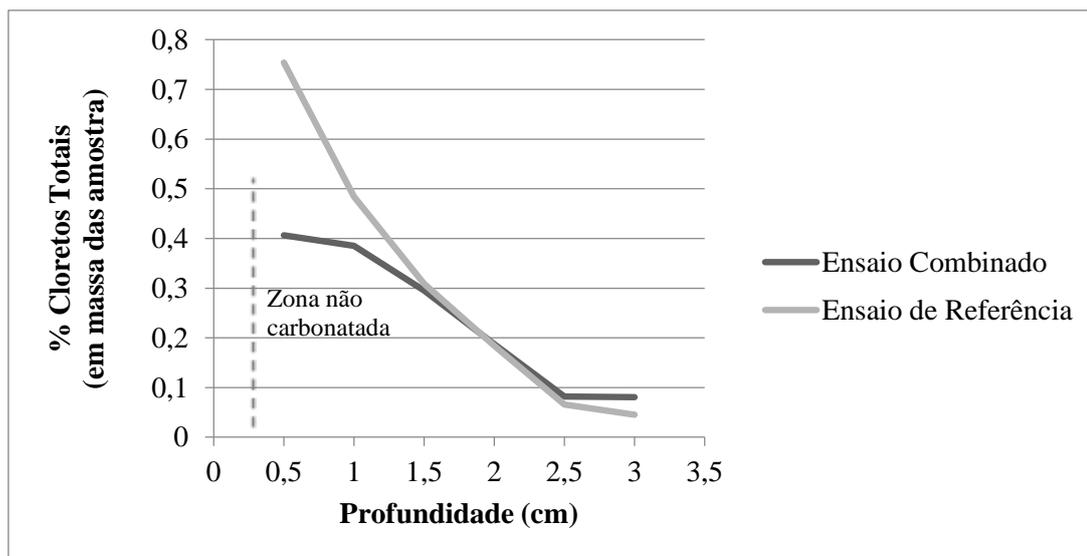


Figura 75: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para a razão 0,5, para as amostras ensaiadas de forma combinada e de referência.

Fazendo uma análise à percentagem de cloretos totais às profundidades x , verificamos uma maior concentração de cloretos, na profundidade 0,5cm, para as amostras de referência. Percentagem esta que juntamente com a percentagem de cloretos totais nas amostras combinadas, decrescem de forma gradual e encontram-se entre as profundidades 1,5 e 2,5 cm, sendo que os perfis acabam com uma concentração superior nas amostras duplamente contaminadas. O facto da frente carbonatada ser consideravelmente pequena (por volta dos 3mm), poderá ser uma das causas para que os perfis não sigam a tendência dos resultados alcançados com o ensaio de migração. Contudo, o facto da carbonatação reduzir a alcalinidade da amostra, poderá ser outra explicação para que o teor de cloretos à profundidade 0,5cm seja inferior ao de referência. Ora vejamos, uma vez reduzido o pH da amostra, sabe-se que a capacidade dos cloretos se fixarem quimicamente é relativamente inferior, uma vez que a carbonatação do AFm, liberta os cloretos que haviam sido fixados no sal de Friedel, tornando-os livres (Kobayashi, 1991).

Por outro lado, com uma profundidade de carbonatação bem mais acentuada, 10,39 mm, a razão 0,5CV, apresenta o perfil de cloretos totais, Figura 76, com a mesma tendência dos resultados obtidos no ensaio de migração, uma vez que, em termos gerais, o perfil combinado apresenta maiores teores de cloretos totais do que o perfil traçado para as amostras de referência.

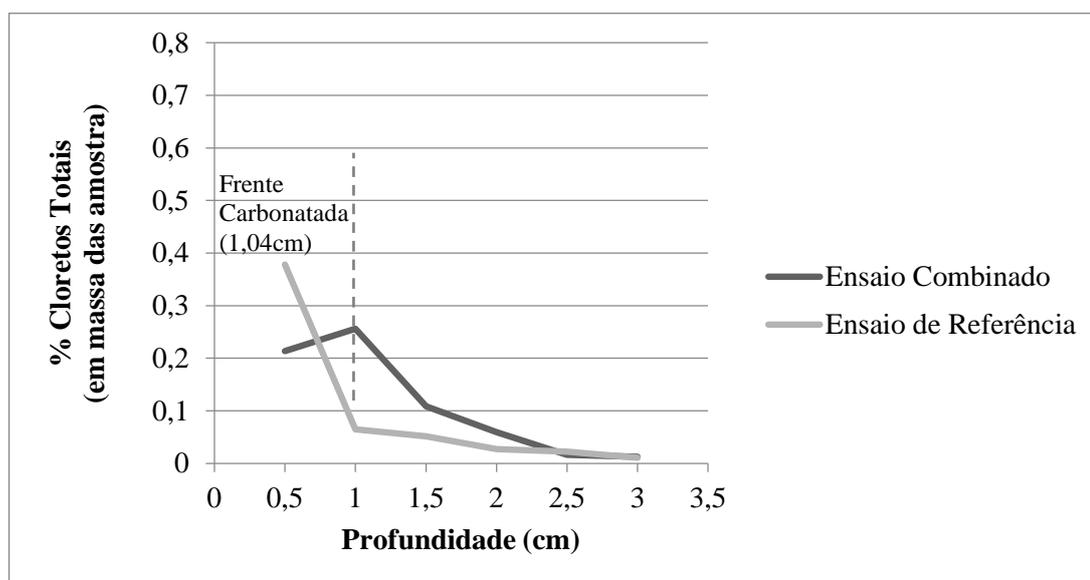


Figura 76: Perfil de cloretos totais às várias profundidades (C_x), para a razão 0,5CV, para as amostras ensaiadas de forma combinada e de referência.

Observando as Figuras, 75 e 76, e observando o que acontece à superfície do betão, é possível verificar que a concentração de cloretos totais diminui substancialmente com a ação combinada. Tal pode ser devido à redução do pH, pela carbonatação, que age libertando os cloretos quimicamente fixados.

4.4. Avaliação dos Parâmetros de Durabilidade

Os resultados que se seguem ajudam a avaliar o desempenho do betão face às principais formas de ataque que possam provocar a sua deterioração, carbonatação e iões cloreto. Depois de atacadas por cloretos através do ensaio de migração, amostras de referência, ou depois de carbonatadas e submetidas ao ensaio de migração, amostras combinadas, os ensaios de absorção de água por capilaridade e absorção de água por imersão foram realizados.

4.4.1. Absorção de Água por Capilaridade

A fim de tentar perceber de que forma a carbonatação e os íões cloro influenciaram na rede porosa das amostras em estudo, apresentam-se os resultados obtidos para a absorção de água por capilaridade. Primeiramente são apresentadas, para a razão a/l 0,55, as curvas representativas da cinética de absorção capilar relativas às amostras de referência e combinada, Figura 77 e 78.

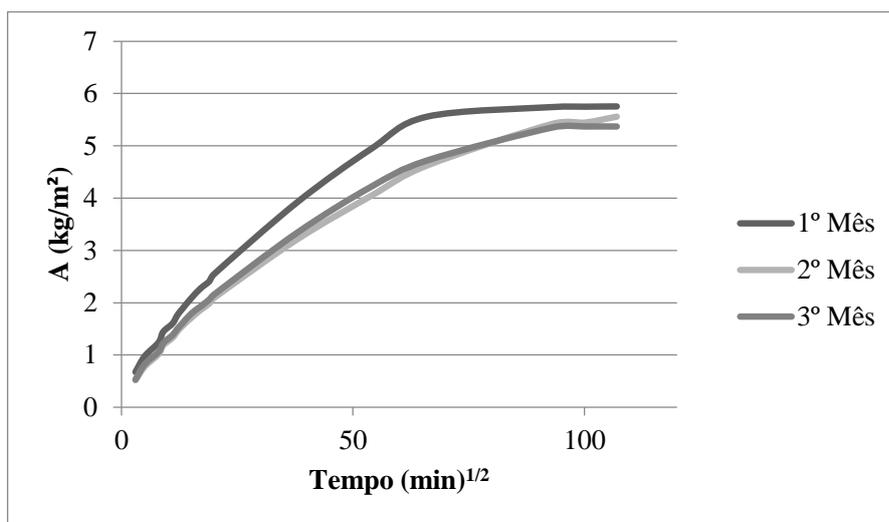


Figura 77: Curvas de absorção capilar de água obtidas para as amostras de referência, nos três períodos de ensaio, a/l 0,55.

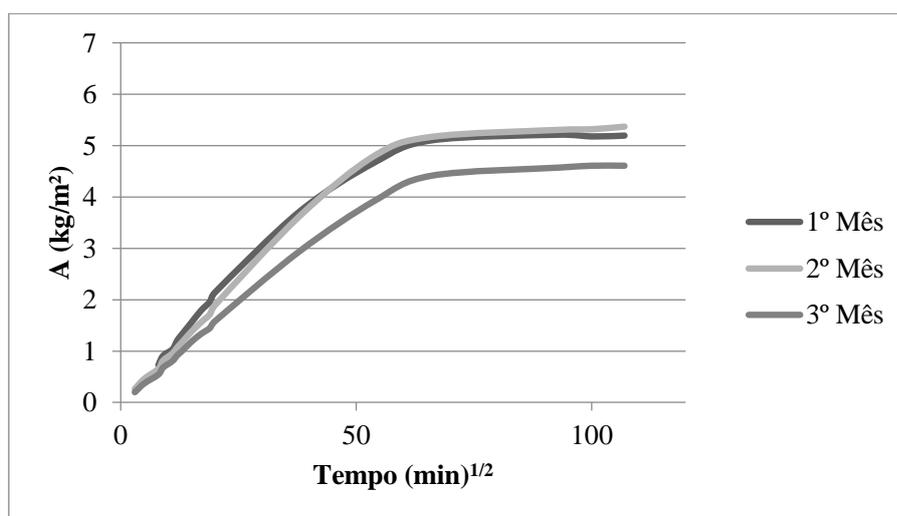


Figura 78: Curvas de absorção capilar de água obtidas para as amostras combinadas, nos três períodos de ensaio, a/l 0,55.

A Tabela 19 mostra os coeficientes de absorção capilar (S) obtidos para as situações apresentadas nas figuras acima. Como referido no Capítulo 3, para o cálculo de S considerou-se apenas as primeiras 4 horas de ensaio, representativas da maior inclinação do gradiente da curva de absorção.

Tabela 19: Coeficientes de absorção capilar obtidos para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,55.

	S para o Ensaio de Referência (kg/m ² /min ^{1/2})	S para o Ensaio de Combinado (kg/m ² /min ^{1/2})
1º Mês	0,116	0,098
2º Mês	0,098	0,092
3º Mês	0,102	0,081

Analisando os resultados apresentados acima, e pegando no valor de S, já apresentado na Tabela 14 do Capítulo 3, 0,128 kg/m²/min^{1/2}, é possível verificar que, para ambas as situações, as diferenças obtidas nos diferentes períodos de ensaio foram pouco significativas. Além disso, a ação combinada da carbonatação e dos cloretos, para as condições estudadas, parece não influenciar de forma significativa os resultados de absorção capilar de água, quando comparada com o efeito individual dos Cl⁻.

Para o caso das amostras submetidas à ação combinada, não é conveniente afirmar que a carbonatação, para os períodos estudados, teve um papel determinante na microestrutura dos poros capilares, uma vez que se verificou uma diferença de apenas 0,017 kg/m²/min^{1/2}, aproximadamente 20%, do primeiro para o terceiro mês, facto que pode estar relacionado com as baixas profundidades de carbonatação atingidas durante o ensaio. No entanto, as amostras carbonatadas mostram um decréscimo gradual, o que não aconteceu para as amostras de referência, onde do primeiro período de ensaio para o último, verificou-se uma diferença no coeficiente de 14%, 0,014kg/m²/min^{1/2}. Tal poderá dever-se ao tempo de cura e às reações de hidratação que conferem uma maior compacidade ao material.

Além disso, para a mesma razão a/l, e apesar de falarmos de diferenças pouco significativas, observa-se que os coeficientes de absorção capilar foram, em todos os períodos de ensaio,

mais baixos nas amostras previamente carbonatadas, especialmente para o terceiro mês de ensaio. Além disso, pela observação das curvas apresentadas nas Figuras 77 e 78, é visível que a rede capilar saturou mais rapidamente nas amostras previamente carbonatas.

A Figura 79 vai ao encontro da afirmação anterior, uma vez que foi possível verificar para as amostras combinadas (A), uma espécie de transpiração superficial, que provavelmente indica que o provete começa a atingir a sua saturação.



Figura 79: Provetes durante o ensaio de absorção capilar ao sexto dia. A- provetes submetidos previamente à ação combinada; G- provetes de referência.

Uma vez que o coeficiente de absorção capilar reflecte a velocidade de absorção de água pelos poros de maior diâmetro, talvez seja possível afirmar que a rede porosa de menor diâmetro tenha sido afetada pela ação combinada, ficando a dúvida se, a diferença obtida no coeficiente de absorção capilar, de mês para mês, se deve à ação da carbonatação ou ao efeito do tempo de cura das amostras. Com base na classificação sugerida por Browne (1991), Tabela 2, é possível concluir que para todos os valores apresentados anteriormente, é atribuído uma classe de qualidade *elevada*.

A Figura 80 representa as curvas de absorção de água por capilaridade para o terceiro mês de ensaio, referência e combinado, da composição com incorporação de CV.

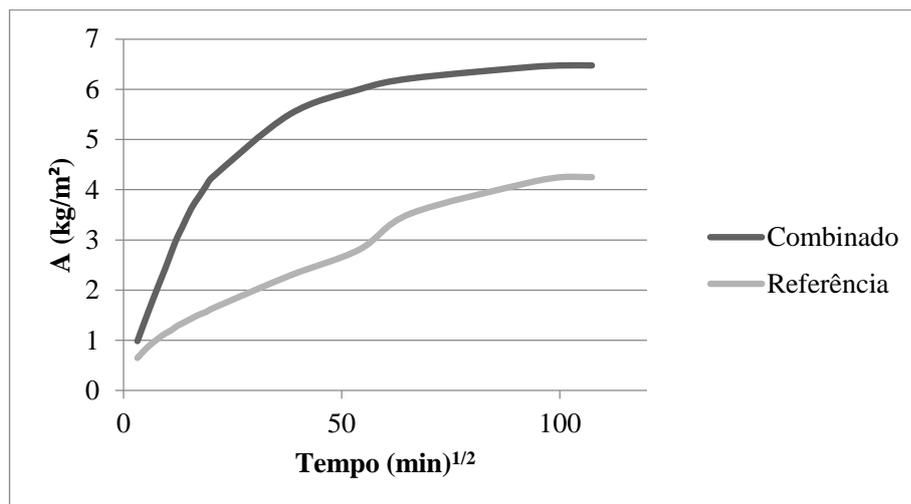


Figura 80: Curvas de absorção capilar de água obtida para as amostras de referência e combinadas, ao terceiro mês de ensaio, a/l 0,5CV.

A Tabela 20 mostra os coeficientes de absorção capilar, obtidos para as situações apresentadas nas figuras acima.

Tabela 20: Coeficientes de absorção capilar obtidos para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,5CV.

	S para o Ensaio de Referência (kg/m ² /min ^{1/2})	S para o Ensaio Combinado (kg/m ² /min ^{1/2})
3º Mês	0,063	0,217

Analisando os resultados apresentados, e comparando com o valor de S, sem qualquer contaminação de agente agressor, já apresentado na Tabela 14 do Capítulo 3, 0,116 kg/m²/min^{1/2} é possível verificar, ao contrário do que aconteceu para a razão a/l 0,55, uma diferença mais significativa quer para o ensaio de referência, como para o ensaio combinado.

Anteriormente, para a mistura sem incorporação de adição mineral, assistiu-se a um decréscimo no valor de S, ao longo dos meses de ensaio. Para esta composição, curiosamente, obtiveram-se resultados completamente distintos e mais visíveis, no que respeita ao valor do coeficiente de absorção para os dois ensaios. Comparando o valor base de absorção da

composição, $0,116 \text{ kg/m}^2/\text{min}^{1/2}$, com o valor de S ensaiado de forma combinada, para os três meses de carbonatação, é possível deduzir um aumento de $0,101 \text{ kg/m}^2/\text{min}^{1/2}$, aproximadamente 47%, no valor do coeficiente de absorção capilar. Já para o ensaio de referência, apenas penetrado com os Cl^- , verificou-se um decréscimo neste valor, que acredita-se que seja resultado da colmatação parcial dos poros pela ação do cloretos e também do completar das reações pozolânicas do betão, inerentes da adição de CV.

Apesar da carbonatação inicialmente funcionar como um fator benéfico para a melhoria da permeabilidade sabe-se, segundo Montemor *et al.* (2002), que a mesma pode gerar tensões internas no betão, decorrentes da falta de espaço físico para a acomodação dos produtos de carbonatação, podendo causar fissuras e, conseqüentemente, facilitar a penetração do agente agressor. De facto, e como já apresentado, a composição com CV, foi expressamente aquela que obteve uma profundidade de carbonatação mais pronunciada, nomeadamente para o terceiro mês de ensaio. Desta forma, o aumento no coeficiente de absorção capilar para o ensaio combinado, poderá ter sido resultado da frente carbonatada atingida nestas amostras.

Segundo a classificação de Browne (1991), Tabela 2, é possível concluir que para o valor de S no ensaio combinado, é atribuído uma classe de qualidade *reduzia*, ao passo que o valor do coeficiente para o ensaio que não combinou a carbonatação com os cloretos, apresenta uma classe de qualidade *elevada*.

4.4.2. Absorção de Água por Imersão

A fim de tentar perceber de que forma a carbonatação e os iões cloro influenciaram na rede porosa das amostras em estudo, apresentam-se os resultados obtidos para a absorção de água por imersão. Primeiramente são apresentados, para as duas composições em estudo, 0,55 e 0,5CV, os valores relativos às amostras de referência, Figura 81, e seguidamente os valores relativos às amostras ensaiadas de forma combinada, Figura 82. De notar que para a mistura com incorporação de CV, e de forma semelhante ao que aconteceu anteriormente, este ensaio só contemplou as amostras do terceiro período dos ensaios a que foram submetidas anteriormente.

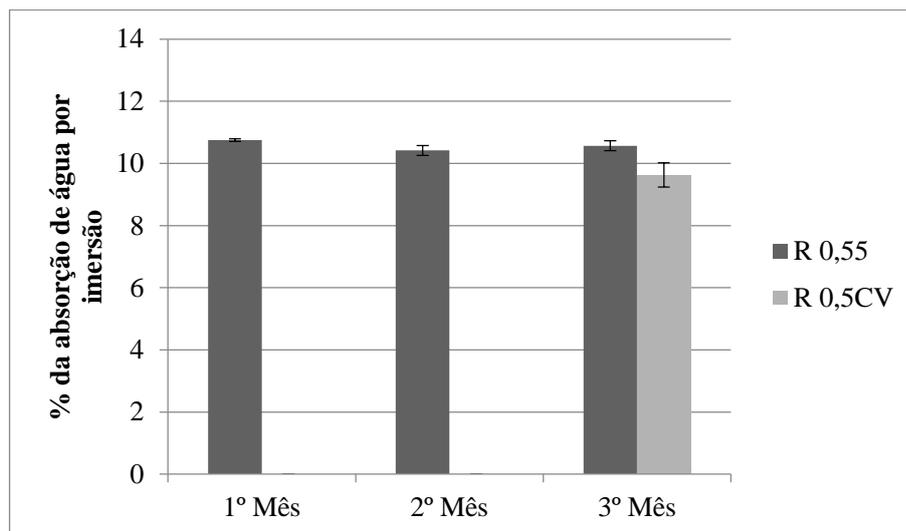


Figura 81: Valores médios para a percentagem da absorção de água por imersão, para ambas as composições, nas condições do ensaio de referência.

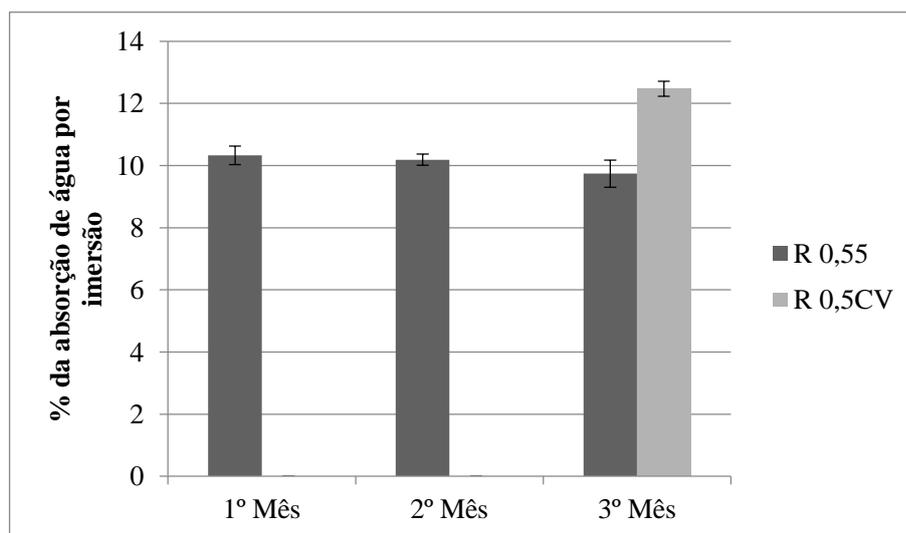


Figura 82: Valores médios para a percentagem da absorção de água por imersão, para ambas as composições, nas condições do ensaio combinado.

As Tabelas 21 e 22 compilam os dados em cima apresentados, para as composições 0,55 e 0,5CV, respetivamente.

Tabela 21: Valores médios para a percentagem da absorção por imersão, para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,55.

	% absorção por imersão Ensaio de Referência	% absorção por imersão Ensaio Combinado
1º Mês	10,75	10,33
2º Mês	10,42	10,19
3º Mês	10,57	9,74

Tabela 22: Valores médios para a percentagem da absorção por imersão, para as amostras ensaiadas após o ensaio de migração, referência, e após o ensaio de carbonatação seguido de migração, combinado - a/l 0,5CV.

	% absorção por imersão Ensaio de Referência	% absorção por imersão Ensaio Combinado
3º Mês	9,63	12,47

À semelhança do que foi verificado nas curvas de absorção capilar, aqui também não se verificou uma diferença significativa na redução dos poros, ao longo dos diferentes períodos, para ambos os ensaios. No entanto, observando a Figura 82, e para a razão a/l 0,55, é possível verificar que apesar de mínima, a percentagem da absorção por imersão, para as amostras que combinam a carbonatação e os cloretos, é inferior à percentagem da absorção por imersão das amostras de referência (Figura 81).

Analisando a Tabela 21, relativa à relação a/l 0,55, é possível perceber que, no geral, os resultados mostram uma percentagem de absorção por imersão na ordem dos 10%, o que não varia muito do valor determinado para as amostras sem qualquer contaminação dos agentes agressores, Figura 36. Além disso, observa-se que, à semelhança do que aconteceu para o ensaio de absorção de água por capilaridade, existe uma ligeira redução na percentagem de poros grandes, para as amostras previamente expostas ao CO₂, não existindo praticamente diferenças entre os mesmos ensaios, do primeiro para o segundo mês. Ou seja, a ação combinada da carbonatação e dos cloretos, para as condições estudadas, parece não influenciar os resultados da porosidade aberta medida por intermédio da realização do ensaio de absorção de água por imersão.

Já a razão com incorporação mineral, Tabela 22, e em conformidade com o que aconteceu com o coeficiente de absorção capilar, Tabela 20, aqui também verificou-se um aumento da percentagem de absorção por imersão no ensaio combinado e em relação ao de referência. Para as amostras submetidas ao efeito combinado dos agentes agressores, CO_2 e Cl^- , e comparando com o valor base da Figura 36, falamos de um aumento na ordem dos 20%.

Apesar dos resultados não apresentarem diferenças significativas, os mesmos revelam uma tendência semelhante à do ensaio de absorção de água por capilaridade, onde a composição sem incorporação de CV, sujeita ao ensaio combinado, apresenta uma diminuição da percentagem de absorção por imersão, ao longo dos períodos de ensaio, enquanto, a composição com adição de CV, apresenta um aumento deste mesmo valor, quando comparado com o valor de referência (Figura 81) e com o valor das amostras sem qualquer contaminação de agentes agressores (Figura 36).

5. CONCLUSÃO

5.1. Considerações Gerais

Dados os poucos registos de trabalhos de investigação que levassem em consideração a ação combinada da carbonatação e dos íões cloreto, e dada a importância do coeficiente de difusão de cloretos para a avaliação da durabilidade do betão, nomeadamente nos ambientes de grande agressividade marítima, avaliou-se a penetração de cloretos em betões carbonatados.

Apesar de não ser possível comparar diretamente, os resultados obtidos nos dois ensaios combinados utilizados, carbonatação com migração e carbonatação com imersão, é possível, ainda assim, concluir que, em ambas as situações, o efeito combinado dos agentes agressores estudados traduz-se, de facto, num aumento da penetração de cloretos no betão quando comparado com o efeito individual dos Cl^- .

Esta tendência foi verificada com maior notoriedade nas amostras com incorporação de CV. Dada a queda de alcalinidade provocada pela diminuição dos teores de CH na solução dos poros do betão contendo cinzas volantes, as frentes carbonatadas foram visivelmente superiores para estas amostras. Desta forma, acredita-se que o aumento da profundidade de carbonatação, ao longo dos três períodos de ensaio, foi o responsável pelo aumento do coeficiente de difusão de cloretos que esteve na ordem dos 50%, do primeiro para o terceiro mês, no ensaio de migração, podendo afetar significativamente a resistência à penetração de cloretos.

Os resultados do estudo de apenas um mês de carbonatação seguido de quatro de imersão em solução de NaCl, para amostras com a mesma composição do que as anteriores, permitiram concluir que o efeito combinado dos agentes agressores foi mais evidente nas amostras com incorporação de CV. Acredita-se que a libertação dos cloretos quimicamente fixados, causado pela carbonatação, que é mais acentuada nas composições com CV, poderá ser responsável por este facto.

Apesar de se ter verificado que as CV são mais suscetíveis ao ataque combinado dos agentes agressores, é importante ressaltar que o uso deste mineral parece continuar a ser uma escolha apropriada para ambientes de agressividade marinha, portanto adequado, mesmo que este ambiente seja também agressivo no que toca ao CO₂. Apesar do expressivo aumento na penetração de cloretos apresentado por estas amostras, para as condições estudadas, os valores finais de penetração e difusão de cloretos continuam a ser bastante inferiores aos alcançados pelas composições sem CV.

No que diz respeito ao efeito da ação combinada sobre os parâmetros de durabilidade estudados, mais uma vez, revelou-se mais significativo na composição com CV, do que nas restantes. No entanto, prevê-se que com profundidades de carbonatação superiores, seria possível alcançar resultados diferentes e mais expressivos, acentuando as diferenças detetadas.

Em suma e apesar de, duma forma geral, se ter verificado que a profundidade de carbonatação reduz a resistência à penetração de cloretos, é importante salientar que os resultados alcançados estão relacionados com as condições estudadas e não devem ser considerados de maneira absoluta, pois referem-se 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. No fundo, a falta de normalização envolvendo as metodologias de ensaio, além da própria combinação de mecanismos de degradação e os vários parâmetros envolvidos na realização das frentes laboratoriais, dificultam a comparação dos resultados obtidos com os resultados apresentados em estudos semelhantes.

Assim, qualquer tipo de afirmação envolvendo a combinação da ação dos agentes agressores estudados, deve ser tomada com bastante precaução, uma vez que o estudo desta área permitirá análises cada vez mais próximas da realidade e, conseqüentemente, soluções de projeto e manutenção mais sustentáveis.

5.2. Perspetivas de Trabalhos Futuros

A fim de contribuir de forma mais significativa para os estudos relacionados com a ação combinada da carbonatação e dos cloretos e, desta forma, tentar completar o estudo realizado

nesta dissertação, sugere-se levar a cabo alguns trabalhos que permitiriam, certamente, uma avaliação mais completa acerca do tema.

Apresentam-se seguidamente alguns desses trabalhos:

- Prolongar o período de carbonatação dos betões, até o ponto de conseguir uma amostra completamente carbonatada, a fim de determinar um coeficiente de difusão de cloretos para betões completamente carbonatados, através do ensaio de migração;
- Estudar a o comportamento dos cloretos livres nos perfis de cloretos obtidos para o ensaio de difusão por imersão;
- Estudar composições com diferentes relações água/ligante a fim de perceber a influência da qualidade do betão no contexto da ação combinada;
- Estudar o efeito de diferentes percentagens de adição de CV, por substituição do cimento, na ação combinada em estudo;
- Avaliar o efeito das ações serem, na realidade, cíclicas;
- Avaliar o efeito associado ao tipo de adição mineral incorporada no betão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, A.G., *Estudo da Corrosão da Armadura Induzida por Carbonatação em Concretos com Cinza Volante*. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Tese de Doutorado.

Aitcin, P.C., *High-performance concrete*. Modern concrete technology 5, E & FN SPON, London and New York, 1998.

Alonso, C.; Acha, M.; Andrade, C.; Sagrera, J. L., *Incidencia de la adición de cenizas volantes en la durabilidad de las estructuras de hormigón armado*. Hormigón y Acero, Asociación Científico-Técnica del Hormigón Estructural, n.194, p.43-52, 1994.

Alonso, C., *Estúdio de la Corrosion de Armaduras em Hormigón Carbonatado*. Facultad de Ciências, Universidad Complutense de Madrid, 1986.

American Concrete Institute, *Use of fly ash in concrete*. ACI committee report 232.2R-96, 1996.

Andrade, C. *Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements*. Cement and Concrete Research, v.23, p.724-742 1993.

ASTM C618, *Standard specification for coal fly ash and raw calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete*. Annual Book of ASTM Standards, American Society of Testing Materials, v.04.02, p.301-303, 1998.

American Society for Testing Materials – *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration*. ASTM C1202. In: Annual Book of Standards. Philadelphia, 2007.

Andrade, C., Alonso, C., *Vida útil y vida residual das estruturas de hormigon*. Seminário, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Outubro, 1996.

Andrade, C.; Castellote, M.; Alonso, C.; González, C., *Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part I : comparison between several methods of calculation*. Materials and structures / Matériaux et constructions, v.33, n. 225, January-February, p.21-28, 2000.

Andrade, C., *Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras*. São Paulo, Pini, 1992.

Andrade, C., *Ultimos Avances en el Calculo de la Vida Util del Hormigon Estructural*. In: Jornadas Sudamericanas de Ingenieria Estructural (2000, Punta del Este, Uruguai). Punta del Este, p.31, 2000.

Andrade, J. J. O., *Contribuição à Previsão de Vida Útil das Estruturas de Concreto Armado Atacadas pela Corrosão de Armaduras: Iniciação Por Cloretos*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil. 2001. Tese de Doutorado.

Backus, J.; McPolin, D.; Holmes, N., *Monitoring the interaction of combined mechanisms in the deterioration of concrete*. 32 Cement and Concrete Science Conference Paper n. PRE38, p.17-18, September, 2012.

Bakker, R.F.M., *Initiation Period*. In: SCHIESSL, P. (Ed.) *Corrosion of steel in concrete*. New York: RILEM/ Chapman and Hall, p.22-55, 1988.

Bakker, A.F., *Structural Investigations*. In *Durability of Concrete Structures*, Capítulo 3, 1991.

Browne, R.D., *Field investigations: site & laboratory tests: maintenance repair and rehabilitation of concrete structures*. CEEC, Lisboa, 1991.

Calçada, L.M.L., *Estudo da Eficácia do Ensaio de Migração de Cloretos na Previsão da Durabilidade dos Concretos*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

Camões, A., *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes*. Universidade do Minho, Guimarães, 2002. Tese de Doutoramento.

Camões, A.; Cruz, P.J.S.; Jalali, S.; Ferreira, R.M., *Aumento da durabilidade do betão através da utilização de metacaulino e látex – um caso de estudo*. Encontro Nacional de Betão, 2004.

Cascudo, O., *Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas*. 1ª Edição, São Paulo, Pini – UFG, 1997.

Ceukelaire, L.; Nieuwenburg, D.; *Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete*. Cement and Concrete Research, v.23, 1993.

CEB, *Durable Concrete Structures*. CEB Design Guide- Bulletin d'Information nr.182, June 1992.

Chaleea, W.; Ausapanitb, P.; Jaturapitakkul, C., *Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis*. Materials & Design, v.31, p.1242-1249, 2010.

Chengfang, Y.; Ditao, N.; Daming, L., *Effect of carbonation on chloride diffusion in fly ash concrete*. Disaster Advances, n.4, v.5, 2012.

Chindapasirt, 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, p.1701–1707, 2008.

Concrete Society, *Permeability testing of site concrete. A review of methods and experience*, Technical Report, n.31, 1987.

Costa, A., *Anomalias e Mecanismos de deterioração*. Módulo 2, Apontamentos da Cadeira de Reabilitação e Reforço Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1999.

Costa, A.; Appleton, J., *Concrete carbonation and chloride penetration in a marine environment*. Concrete Science and Engineer, v.3, p.242-249, 2001.

Coutinho, M.J., *Fabrico e propriedades do betão*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Volume I, Lisboa, p.401, 1988.

Coutinho, M.J., *Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1998. Tese de Doutoramento.

CPPE- Companhia Portuguesa de Produção de Eletricidade, SA (Grupo EDP), *Cinzas Volantes. Aplicação em Cimentos e Betões*. 1995.

Dhir, R.K.; Hewlett, P.C. Chan, Y.N., *Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance*. Magazine of concrete Research. B.41, n.148, p.137-143, 1989.

DURAR. *Durabilidad de la armadura; Manual de inspeccion, evaluacion y diagnóstico de corrosion en estructuras de hormigon armado*. CYTED – Programa Iberoamericano de Cinência y Tecnologia para el Desarrollo, p.208, 1998.

EN 1992-1: 2001, *Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1: general rules and rules for buildings*. European committee for standardization, Brussels, 1st Draft, p.225, December, 1999.

Ferreira, R.M., *Avaliação de Ensaio de Durabilidade do Betão*. Universidade do Minho, Guimarães, 2000. Tese de Mestrado.

Folic, R., *Durability design of concrete structures - Part 1: Analysis Fundamentals*, Architecture and Civil Engineering, Facta Universitatis, p.1-18, 2009.

Fortes, B., *Condicionantes ao projeto de estruturas impostas pelas acções ambientais*. FEUP, Porto, 2012. Tese de Mestrado.

França, C., *Avaliação dos Cloretos Livres em Concreto pelo Método de Aspersão de Solução de Nitrato de Prata*. Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2011. Tese de Mestrado.

Fukushima, T., *Theoretical investigation on the influence of various factors on carbonation of concrete*. Building research Institute (Japan), BRI Research Paper n. 127 (ISSN 0453- 4972), Japão, 1988.

Gouveia, J., *Degradação do betão por fenómenos de carbonatação: consequências nas armaduras das edificações após anos 50 na cidade Lisboa*. ISEL, Lisboa, 2010. Tese de Mestrado.

Grochoski, M.; Helene, P., *Sistemas de reparo para estruturas de concreto com corrosão de armaduras*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, 2008.

Gjørv, Odd E., *Service life of concrete structures and performance-based quality control*. International Workshop on Innovations in Concrete Materials, Whistler, Canada, p. 13, 2001.

Han, S.; Park, Woo-Sun.; Yang, Eun-Ik., *Evaluation of concrete durability due to carbonation in harbor concrete structures*. Construction and Building Materials 48, p.1045-1049, 2013.

Helene, P. R. L., *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

Helene, P. R. L., *Corrosão em Armaduras para Concreto Armado*. São Paulo: Pini: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986.

Ho, D.W.S.; Lewis, R.K. *Carbonation of concrete and its prediction*. Cement and Concrete Research, v.17, p.489-504, 1987.

Ihekwha, N.M.; Hope, B.B.; Hansson, C.M. *Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete*. Cement and Concrete Research, v.26, n.7, p.1095-1107, 1996.

Isaia, G.C., *Questões de ensino e pesquisa na durabilidade das estruturas do concreto*. e-Mat - Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil, v.2, p.92-104, Novembro, 2005.

Joshi, R. C.; Lohtia, R. P., *Fly ash in concrete: production, properties and uses*, Advances in Concrete Technology, Volume 2, V. M. Malhotra ed., Gordon and Breach Science Publishers, Ottawa, Ontario, Canada, p.269, 1997.

Jung, S.; Choi, Y.; Lee, B., *Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete*. SB07 Seoul: Proceedings of the International Conference on Sustainable Building Asia, Seoul, Korea, 2007.

Kazmierczak, C., *Contribuição para a Análise da Eficiência de Películas Aplicadas sobre Estruturas de Concreto Armado com o Objetivo de Proteção Contra a Carbonatação*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995. Tese de Doutorado.

Leivo, M.; Sistonen, E.; Al-Neshawy, F.; Piironen, J.; Kuosa, H.; Holt, E.; Koskinen, P.; Nordqvist, C., *Effect of interacted deterioration parameters on service life of concrete structures in cold environments*. Laboratory test results 2009 - 2011. VTT Technical Research Centre of Finland, Research Report VTT-R-09119-11, 2011.

Liu, R.; Jiang, L.; Xu, J.; Xiong, C.; Song, Z., *Influence of Carbonation on Chloride-Induced Reinforcement Corrosion in Simulated Concrete Pore Solutions*. Construction and Building Materials 56, p.16-20, 2014.

LNEC E 463. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. *Betões. Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por ensaio de migração em regime não estacionário*. Lisboa, 2004.

LNEC E 465. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. *Betões. Metodologia para estimar as propriedades de desempenho do betão que permitem satisfazer a vida útil de projeto de estruturas de betão armado ou pré-esforçado sob as exposições ambientais XC e XS*. Lisboa 2007.

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, p. 507-514, 2002.

Malheiro, R.; Camões, A.; Ferreira, R.; Meira, G.; Amorim, T., Reis, R., *Carbonation Front Progress in Mortars Containing Fly Ash Considering the Presence of Chloride Ions*. Key Engineering Materials, v.634, p.214-221, 2014.

Malheiro, R.; Camões, A.; Ferreira, R.; Meira, G.; Amorim, T., Reis, R., *Influência da carbonatação no transporte de cloretos em argamassas submetidas à ação combinada destes dois agentes*. Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, Guimarães, 2014.

Malheiro, R., *Durabilidade do Betão à Acção Combinada da Carbonatação e dos Iões Cloreto Considerando a Presença de Cinzas Volantes*. Universidade do Minho, Guimarães, 2013. Programa Doutoral em Engenharia Civil.

Malheiro, R., *Service Life Design– Selicon Modelling of concrete performance*. Relatório Parcial WP 1, Guimarães, 2010.

Malhotra, V. M.; Mehta, P. K., *Pozzolanic and cementitious materials*, Advances in Concrete Technology, Volume 1, V. M. Malhotra ed., Gordon and Breach Science Publishers, Ottawa, Ontario, Canada, p.191, 1996.

Medeiros, M., *Contribuição ao Estudo da Durabilidade de Concretos com Proteção Superficial Frente à Ação dos Íons Cloretos*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Tese de Doutorado.

Medeiros, M.; Borba, A.; Filho, J.; Helene, P., *Ensaio de Migração de Cloretos para Concreto: Influência do Número de Fatias Extraídas*. REM, Ouro Preto, v.65, p.475-481, 2012.

Mehta, P.K.; Monteiro, P.J.M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. 1ª ed. São Paulo: PINI, 1994.

Mehta, P.K.; Monteiro, P.J.M., *Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais*. 3ª ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

Mehta, P. K., *Advancements in concrete technology*. Concrete International, ACI, v.21, n.6, p.69-76, June, 1999.

Meira, G. R. *Agressividade por Cloretos em Zona de Atmosfera Marinha Frente ao Problema da Corrosão em Estruturas de Concreto Armado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Tese de Doutorado.

Monteiro, I., *Modelação da Evolução da Carbonatação em Elementos de Betão Armado*. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2010. Tese de Mestrado.

Montemor, M.F.; Cunha, M.P.; Ferreira, M.G.; Simões, A.M. *Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides*. Cement and Concrete Composites, v.24, p.45-53, 2002.

Nepomuceno, A. A., *Mecanismo de Transporte de Fluidos no Concreto*. In: *Concreto: Ensino, Pesquisas e Realizações*. Geraldo Isaia (Ed.). São Paulo: IBRACON, 2005.

Neville, A.M., *Propriedades do Concreto*. São Paulo: PINI, 1997.

Nielsen, E. P.; Geiker, M. R. *Chloride Diffusion in Partially Saturated Cementitious Material*. Cement and Concrete Research, v.33, p.133-138, 2003.

NP EN 206-1, *Betão. Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade*. Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2007.

NT BUILD 492, *Concrete, mortar, and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady state migration experiments*. Nordtest, Finland, 1999.

Nugue, F.; Lorente, S.; Ollivier, J. P., *Basis for the Prediction of Chloride Ingress into Cement-Based Materials*. Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil, v.1, n.1, p.10-21, 2004.

Oh, B. H.; Jang, S. Y., *Effects of Material and Environmental Parameters on Chloride Penetration Profiles in Concrete Structures*. Cement and Concrete Research, v.37, p.47-53, 2007.

Page, C. L.; Short, N. R.; Tarras, A., *Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes*. Cement and Concrete Research, v.11, p.395-406, 1981.

Parrott, L. J. *A Review of Carbonation in Reinforced Concrete*. Cement and Concrete Association: Building Research Establishment, 1987.

Parrott, L.J., *Carbonation, corrosion and standardization*. Proceedings of International Conference, Dundee, Scotland, p.1009-1023, 1990.

Pauletti, C. *Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Tese de Mestrado.

Pereira, V. G. A., *Avaliação do Coeficiente de Difusão de Cloretos em Concretos: Influência do Tipo de Cimento, da Relação A/C, da Temperatura e do Tempo de Cura*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil. 2001. Tese de Mestrado.

Pigeon, M., *The durability of HS/HPC, Utilization of high strength/high performance concrete*. Proceedings of the 4th International Symposium BHP 96, F. de Larrard and R. Lacroix ed. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, v.1, p.39-45, 1996.

Ramezaniyanpour, A.A.; Ghahari, S.A.; Esmaeili, M., *Effect of combined carbonation and chloride ion ingress by an accelerated test method on microscopic and mechanical properties of concrete*. Construction and Building Materials, v.58, p.138-146, 2014.

RILEM CPC-18. *Reunion internationale de laboratoires d'essais et materiaux*. Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Materials and Structures*, 1988.

RILEM TC 116-PCD, *Permeability of Concrete as a Criterion of its Durability*. *Materials and Structures*, v.32, p.174-179, April, 1999.

Roy, S.K.; Poh, K. B.; Northwood, D. O., *Durability of Concrete – Accelerated Carbonation and Weathering Studies*. *Building and Environment*, v.34, p.597-606, 1999.

Salta, M., *Introdução à corrosão do aço no betão. Modelos de comportamento às acções agressivas*, *Prevenção da Corrosão em Estruturas de Betão Armado*. Seminário, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Outubro, 1996.

Salta, M., *Prevenção da corrosão no betão armado*, Seminário Materiais em Ambiente Marítimo, Outubro de 2007, Funchal.

Simas, M., *Sistemas de Protecção do Betão Face à Carbonatação*. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2007. Tese de Mestrado.

Silva, F. G. *Estudo de Concreto de Alto Desempenho Frente à Ação de Cloretos*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Tese de Doutoramento.

Tang, L.; Nilsson, L. O., *Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field*. *ACI Materials Journal*, v.89, p.49-53, 1991.

Torgal, F.; Jalali, S., *Contributos do Betão para a Sustentabilidade da Indústria da Construção*. *Revista da Associação Portuguesa das Empresas de Betão Pronto*, n.21, Outubro, 2008.

Tong, L.; Gjörv, O. E., *Chloride Diffusivity Based on Migration Testing*. *Cement and Concrete Research*, v.31, p.973-982, 2001.

Troian, A., *Avaliação da durabilidade de concretos produzidos com agregado reciclado de concreto frente à penetração de íões cloreto*. Universidade Vale dos Rios dos Sinos, São Leopoldo, 2010. Tese de Mestrado.

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

Tuutti, K. *Effect of cement type and different additions on service life*. In: Concrete 2000 – Economic and Durable Construction Through Excellence (Edited by Dhir and Jones, 1993: Scotland, UK).

Vaghetti, M., *Estudo da Corrosão do Aço, Induzida por Carbonatação, em Concretos com Adições Minerai s*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Tese de Doutorado.

Vimagua, *Relatório da Qualidade da Água*. Guimarães, 2014. Disponível online em: www.vimagua.pt. Acedido em: 30-09-2015.

Wirquin, E. ; Hadjieva-Zaharieva, R.; Buyle-Bodin, F., *Utilisation de l 'absorption d'eau des bétons comme s critères de leur durabi l i t é –application aux bétons de granulats recyclés*, Materials and structures / Matériaux et constructions, v.33, n.230, p.403-408, July, 2000.

Younsi A., Turcry P., Ait-Mokhtar A., Staquet S., *Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying*. Cement and Concrete Research, v.43, p.25–33, 2013.