

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rui Jorge Alves da Cunha Reis

Influência da adição de cal hidratada na
carbonatação de betões de elevado volume
de cinzas volantes

Tese de Doutoramento
Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Doutor Aires Fernando F. L. Camões de Azevedo
Professor Doutor Manuel Joaquim P. Marques Ribeiro

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho

[Caso o autor pretenda usar uma das licenças Creative Commons, deve escolher e deixar apenas um dos seguintes ícones e respetivo lettering e URL, eliminando o texto em itálico que se lhe segue. Contudo, é possível optar por outro tipo de licença, devendo, nesse caso, ser incluída a informação necessária adaptando devidamente esta minuta]



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutoramento é dedicada à memória da minha avó Alexandrina Ribeirinho Cunha.

A investigação não seria possível sem o contributo dos professores Aires Camões e Manuel Ribeiro, a quem agradeço o especial privilégio de serem meus orientadores, partilhando desinteressadamente os seus conhecimentos sempre com amizade.

Aos meus colegas Carlos Barroso, Raphaele Malheiro, Elisabete Teixeira, Elsa Neto e João Almeida, que acompanharam-me neste percurso académico com companheirismo, simpatia e boa disposição.

Ao meu amigo e colega Carlos Jesus que muito contribuiu nos trabalhos práticos.

Ao professor João Castro-Gomes da Universidade da Beira Interior, pela relevante colaboração nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Ao professor João Abrantes pela significativa cooperação nos ensaios de difração de raios-X.

Aos investigadores Nuno Vitorino e Grácia Costa, pelo precioso acompanhamento nos ensaios de caracterização química.

Ao António Queirós que concorreu para que esta investigação fosse possível.

Aos colegas João Herdeiro, João Soares e Alexandre Leal, por terem partilhado o seu trabalho de investigação e amizade.

A todos os técnicos e investigadores do Laboratório Professor Júlio Barreiros Martins, do Laboratório Estruturas, do Laboratório de Vias de Comunicação e do Laboratório de Geotécnica, todos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

Ao Laboratório de química do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, no contributo nos ensaios de pH e de fluorescência de raios-X.

Por fim, o mais relevante, o agradecimento à minha família pelos tempos difíceis de ausência durante a elaboração desta tese, nomeadamente a minha mulher Sónia, a filha Beatriz, a mãe Ana e os meus irmãos Paulo e Nuno.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

A corrosão das armaduras do betão é uma das formas de dano mais grave e frequente nas estruturas dos edifícios, gerando globalmente custos astronómicos de 3.4% do PIB global, não incluindo custos indiretos. Uma das maiores contribuições é o ataque por carbonatação, cuja tendência é de agravamento no futuro devido à crescente agressividade ambiental, à pressão populacional mundial, à produção de cimento mais refinado e mais reativo, ou à maior capacidade de incorporação de cinzas volantes no betão, como substituição do cimento. O uso de materiais pozolânicos oferece não só vantagens técnicas e económicas, mas também de ordem ecológica e de sustentabilidade mas, quando o volume de incorporação é elevado o betão poderá ser vulnerável a um ataque por carbonatação.

A presente tese tem como objetivo a avaliação da introdução de cal hidratada, como forma de mitigar o ataque por carbonatação em betões com elevado volume de cinzas volantes, como substituição do cimento. Foram produzidas misturas com reduzida razão A/L, com 50% de cinzas volantes e 50% de cimento, às quais foi adicionado cal hidratada como substituição do agregado fino. Utilizando provetes em pastas, argamassas e betões, executaram-se diversos ensaios ao longo de 730 dias, incluindo após carbonatação natural e acelerada, tais como: profundidade de carbonatação, resistência à compressão, variação da massa, ultrassons, resistividade elétrica, absorção de água, PIM, ATS, DRX, MEV, EDD, pH e de teor de água. Executaram-se com sucesso análises estatísticas com *modelos lineares generalizados mistos*, na investigação de 4 condicionamentos, 3 meios de medição da profundidade de carbonatação e 2 indicadores ácido-base (timolftaleína e fenolftaleína). Adicionalmente abordou-se uma nova metodologia de avaliação da carbonatação (EIE) e desenvolveu-se um procedimento para o ensaio de dissolução seletiva com HF, com excelentes resultados.

Concluiu-se que a introdução de cal hidratada foi competente na redução do ataque por carbonatação, possivelmente pela precipitação de carbonato de cálcio na matriz cimentícia, reduzindo a porosidade aberta, a dimensão média e crítica da rede porosa, bem como a sua distribuição. No entanto, também foi promovida a redução do pH, a produção de compostos hidratados e a descalcificação desses mesmos compostos após carbonatação.

Palavras-chave: Cal hidratada; Carbonatação; Cinzas volantes; Precondicionamento; Timolftaleína.

ABSTRACT

Corrosion is one the most severe types of damage found on reinforced concrete structures, and it is responsible for repair and conservation costs that rise to an estimate equivalent of 3.4% GDP. Carbonation related damage is seen as a growing threat to concrete structures safety, due to increasing environmental aggressiveness and worldwide population growth, but also as a consequence of industry tendency to produce refined and reactive cements, using larger amounts of fly ash as cement replacer. To face such challenge, the use of pozzolanic materials in the making of reinforced concrete offers advantages not only from and economic but also from and ecological and sustainable points of view. However, it is also known that the excessive use of such materials may result into vulnerable concretes due to carbonation associated hazards.

This research was set in motion to provide an assessment of the use of hydraulic lime to mitigate carbonation caused damage threats to concretes made with high rates of fly ash as a replacement for Portland cement. Different W/B ratio concrete mixes with 50% of fly ash and 50% of cement, with hydraulic lime as a replacement for fine aggregates were designed. Paste, mortar and concrete specimens were tested during a period of 730 days that included natural and accelerated carbonation tests, such as: carbonation depth, strength, mass variation, ultrasonic and electrical resistivity tests, water absorption, MIP, STA, XRD, SEM, EDX, pH, and water content. The test results were statistically analysed using generalized linear mixed models, 4 preconditioning's, 3 carbonation depth measurement means and 2 acid-base indicators (thymolphthalein and phenolphthalein). A new carbonation assessment methodology (Electrochemical Impedance Spectroscopy) and experimental procedure for HF selective dissolution were also designed and successfully tested.

The research results show that hydraulic lime presents high performance in reducing carbonation damage in concretes, due to calcium carbonate precipitation in the cement matrix, reducing open porosity, the average and critical size of the porous network, as well as its distribution. Lower pH, and reduced amounts of produced hydrated compounds showing higher decalcification after carbonation, were other achieved results.

Keywords: Carbonation; Fly Ash; Hydraulic lime; Preconditioning; Thymolphthalein.

ÍNDICE

DIREITOS DE AUTOR.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE.....	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xviii
ÍNDICE DE QUADROS.....	xxx
SIMBOLOGIA.....	xxxvi
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 PREÂMBULO	1
1.2 MOTIVAÇÃO	9
1.3 PRINCIPAIS MÉTODOS E ESTRATÉGIAS DE INVESTIGAÇÃO.....	10
1.3.1 Investigação principal	11
1.3.2 Investigação complementar	12
1.4 PRINCIPAIS INVESTIGAÇÕES REALIZADAS	14
1.5 DIFICULDADES ENCONTRADAS NA INVESTIGAÇÃO	20
1.6 ORGANIZAÇÃO DA TESE	22
CAPÍTULO 2 ADIÇÕES NO BETÃO E CORROSÃO NAS ARMADURAS.....	27
2.1 INTRODUÇÃO	27
2.2 BREVE APONTAMENTO HISTÓRICO.....	27
2.3 CONSUMO DE CIMENTO E DE ADIÇÕES	30
2.4 BETÃO DE ELEVADO VOLUME DE ADIÇÕES	31
2.5 FUNCIONAMENTO DAS ADIÇÕES NO BETÃO	32
2.5.1 Introdução.....	32
2.5.2 Classificação das adições minerais	33

2.5.3	Reações hidráulicas e pozolânicas	34
2.5.4	Mecanismos das adições	37
2.5.5	Efeito sinérgico	38
2.5.6	Vantagens e inconvenientes das adições minerais	39
2.6	MATERIAIS UTILIZADOS NESTA TESE	39
2.6.1	Cinzas volantes	39
2.6.2	Metacaulino	40
2.6.3	Cal hidratada	41
2.7	A CORROSÃO DAS ARMADURAS	43
2.7.1	Processo da corrosão eletroquímica	43
2.7.2	Proteção natural do betão armado face à corrosão das armaduras	44
2.7.3	Desencadeamento da corrosão	45
2.7.4	Limite aceitável para a corrosão	47
2.7.5	Velocidade da corrosão	47
2.7.6	Consequências da corrosão	48
2.8	A CARBONATAÇÃO DE BETÕES COM ADIÇÕES POZOLÂNICAS	49
CAPÍTULO 3 MATERIAIS		55
3.1	INTRODUÇÃO	55
3.2	A CARBONATAÇÃO DO BETÃO	55
3.3	PROCESSO QUÍMICO DA CARBONATAÇÃO	56
3.3.1	Difusão do dióxido de carbono e reação com a água	57
3.3.2	Carbonatação do hidróxido de cálcio pelo CO ₂	59
3.3.3	Carbonatação de outros hidratos do betão pelo CO ₂	61
3.3.3.1	Carbonatação dos CSH	61
3.3.3.2	Carbonatação do AFt e Afm	62
3.3.3.3	Carbonatação dos hidróxidos de sódio e de potássio	63
3.3.3.4	Carbonatação de outros hidratos do betão	64
3.3.4	Carbonatação por outros gases agressivos	64
3.3.5	Queda do pH	65
3.3.6	Lixiviação	66
3.3.7	Eflorescências	68

3.3.8	Carbonatação em ambiente marítimo	68
3.4	CINÉTICA DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO	68
3.4.1	Concentração de dióxido de carbono.....	70
3.4.2	Razão A/L.....	73
3.4.3	Porosidade	74
3.4.4	Humidade presente nos poros do betão	75
3.4.5	Grau de exposição do betão.....	76
3.4.6	Temperatura.....	77
3.4.7	Cura.....	77
3.4.8	Compactação	78
3.4.9	Teor de hidróxido de cálcio	78
3.4.10	Difusão.....	79
3.4.11	Fissuração.....	79
3.4.12	Resistência mecânica	79
3.4.13	Cloretos	79
3.4.14	Estado de tensão do aço.....	79
3.5	MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO BETÃO PELA CARBONATAÇÃO	80
3.5.1	Teor de água livre	81
3.5.2	Retração por carbonatação	81
3.5.3	Porosidade	81
3.5.4	Difusão e permeabilidade	82
3.5.5	Resistência mecânica	82
3.6	AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA CARBONATAÇÃO	83
3.6.1	Métodos de exposição experimental da carbonatação.....	83
3.6.2	Indicador ácido-base.....	85
3.6.3	Análises termogravimétricas	87
3.6.4	Microscópio eletrónico de varrimento	88
3.6.5	Difração de raios X	88
3.6.6	Porosimetria por intrusão de mercúrio	88
3.6.7	Gamadensímetro	88
3.6.8	Variação da massa	89
3.7	AVALIAÇÃO NUMÉRICA DA CARBONATAÇÃO	89

3.7.1	Modelo t.....	89
3.7.2	Modelo k-0.5	90
3.7.3	Modelo k-n.....	90
3.7.4	Modelo fundamental baseado na 1ª Lei de Fick.....	91
3.7.5	Modelos mais avançados.....	92
3.8	MITIGAÇÃO DA CARBONATAÇÃO	92

CAPÍTULO 4 MATERIAIS 94

4.1	INTRODUÇÃO	94
4.2	ESTATÍSTICA	95
4.3	AGREGADOS	95
4.3.1	Análise granulométrica	95
4.3.2	Massa volúmica das partículas e absorção de água.....	98
4.3.3	Teor de humidade	100
4.3.4	Baridade e volume de vazios.....	100
4.3.5	Resumo das propriedades dos agregados	102
4.4	CIMENTO	103
4.4.1	Análise química e mineralógica.....	103
4.4.2	Granulometria.....	104
4.4.3	Análises térmicas.....	105
4.4.4	Resumo das propriedades do cimento	108
4.5	CINZAS VOLANTES.....	109
4.5.1	Granulometria.....	109
4.5.2	Massa volúmica.....	110
4.5.3	Índice de atividade: resistências mecânicas.....	111
4.5.4	Índice de atividade pozolânica: método de Chapelle modificado.....	113
4.5.5	Análise química por fluorescência de raios X.....	116
4.5.6	Microscopia eletrónica de varrimento	117
4.5.7	Análises térmicas simultâneas	118
4.5.8	Perda ao fogo	120
4.5.9	Difração de raios-X.....	121
4.5.10	Dissolução seletiva: fase vítrea e fase cristalina	123

4.5.10.1	Conceito.....	123
4.5.10.2	Dissolução seletiva com ácido fluorídrico	125
4.5.10.3	Quantificação das fases.....	130
4.5.11	Outras propriedades	132
4.5.12	Resumo das propriedades	133
4.6	CAL HIDRATADA.....	134
4.6.1	Granulometria.....	134
4.6.2	Massa volúmica.....	135
4.6.3	Análise por microscópio eletrônico de varrimento	136
4.6.4	Difração de raios-X.....	136
4.6.5	Análises térmicas simultâneas	137
4.6.6	Resumo das propriedades	140
4.7	METACALINO	140
4.8	RESUMO DOS LIGANTES.....	141
4.9	SUPERPLASTIFICANTE	143
4.9.1	Teor de sólidos	143
4.9.2	Dosagem de superplastificante - Cone de Marsh	144
4.9.3	Resumo.....	147
4.10	ÁGUA.....	147
CAPÍTULO 5 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS EM ARGAMASSAS		149
5.1	INTRODUÇÃO	149
5.2	PRESSUPOSTOS INICIAIS	149
5.2.1	Quantidade de ligante base.....	150
5.2.2	Constituição das amassaduras.....	151
5.2.3	Modelos de cura	151
5.2.4	Precondicionamento	152
5.2.5	Indicador ácido-base.....	152
5.3	TRABALHO EXPERIMENTAL	154
5.3.1	Descrição dos trabalhos.....	154
5.3.2	Metodologia de dimensionamento.....	155
5.3.3	Amassaduras.....	156

5.3.4	Moldagem e cura.....	158
5.3.5	Procedimentos dos ensaios.....	159
5.3.5.1	Trabalhabilidade.....	159
5.3.5.2	Resistividade elétrica	160
5.3.5.3	Resistência à flexão	161
5.3.5.4	Carbonatação acelerada.....	162
5.3.5.5	Resistência à compressão	163
5.3.5.6	Absorção de água por capilaridade	165
5.3.5.7	Absorção por imersão e evolução de massa.....	166
5.4	RESULTADOS	167
5.4.1	Trabalhabilidade	167
5.4.2	Carbonatação acelerada	169
5.4.2.1	Indicador ácido-base.....	170
5.4.2.2	Tempo de exposição.....	172
5.4.2.3	Modelo de cura	174
5.4.2.4	Profundidade de carbonatação aos 100 dias.....	176
5.4.2.5	Análise à incorporação de cal hidratada.....	177
5.4.3	Resistividade elétrica	179
5.4.4	Resistência à flexão	181
5.4.5	Resistência à compressão.....	182
5.4.5.1	Provetes resultantes da carbonatação acelerada	182
5.4.5.2	Provetes normais e carbonatados	185
5.4.6	Absorção de água por capilaridade.....	186
5.4.6.1	Desenvolvimento da absorção capilar	186
5.4.6.2	Coeficiente de capilaridade e de resistência	187
5.4.6.3	Provetes normais e carbonatados	188
5.4.7	Absorção de água por imersão e variação da massa	190
5.5	CONCLUSÕES	191
CAPÍTULO 6 AMASSADURA PADRÃO.....		194
6.1	INTRODUÇÃO	194
6.2	PRESSUPOSTOS INICIAIS	194

6.3	TRABALHO EXPERIMENTAL	195
6.3.1	Descrição dos trabalhos.....	195
6.3.2	Metodologia de dimensionamento.....	196
6.3.3	Amassaduras.....	198
6.3.4	Produção dos provetes de betão	200
6.3.4.1	Amassadura.....	200
6.3.4.2	Moldagem.....	201
6.3.4.3	Determinação do teor de humidade dos agregados.....	201
6.3.4.4	Cura	203
6.3.5	Procedimentos dos ensaios.....	205
6.3.5.1	Trabalhabilidade.....	205
6.3.5.2	Resistência à compressão	206
6.3.5.3	Resistividade elétrica	207
6.4	RESULTADOS	207
6.4.1	Trabalhabilidade	208
6.4.2	Resistência à compressão.....	209
6.4.3	Resistividade elétrica	211
6.5	AMASSADURA PADRÃO	211
6.5.1	Pressupostos.....	211
6.5.2	Metodologia de dimensionamento.....	211
CAPÍTULO 7 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....		214
7.1	INTRODUÇÃO	214
7.2	PRESSUPOSTOS INICIAIS	215
7.2.1	Amassaduras.....	215
7.2.2	Precondicionamento	215
7.2.3	Teor de água	215
7.2.4	Indicador ácido-base.....	216
7.2.5	Ensaio adimensionais.....	216
7.2.6	Prescrição dos ensaios	216
7.3	TRABALHO EXPERIMENTAL	218
7.3.1	Descrição dos trabalhos.....	218

7.3.2	Constituição das amassaduras de betão	222
7.3.3	Constituição das amassaduras em pasta.....	223
7.3.4	Produção do betão	223
7.3.5	Produção da pasta.....	224
7.4	PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS EM BETÕES	224
7.4.1	Trabalhabilidade	224
7.4.2	Massa volúmica do betão fresco	224
7.4.3	Precondicionamento	225
7.4.4	Carbonatação acelerada	226
7.4.5	Carbonatação natural	229
7.4.6	Teor de água	230
7.4.7	Resistência à compressão.....	231
7.4.8	Porosimetria por intrusão de mercúrio	232
7.4.9	Variação da massa	234
7.4.10	Resistividade elétrica	236
7.4.11	Ultrassons	237
7.4.12	Absorção de água por capilaridade	238
7.4.13	Absorção de água por imersão.....	240
7.4.14	Potencial de hidrogénio e espectroscopia de impedância eletroquímica	240
7.4.15	Análises térmicas simultâneas dos betões.....	243
7.5	PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS EM PASTAS.....	243
7.5.1	Difração de raios X em pastas.....	243
7.5.2	Análises térmicas simultâneas em pastas	245
7.5.3	Microscopia eletrónica de varrimento em pastas	245
CAPÍTULO 8 RESULTADOS: DESEMPENHO.....		245
8.1	INTRODUÇÃO	245
8.2	TRABALHABILIDADE	246
8.3	MASSA VOLÚMICA DO BETÃO FRESCO	247
8.4	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	248
8.5	VARIAÇÃO DA MASSA.....	255
8.5.1	Análise dos provetes com 100 mm de aresta.....	255

8.5.2	Análise adimensional	261
8.6	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	263
8.6.1	Análise dos provetes com 100 mm de aresta	263
8.6.2	Análise adimensional	268
8.7	ULTRASSONS	270
8.7.1	Análise dos provetes com 100 mm de aresta	270
8.7.2	Análise adimensional	274
8.8	ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE	275
8.9	ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO	280
8.10	CONCLUSÕES	284
8.10.1	Quantidade de água na amassadura	284
8.10.2	Coefficientes de variação	284
8.10.3	Correlação com a carbonatação e a resistência à compressão	285
8.10.4	Ensaio em pastas e argamassas	285
8.10.5	Desenvolvimento das reações hidráulicas e pozolânicas	285
8.10.6	Análise adimensional	286
8.10.7	Processo de carbonatação	286
8.10.8	Carbonatação natural e acelerada	288
8.10.9	Mecanismos da cal hidratada	289
8.10.10	Resumo das vantagens e inconvenientes da incorporação de cal hidratada	290
CAPÍTULO 9 RESULTADOS: CARBONATAÇÃO ACELERADA		292
9.1	INTRODUÇÃO	292
9.2	CARBONATAÇÃO ACELERADA	292
9.2.1	Análise estatística	296
9.2.1.1	Princípios admitidos	296
9.2.1.2	Qualidade dos dados	298
9.2.1.3	Influência do condicionamento	301
9.2.1.4	Influência do modelo de medição	310
9.2.1.5	Influência do indicador ácido-base	313
9.2.2	Profundidade de carbonatação acelerada	315
9.2.2.1	Análise geral	315

9.2.2.2	Análise ao tempo de exposição.....	317
9.2.2.3	Análise à incorporação de cal hidratada.....	318
9.3	TEOR DE ÁGUA	320
9.4	POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO.....	331
9.5	CONCLUSÕES	341
9.5.1	Quantidade de água na amassadura	341
9.5.2	Coefficientes de variação	341
9.5.3	Ensaio em pastas e argamassas	342
9.5.4	Modelo de condicionamento do ensaio de carbonatação acelerada.....	342
9.5.5	Modelo de medição da profundidade de carbonatação	343
9.5.6	Indicador ácido-base para avaliação da profundidade de carbonatação.....	343
9.5.7	Resultados incongruentes	343
9.5.8	Processo de carbonatação	344
9.5.9	Mecanismos da cal hidratada	346
9.5.10	Resumo das vantagens e inconvenientes da incorporação de cal hidratada.....	346
CAPÍTULO 10 RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....		348
10.1	INTRODUÇÃO	348
10.2	ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS.....	349
10.2.1	Misturas pozzolânicas	349
10.2.2	Desenvolvimento na idade em pastas	353
10.2.3	Desenvolvimento em profundidade nos betões	365
10.3	POTENCIAL DE HIDROGÉNIO E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	271
10.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	378
10.5	MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	386
10.6	CONCLUSÕES	390
10.6.1	Indicador ácido-base.....	390
10.6.2	Potencial de hidrogénio e espectroscopia de impedância eletroquímica	390
10.6.3	Análises térmicas simultâneas	390
10.6.4	Difração de raios X	391
10.6.5	Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de energia dispersiva.....	391
10.6.6	Reações pozzolânicas.....	391

10.6.7	Processo de carbonatação.....	392
10.6.8	Mecanismos da cal hidratada	393
10.6.9	Vantagens e inconvenientes da incorporação de cal hidratada: resumo.....	395
10.6.10	Resumo.....	396
CAPÍTULO 11 CONCLUSÕES.....		398
11.1	INTRODUÇÃO	398
11.2	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR.....	398
11.3	PROCESSO DE CARBONATAÇÃO	399
11.4	MECANISMOS DA CAL HIDRATADA	401
11.5	PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES	404
11.6	SUGESTÕES PARA FUTUROS DESENVOLVIMENTOS	405
BIBLIOGRAFIA		407

ÍNDICE DE FIGURAS

CAP 1 INTRODUÇÃO

Figura 1.1	Pormenor da degradação da última ceia de Cristo de Leonardo da Vinci.....	1
Figura 1.2	Incidência da corrosão (A) e sua gravidade (B). Adaptado de Dal Molin (1988)	3
Figura 1.3	Custos devidos à corrosão (esq) e em função do <i>PIB</i> (dir). Adaptado de <i>NACE</i> (2016)...	4
Figura 1.4	Patologias em 10 anos de publicações. Adaptado de Basheer, Chidiact e Long (1996) ...	5
Figura 1.5	Colapso de viga pré-esforçada em Verona (1) e de uma laje em Wolverhampton (2).....	6
Figura 1.6	Betão de elevado volume de cinzas volantes, resistente à carbonatação (<i>BEVCV-RC</i>)	10

CAP 2 ADIÇÕES NO BETÃO E CORROSÃO DAS ARMADURAS

Figura 2.1	Modelo de corrosão das armaduras de Tuutti (1982)	45
------------	---	----

CAP 3 CARBONATAÇÃO DO BETÃO

Figura 3.1	Frações molares do H_2CO_3 , HCO_3^- e do CO_3^{2-} , a 20 °C em equilíbrio (Thiery, 2005)	58
Figura 3.2	As três fases da carbonatação do hidróxido de cálcio	60
Figura 3.3	Histórico da concentração do CO_2 na atmosfera (Barnola <i>et al.</i> , 2003) (A) e curva de <i>Keeling</i> (NOAA, 2020) (B).....	71

CAP 4 MATERIAIS

Figura 4.1	Ensaio granulométrico da areia: coluna de peneiros (1)(2), pesagem (3) e resultado (4)	96
Figura 4.2	Curva granulométrica dos agregados	97
Figura 4.3	Ensaio de massa volúmica das partículas e absorção de água da areia: equipamento (1), secagem (2) e condição final (3).....	99
Figura 4.4	Ensaio de baridade e de volume de vazio: enchimento (1), nivelamento (2) e resultado (3)	101
Figura 4.5	Ensaio de granulometria laser: equipamento (1), colocação da amostra (2) e calibração (3)	104
Figura 4.6	Distribuição granulométrica do cimento.....	104

Figura 4.7	Ensaio de análises térmicas simultâneas: cadinho (1), pesagem (2) e termobalança (3)(4)	105
Figura 4.8	Análises térmicas simultâneas do cimento anidro.....	106
Figura 4.9	Distribuição granulométrica das cinzas volantes	109
Figura 4.10	Ensaio da massa volúmica das cinzas volantes: preparação (1); banho-maria (2) e introdução das cinzas volantes (3)	110
Figura 4.11	Massa volúmica das cinzas volantes (a vermelho) vs. autocontrolo (Pegop, 2013) (a preto).....	111
Figura 4.12	Evolução do índice de atividade das cinzas volantes	111
Figura 4.13	Índice de atividade das cinzas volantes (a vermelho) vs. autocontrolo (Pegop, 2013) (a preto e a cinza)	113
Figura 4.14	Ensaio <i>Chapelle modificado</i> : banho-maria (1), pesagem do CaO (2) e titulação (3)(4)(5).....	115
Figura 4.15	Micrografias por <i>MEV</i> das cinzas volantes: x1 (1), x500 (2)(4)(6), x5.k (3) e x2.0k (5)	117
Figura 4.16	Análises térmicas simultâneas das cinzas volantes.....	118
Figura 4.17	Perda ao fogo das cinzas volantes (a vermelho) vs. autocontrolo (Pegop, 2013) (a preto).....	121
Figura 4.18	Difratograma das cinzas volantes.....	122
Figura 4.19	As diferentes etapas do ensaio de dissolução seletiva com ácido fluorídrico (<i>HF</i>): (1) a (8) são procedimentos descritos no texto	125
Figura 4.20	Mapeamento por <i>EED</i> da distribuição de elementos químicos num grão de mulite (microfotografia à direita, em baixo) após ataque com 1% de <i>HF</i> , durante 6 horas (x750).....	128
Figura 4.21	Micrografias de <i>MEV</i> das cinzas volantes após ataque com 1% <i>HF</i> 12 horas: x2.50k (1)(3) e x7.5k (2).....	129
Figura 4.22	Micrografias de <i>MEV</i> de grãos das fases cristalinas principais presentes nas cinzas volantes sem ataque (em cima) e com 1% <i>HF</i> (em baixo).....	129
Figura 4.23	Micrografias de <i>MEV</i> de grãos presentes nas cinzas volantes após ataque com 5% <i>HF</i> : x200 (1), x500 (2) e x2 (3)	130
Figura 4.24	Distribuição das fases presentes nas cinzas volantes.....	132
Figura 4.25	Distribuição granulométrica da cal hidratada.....	135

Figura 4.26	Micrografia de <i>MEV</i> : x1 (esq) e difratograma de <i>EED</i> (dir) da cal hidratada	136
Figura 4.27	Difratograma da cal hidratada	137
Figura 4.28	Análises térmicas simultâneas da cal hidratada nova e velha	138
Figura 4.29	Distribuição granulométrica dos ligantes	141
Figura 4.30	Teor de sólidos: comparação antes e depois do ensaio 1 (esq) e resumo (dir)	144
Figura 4.31	Ensaio de fluidez por Cone de Marsh (esq) e características do misturador (dir)	145
Figura 4.32	Ensaio de fluidez por Cone de Marsh	147

CAP 5 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS EM ARGAMASSAS

Figura 5.1	Plano de trabalhos dos ensaios exploratórios em argamassas	154
Figura 5.2	Ensaio em argamassas: desmoldagem (1), cura (2) e provetes após a <i>cura CH</i> (3) ...	159
Figura 5.3	Ensaio de espalhamento das argamassas: equipamento (1), execução (2) e resultado (3)	160
Figura 5.4	Ensaio de resistividade elétrica das argamassas: princípio de funcionamento (1), equipamento (2) e leituras (3)	161
Figura 5.5	Ensaio de flexão das argamassas: prensa (1), rotura após ensaio (2) (esq) e características da prensa (dir)	162
Figura 5.6	Ensaio de carbonatação acelerada das argamassas: interior da câmara (1), critérios de exposição (2) e de medição (3)	163
Figura 5.7	Ensaio de compressão das argamassas: prensa (1), provetes 50x50x50 mm ³ (2), 40x40x80 mm ³ (3) e características (dir)	164
Figura 5.8	Ensaio de absorção de água por capilaridade das argamassas: critérios da selagem (1)(2) e vista geral (1)	166
Figura 5.9	Espalhamento das argamassas em valores absolutos (sup) e índice de atividade (<i>I_A</i>) (inf)	168
Figura 5.10	Índice de atividade (<i>I_A</i>) da profundidade de carbonatação acelerada das argamassas aos 100 dias de exposição, medida com timolftaleína vs. fenolftaleína	171
Figura 5.11	Índice de atividade (<i>I_A</i>) do coeficiente de carbonatação acelerada das argamassas, avaliado com fenolftaleína, aos 100 dias vs. 30 dias de exposição	173
Figura 5.12	Expoente “n” do modelo k-n, do ensaio de carbonatação acelerada das argamassas da <i>cura H</i> , avaliado com fenolftaleína	174

Figura 5.13	Profundidade de carbonatação das argamassas aos 100 dias de exposição: índice de atividade (<i>IA</i>) da <i>cura CH vs. cura H</i>	175
Figura 5.14	Profundidade de carbonatação das argamassas aos 100 dias de exposição, avaliada com timolftaleína, em valores absolutos (sup) e índice de atividade (<i>IA</i>) face à referência (inf).....	176
Figura 5.15	Profundidade de carbonatação das argamassas em função do cimento e da cal hidratada ($C+C_{hid}$) na <i>cura H</i> em valores absolutos (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) face à referência (dir)	178
Figura 5.16	Profundidade de carbonatação das argamassas em função da cal hidratada (C_{hid}) na <i>cura H</i> em valores absolutos (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) face à referência (dir)	178
Figura 5.17	Resistividade elétrica das argamassas para a <i>cura CH</i> em valores absolutos (sup) e índice de atividade (<i>IA</i>) face à referência (inf)	180
Figura 5.18	Resistividade elétrica das argamassas para a <i>cura H e cura CH</i>	181
Figura 5.19	Resistência à flexão das argamassas para a <i>cura CH</i> em valores absolutos (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) (dir)	182
Figura 5.20	Resistência à compressão de provetes carbonatados em <i>cura CH</i> aos 142 dias, em valores absolutos (sup) e índice de atividade (<i>IA</i>) (inf).....	184
Figura 5.21	Resistência à compressão de provetes <i>carbonatados</i> , aos 142 dias em <i>cura H e cura CH</i>	184
Figura 5.22	Resistência à compressão aos 150 dias de provetes <i>normais e carbonatados</i> : quadro resumo (esq) e gráfico (dir)	185
Figura 5.23	Absorção de água por capilaridade das argamassas ao longo do ensaio das misturas de referência (esq) e das <i>misturas I, II e VI</i> (dir)	187
Figura 5.24	Coefficiente de absorção por capilaridade médio das argamassas (esq) e coeficiente de resistência médio (dir)	188
Figura 5.25	Coefficiente de absorção por capilaridade médio das argamassas em provetes <i>normais e carbonatados</i> (esq) e coeficiente de resistência médio (dir)	189
Figura 5.26	Coef. de absorção de água por imersão das argamassas (esq) e variação da massa (dir).....	191

CAP 6 AMASSADURA PADRÃO

Figura 6.1	Plano de trabalhos do estudo da amassadura padrão.....	196
------------	--	-----

Figura 6.2	Sequência do processo da amassadura padrão: betoneira (1), moldes (2), mesa vibratória (3) (esq) e características da betoneira (dir)	200
Figura 6.3	Sequência do procedimento para o ensaio de determinação do teor de humidade dos agregados: mufla (1), provetes antes (2) e depois (3) do aquecimento	202
Figura 6.4	Evolução com o tempo de secagem do teor de humidade dos agregados (esq e dir) ...	203
Figura 6.5	Etapas do estudo da amassadura padrão: provetes após desmoldagem (1), cura na câmara húmida (2)(3) e <i>data logger</i> (4)	204
Figura 6.6	Avaliação das condições da câmara húmida, durante 15 dias	204
Figura 6.7	Ensaio de abaixamento: preparação (1), enchimento (2), resultados (3)(4) e critério de medição	205
Figura 6.8	Ensaio resistência à compressão: prensa (1), ensaio na fase de rotura (2) e características da prensa (dir).....	206
Figura 6.9	Ensaio de resistividade elétrica: princípio de funcionamento (1), leitura sobre um provete (2); localização das leituras (3)	207
Figura 6.10	Trabalhabilidade (esq) e parâmetro A de <i>Faury</i> para a mistura 10CH-2.50 SP (dir)	209
Figura 6.11	Resistência à compressão aos 7 ou 90 dias (esq) e aos 90 dias em função da <i>A/L</i> (dir).....	210
Figura 6.12	Resistividade elétrica aos 90 dias, por mistura (esq) e por grupos de misturas (dir)	211
Figura 6.13	<i>Curva de Faury</i> da composição padrão I-a.....	213

CAP 7 PROGRAMA EXPERIMENTAL EM BETÃO

Figura 7.1	Plano de trabalhos dos ensaios em betões	220
Figura 7.2	Plano de trabalhos dos ensaios em pastas	222
Figura 7.3	Ensaio de acondicionamento: seccionamento das vigas (1), câmara de acondicionamento (2) e selagem dos provetes (3)(4)	226
Figura 7.4	Ensaio de carbonatação acelerada: aplicação de parafina (1), interior da câmara climática (2)(3) e câmara climática (4).....	228
Figura 7.5	Ensaio de carbonatação acelerada: medição <i>In situ</i> (1), levantamento fotográfico (2)(3) e medição em <i>CAD</i> (4).....	229
Figura 7.6	Avaliação das condições de carbonatação natural, durante 4 dias	230
Figura 7.7	Ensaio de teor de água do betão: fatiamento inicial (1), divisão em partes menores (2) e resultado final (3)(4).....	231

Figura 7.8	Ensaio de <i>PIM</i> : moldagem dos provetes (1), amostras na estufa ventilada (2), provete no penetrômetro (3) e detalhe do penetrômetro montado na câmara de baixa pressão do equipamento (4)	233
Figura 7.9	Ensaio de ultrassons: calibração (1) e pormenor da realização de um ensaio (2)(3)	238
Figura 7.10	Ensaio de pH e <i>EIE</i> : perfuração com broca (1), medição da profundidade do furo (2), recolha da amostra (3), limpeza do furo (4) e armazenamento da amostra (5)	341
Figura 7.11	Ensaio de pH e <i>EIE</i> : filtragem (1), medição do pH (2), ponte de impedâncias do <i>EIE</i> (3) e porta-amostras para as soluções a analisar por <i>EIE</i> (4)	242
Figura 7.12	Ensaio de <i>DRX</i> em pastas: corte das amostras (1)(2), colocação da amostra em pó no porta-amostras (3) e colocação do porta-amostras no equipamento de <i>DRX</i> (4)	244
Figura 7.13	Ensaio de <i>MEV</i> em pastas: colocação e identificação das amostras no porta-amostras (1), depositador de carbono (2) e <i>setup</i> do equipamento (3)	245

CAP 8 RESULTADOS: DESEMPENHO

Figura 8.1	Resultados do ensaio de abaixamento do betão fresco	246
Figura 8.2	Índice de atividade (<i>I_A</i>) do betão em função da referência (esq) e em função da cal hidratada (<i>C_{hid}</i>) (dir)	247
Figura 8.3	Massa volúmica do betão fresco em valores absolutos (esq) e índice de atividade (<i>I_A</i>) em função da cal hidratada (<i>C_{hid}</i>) (dir)	248
Figura 8.4	Evolução da resistência à compressão até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)	250
Figura 8.5	Resistência à compressão aos 730 dias em provetes <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada (dir)	251
Figura 8.6	Resistência à compressão aos 730 dias: correlação com a profundidade de carbonatação (esq) e índice de atividade (<i>I_A</i>) dos provetes <i>carbonatados vs. normais</i> (dir)	253
Figura 8.7	Índice de atividade (<i>I_A</i>) da resist. à compressão em função da cal hidratada (<i>C_{hid}</i>): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	254
Figura 8.8	Evolução da variação da massa até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)	257

Figura 8.9	Índice de atividade (I/A) da variação da massa aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada vs. <i>normais</i> (dir).....	258
Figura 8.10	Variação da massa em provetes <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada (dir) ...	259
Figura 8.11	Correlação da variação da massa aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)	260
Figura 8.12	Índice de atividade (I/A) da variação da massa em função da cal hidratada: tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	261
Figura 8.13	Rácio da variação da massa de provetes 100 e 150: evolução no tempo (esq) e após carbonatação acelerada (dir)	262
Figura 8.14	Evolução da resistividade elétrica até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)	265
Figura 8.15	Índice de atividade (I/A) da resistividade elétrica aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada vs. <i>normais</i> (dir).....	266
Figura 8.16	Resistividade elétrica aos 730 dias em provetes <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada (dir)	267
Figura 8.17	Correlação da resistividade elétrica aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir) ...	267
Figura 8.18	Índice de atividade (I/A) da resistividade elétrica em função da cal hidratada (C_{hid}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	268
Figura 8.19	Rácio da resistividade elétrica de provetes 100 e 150: evolução no tempo (esq) e após carbonatação acelerada (dir)	269
Figura 8.20	Evolução do tempo de propagação dos ultrassons até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)	271
Figura 8.21	Índice de atividade (I/A) do tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dos provetes após carbonatação natural vs. <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada vs. <i>normais</i> (dir)	272
Figura 8.22	Tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias em provetes <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada (dir)	272

Figura 8.23	Correlação do tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)	273
Figura 8.24	Índice de atividade (I/A) do tempo de propagação dos ultrassons em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir).....	273
Figura 8.25	Rácio da velocidade de propagação dos ultrassons de provetes 100 e 150: evolução no tempo (esq) e após carbonatação acelerada (dir)	274
Figura 8.26	Evolução do coeficiente de capilaridade até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes).....	276
Figura 8.27	Coeficiente de capilaridade aos 730 dias em valores absolutos (esq) e índice de atividade (I/A) dos provetes <i>carbonatados vs. normais</i> (dir).....	277
Figura 8.28	Coeficiente de resistência aos 730 dias em valores absolutos (esq) e índice de atividade (I/A) dos provetes <i>carbonatados vs. normais</i> (dir).....	278
Figura 8.29	Índice de atividade (I/A) aos 730 dias, de provetes após carbonatação natural vs. <i>normais</i> , dos coeficientes de capilaridade (esq) e de resistência (dir)	278
Figura 8.30	Correlação da profundidade de carbonatação com o coeficiente de capilaridade aos 730 dias, após carbonatação acelerada (esq) e com o coeficiente de resistência (dir).....	279
Figura 8.31	Índice de atividade (I/A) do coeficiente de capilaridade e de resistência em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	280
Figura 8.32	Evolução da absorção de água por imersão até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes).....	282
Figura 8.33	Índice de atividade (I/A) da absorção de água por imersão aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. <i>normais</i> (esq) e após carbonatação acelerada vs. <i>normais</i> (dir)	282
Figura 8.34	Absorção de água por imersão aos 730 dias em provetes <i>normais</i> (esq) e <i>carbonatados</i> (dir)	283
Figura 8.35	Correlação da absorção de água por imersão aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)	283
Figura 8.36	Índice de atividade (I/A) da absorção de água por imersão em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir).....	284

Figura 8.37	Resumo dos índices de atividade (I/A) das várias propriedades do betão em função da cal hidratada (C_{HID})	291
-------------	---	-----

CAP 9 RESULTADOS: CARBONATAÇÃO ACELERADA

Figura 9.1	$q-q$ plot dos resíduos da medição da profundidade de carbonatação acelerada <i>In situ</i> completa (esq), <i>In situ</i> sem a mistura V (cto) e por <i>Pontos CAD</i> sem a mistura V (dir)	303
Figura 9.2	Resultados da perda de massa dos provetes, na câmara de condicionamento, após 21 dias (sup) e evolução das condições da câmara de condicionamento (inf)	308
Figura 9.3	$q-q$ plot dos resíduos da medição da profundidade de carbonatação acelerada com dados completos (esq), sem a mistura V e $A/L=a$ ou c (cto) e sem a mistura V e $A/L=b$ ou d (dir)	311
Figura 9.4	Profundidade de carbonatação acelerada aos 30 (esq) e 120 dias de exposição (dir) ..	315
Figura 9.5	Índice de atividade (I/A) da profundidade de carbonatação acelerada em função da referência, aos 30 (esq) e 120 dias de exposição (dir)	317
Figura 9.6	Índice de atividade (I/A) da profundidade de carbonatação acelerada, aos 120 dias face aos 30 dias de exposição (esq) e expoente “n” do modelo k-n (dir)	318
Figura 9.7	Profundidade de carbonatação acelerada em função do cimento e da cal hidratada ($C+C_{HID}$): valores absolutos (esq) e índice de atividade (I/A) face à referência (dir)	319
Figura 9.8	Profundidade de carbonatação acelerada em função da cal hidratada (C_{HID}): valores absolutos (esq) e índice de atividade (I/A) face à referência (dir)	319
Figura 9.9	Perfis do teor de água no betão, durante o ensaio de carbonatação acelerada	323
Figura 9.10	Evolução do teor de água no betão até aos 120 dias de exposição, nos <i>extremos</i> dos provetes (esq) e na respetiva <i>amplitude</i> (dir)	325
Figura 9.11	Índice de atividade (I/A) do teor de água no betão, aos 120 dias face ao início da exposição	326
Figura 9.12	Teor de água no betão em valores absolutos, aos 120 dias de exposição	327
Figura 9.13	Correlação do teor de água no betão com os coef. de capilaridade (esq) e de absorção (dir)	328
Figura 9.14	Índice de atividade (I/A) do teor de água aos 120 dias de exposição em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	339

Figura 9.15	Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, <i>PIM</i> : volumes de intrusão e extrusão acumulados	331
Figura 9.16	Volume total de intrusão e porosidade dos provetes <i>normais</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> face aos provetes <i>normais</i> (dir)	334
Figura 9.17	Densidade aparente e real dos provetes <i>normais</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> face aos provetes <i>normais</i> (dir)	335
Figura 9.18	Volume total de intrusão dos microporos ($\leq 0.05 \mu\text{m}$) em provetes <i>normais</i> e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> face aos provetes <i>normais</i> (dir).....	336
Figura 9.19	Diâmetro médio e crítico de provetes <i>normais</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> face aos provetes <i>normais</i> (dir)	337
Figura 9.20	Correlação entre o volume total de intrusão do ensaio de <i>PIM</i> com a profundidade de carbonatação acelerada, em provetes <i>normais</i> (esq) e provetes <i>carbonatados</i> (dir).....	338
Figura 9.21	Resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, <i>PIM</i> : volume de intrusão incremental por massa unitária	339
Figura 9.22	Índice de atividade (<i>IA</i>) dos parâmetros mais relevantes do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, <i>PIM</i> , em função da cal hidratada (C_{HD}): linhas de tendências (esq) e dados estatísticos (dir).....	341
Figura 9.23	Resumo dos índices de atividade (<i>IA</i>) das várias propriedades do betão em função da cal hidratada (C_{HD})	347

CAP 10 RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Figura 10.1	Resultados do ensaio de <i>ATS</i> das misturas pozolânicas: <i>TG</i> , <i>DTG</i> e <i>ATD</i> por mistura (geral); <i>DDTG</i> para o conjunto de misturas (inf dir).....	351
Figura 10.2	Resultados do ensaio de <i>ATS</i> das pastas, nas várias idades e após carbonatação acelerada: <i>TG</i> (esq) e <i>ATD</i> (dir).....	354
Figura 10.3	Correlação do hidróxido de cálcio com a água combinada das pastas, na <i>mistura V-b</i> (esq) e nas <i>misturas I-b a IV-b</i> (dir).....	356
Figura 10.4	Evolução até aos 730 dias da água quimicamente combinada, do hidróxido de cálcio, do carbonato de cálcio e do óxido de cálcio combinado, nas pastas.....	357
Figura 10.5	Efeitos da carbonatação acelerada das pastas na <i>TG</i> (esq) e <i>ATD</i> (dir).....	358

Figura 10.6	Água quimicamente combinada e carbonato de cálcio das pastas em valores absolutos aos 730 dias, (esq) e o índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> vs. <i>normais</i> (dir)	359
Figura 10.7	Correlações do carbonato de cálcio com a água quimicamente combinada (sup esq), com a profundidade de carbonatação (sup esq), com a absorção por imersão (inf esq) e resistência à compressão (inf dir)	361
Figura 10.8	Evolução até aos 730 dias do hidróxido de cálcio consumido nas pastas (esq) e do grau de hidratação das cinzas volantes (dir).....	363
Figura 10.9	Decomposição da água quimicamente combinada das pastas, ao longo do tempo (esq) e aos 730 dias (dir)	364
Figura 10.10	Índice de atividade (<i>IA</i>) da água quimicamente combinada e do carbonato de cálcio das pastas, aos 730 dias, em função da cal hidratada (C_{hid}): linhas de tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	365
Figura 10.11	Resultados do ensaio de <i>ATS</i> dos betões, em profundidade: <i>TG</i> (esq) e <i>ATD</i> (dir).....	366
Figura 10.12	Resultados da <i>DDTG</i> do ensaio de <i>ATS</i> dos betões aos 730 dias, em profundidade, para a <i>mistura I-b</i> (esq) e <i>V-b</i> (dir).....	367
Figura 10.13	Correlação do hidróxido de cálcio com a água quimicamente combinada dos betões aos 730 dias (esq) e do carbonato de cálcio com a água quimicamente combinada dos CAH_{cub} (dir).....	368
Figura 10.14	Perfil de $CaCO_3$ no betão aos 730 dias (esq) e da água quimicamente combinada (dir).....	369
Figura 10.15	Perfil de carbonatação do betão aos 730 dias, avaliado pela utilização da timolftaleína (<i>Timol</i>) e pela fenolftaleína (<i>Fenol</i>) (NOTA: escalas diferentes)	370
Figura 10.16	Diagrama de Nyquist (esq e ctr) e circuito equivalente (dir) (2005)	371
Figura 10.17	Espectros de impedância da <i>mistura I-b</i> para várias profundidades do betão	372
Figura 10.18	Perfis de pH e <i>EIE</i> no betão aos 730 dias, com indicação das profundidades de carbonatação obtidas por timolftaleína (<i>dk-Timol</i>) e fenolftaleína (<i>dk-Fenol</i>).....	374
Figura 10.19	Perfil de pH no betão aos 730 dias: profundidade no ponto de inflexão do pH (esq) e amplitude de pH nos provetes (dir)	376
Figura 10.20	pH do betão aos 730 dias em função da cal hidratada (C_{hid}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir).....	377

Figura 10.21 Correlações entre o pH e a <i>EIE</i> , do betão aos 730 dias (esq) e registos no betão <i>normal</i> e <i>carbonatado</i> (dir)	377
Figura 10.22 Difrátograma da <i>mistura V-b</i> em pasta aos 730 dias, com indicação das fases principais, identificadas pela base de dados <i>JCPDS</i>	378
Figura 10.23 Evolução da fase amorfa das pastas, dos componentes principais do cimento anidro e da <i>etringite</i> , para o conjunto das pastas estudadas até aos 730 dias	380
Figura 10.24 Fase amorfa das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes <i>normais</i> e <i>carbonatados</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> vs. <i>normais</i> (dir)	381
Figura 10.25 <i>CAH</i> das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes <i>normais</i> e <i>carbonatados</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> vs. <i>normais</i> (dir)	382
Figura 10.26 Evolução até aos 730 dias do hidróxido de cálcio (<i>CH</i>), do carbonato de cálcio total (<i>C\bar{C}</i>) e das suas três formas de cristalização (<i>calcite</i> , <i>aragonite</i> e <i>vaterite</i>), das pastas	382
Figura 10.27 <i>Portlandite</i> e fases de carbonato de cálcio das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes <i>normais</i> e <i>carbonatados</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> vs. <i>normais</i> (dir)	384
Figura 10.28 Dimensões das cristalites da portlandite das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes <i>normais</i> e <i>carbonatados</i> (esq) e índice de atividade (<i>IA</i>) dos provetes <i>carbonatados</i> vs. <i>normais</i> (dir)	384
Figura 10.29 Índice de atividade (<i>IA</i>) do hidróxido de cálcio (<i>CH</i>), do carbonato de cálcio (<i>C\bar{C}</i>) e das dimensões das cristalites de <i>CH</i> em função da cal hidratada (<i>C_{hid}</i>): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)	386
Figura 10.30 Micrografias do <i>MEV</i> das pastas pozolânicas aos 7 dias (1)(2)(3), <i>pastas II-b a IV-b</i> aos 7 dias (4)(5)(6) e aos 28 dias (7)(8)(9)	387
Figura 10.31 Exemplo de um espectro de <i>EED</i> (sup esq) e teor relativo de elementos químicos obtidos por <i>EED</i> , das <i>misturas I-b à V-b</i> , aos 7, 28 e 730 dias (restantes)	389
Figura 10.32 Rácio <i>C/O</i> aos 730 dias, obtido por <i>EED</i> (esq) e teor de oxigénio real vs. teórico (dir) .	389
Figura 10.33 Resumo dos índices de atividade (<i>IA</i>) das várias propriedades do betão em função da cal hidratada (<i>C_{hid}</i>)	396

ÍNDICE DE QUADROS

CAP 2 ADIÇÕES NO BETÃO E CORROSÃO DAS ARMADURAS

Quadro 2.1	Critérios de limite de corrosão (LNEC, 2005b; Rincón <i>et al.</i> , 1997).....	47
Quadro 2.2	Velocidades de corrosão das armaduras do betão.....	48

CAP 3 CARBONATAÇÃO DO BETÃO

Quadro 3.1	Características do CO ₂ na fase gasosa e na fase líquida (Chaussadent, 1999).....	58
Quadro 3.2	Características do carbonato de cálcio e do hidróxido de cálcio.....	60
Quadro 3.3	Levantamento de valores limite de pH.....	66
Quadro 3.4	Influência dos vários fatores na velocidade da carbonatação.....	69
Quadro 3.5	Concentrações típicas de dióxido de carbono.....	72
Quadro 3.6	Humidade relativa ambiental que maximiza a velocidade de carbonatação.....	75
Quadro 3.7	Modificação das propriedades do betão pela carbonatação.....	80
Quadro 3.8	Parâmetros dos ensaios de carbonatação.....	81
Quadro 3.9	pH de viragem da fenolftaleína e timolftaleína.....	86

CAP 4 MATERIAIS

Quadro 4.1	Resumo das características geométricas dos agregados.....	97
Quadro 4.2	Massa volúmica das partículas e absorção de água dos agregados.....	99
Quadro 4.3	Teor de humidade dos agregados.....	100
Quadro 4.4	Baridade e volume de vazios dos agregados.....	101
Quadro 4.5	Resumo das características dos agregados.....	102
Quadro 4.6	Quantificação por análises térmicas simultâneas do cimento.....	108
Quadro 4.7	Resumo das características do cimento.....	108
Quadro 4.8	Massa volúmica das cinzas volantes.....	111
Quadro 4.9	Índice de atividade (<i>I_A</i>) das cinzas volantes.....	112
Quadro 4.10	Ensaio <i>Chapelle modificado</i> : padronização do ácido clorídrico (<i>HCl</i>).....	114
Quadro 4.11	Índice de atividade pozolânica: método de <i>Chapelle modificado</i>	115
Quadro 4.12	Análise química das cinzas volantes por <i>FRX</i>	116

Quadro 4.13	Análise química das cinzas volantes do Pego: autocontrolo (Pegop, 2013)	116
Quadro 4.14	Análise química das cinzas volantes por <i>MEV</i>	118
Quadro 4.15	Perda ao fogo (<i>PF</i>) das cinzas volantes	121
Quadro 4.16	Compostos cristalinos das cinzas volantes	123
Quadro 4.17	Diluição do ácido fluorídrico (<i>HF</i>)	125
Quadro 4.18	Resultados da determinação da quantidade de fase vítrea, por ataque com ácido fluorídrico (<i>HF</i>) e por <i>DRX</i>	127
Quadro 4.19	Análise mineralógica das cinzas volantes (esq) e distribuição das fases (dir)	132
Quadro 4.20	Cinzas volantes do Pego: últimos 3 meses de autocontrolo durante 2013 (Pegop, 2013)	133
Quadro 4.21	Características das cinzas volantes	133
Quadro 4.22	Massa volúmica da cal hidratada	135
Quadro 4.23	Compostos cristalinos da cal hidratada	137
Quadro 4.24	Quantificação da cal hidratada por análises térmicas simultâneas	139
Quadro 4.25	Características da cal hidratada	140
Quadro 4.26	Características do metacaulino (Reis, 2009; Ferraz, C.S.F e P, 2008)	141
Quadro 4.27	Resumo das características dos ligantes	142
Quadro 4.28	Resultados do ensaio de fluidez por Cone de Marsh	146
Quadro 4.29	Resumo das características do superplastificante	147
Quadro 4.30	Características da água de amassadura	148

CAP 5 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS EM ARGAMASSAS

Quadro 5.1	Composição de betão ecoeficiente de Camões (2006a)	150
Quadro 5.2	Resumo das amassaduras dos ensaios exploratórios em argamassas	157
Quadro 5.3	Resultados do espalhamento das argamassas (mm)	168
Quadro 5.4	Resultados da prof. carbonatação acelerada das argamassas, <i>dk</i> : valores absolutos (mm)	170
Quadro 5.5	Resultados da prof. carbonatação acelerada das argamassas, <i>dk</i> : coeficientes de variação	170
Quadro 5.6	Índice de atividade (<i>I_A</i>) da profundidade de carbonatação acelerada das argamassas aos 100 dias de exposição, de todas as misturas exceto as II, medida com timolftaleína vs. fenolftaleína	171

Quadro 5.7	Índice de atividade (<i>I_A</i>) do coeficiente de carbonatação acelerada das argamassas, de todas as misturas exceto as II, avaliado com fenolftaleína, aos 100 dias vs. 30 dias de exposição	173
Quadro 5.8	Profundidade de carbonatação das argamassas aos 100 dias de exposição: índice de atividade (<i>I_A</i>) da <i>cura H</i> vs. <i>cura CH</i> de todas as misturas exceto as II	175
Quadro 5.9	Resultados da resistividade elétrica das argamassas.....	179
Quadro 5.10	Resultados da resistência à flexão das argamassas para a <i>cura CH</i>	182
Quadro 5.11	Resultados da resistência à compressão de provetes carbonatados, aos 142 dias.....	183
Quadro 5.12	Resultados da absorção de água por capilaridade das argamassas em <i>cura CH</i>	186
Quadro 5.13	Resultados da absorção de água por imersão das argamassas	190
Quadro 5.14	Resultados da variação da massa.....	190

CAP 6 AMASSADURA PADRÃO

Quadro 6.1	Composição de referência para betão ecoeficiente de Camões (2006a)	195
Quadro 6.2	Dados para a determinação das <i>Curvas de Faury</i> da amassadura padrão	197
Quadro 6.3	Amassaduras consideradas no estudo da amassadura padrão.....	199
Quadro 6.4	Evolução com o tempo de secagem do teor de humidade dos agregados.....	203
Quadro 6.5	Resumos dos resultados do estudo da amassadura padrão	208
Quadro 6.6	Dados fundamentais para determinação da <i>Curva de Faury</i> da amassadura padrão, I-a	213

CAP 7 PROGRAMA EXPERIMENTAL EM BETÃO

Quadro 7.1	Amassaduras de betão.....	222
Quadro 7.2	Amassaduras de pastas	223
Quadro 7.3	Detalhe dos modelos de condicionamento	225

CAP 8 RESULTADOS: DESEMPENHO

Quadro 8.1	Resultados do ensaio de determinação da massa volúmica do betão fresco	247
Quadro 8.2	Resultados do ensaio de resistência à compressão em valores absolutos (esq) e respetivos coeficientes de variação (dir).....	249
Quadro 8.3	Resultados do ensaio de variação da massa em valores absolutos (esq) e respetivos coeficientes de variação (dir).....	256

Quadro 8.4	Resultados do ensaio de resistividade elétrica em valores absolutos (esq) e respectivos coeficiente de variação (dir)	264
Quadro 8.5	Resultados do ensaio de ultrassons em valores absolutos do tempo percorrido (esq) e respectivos coeficientes de variação (dir)	270
Quadro 8.6	Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade: valores absolutos (esq) e respectivos coeficientes de variação (dir)	275
Quadro 8.7	Resultados do ensaio de absorção de água por imersão: valores absolutos (esq) e respectivos coeficientes de variação (dir).....	281

CAP 9 RESULTADOS: CARBONATAÇÃO ACELERADA

Quadro 9.1	Exemplo dos resultados obtidos do ensaio de carbonatação acelerada.....	293
Quadro 9.2	Resumo dos resultados dos vários métodos de medição da profundidade de carbonatação, do ensaio de carbonatação acelerada, aos 30 dias de exposição	294
Quadro 9.3	Resumo dos resultados dos vários métodos de medição da profundidade de carbonatação, do ensaio de carbonatação acelerada, aos 120 dias de exposição.....	295
Quadro 9.4	Qualidade estatística dos dados da profundidade de carbonatação acelerada.....	299
Quadro 9.5	Resumo da qualidade estatística dos dados da profundidade de carbonatação acelerada para 120 dias de exposição.....	301
Quadro 9.6	Resumo dos índices de atividade (<i>IA</i>) dos <i>p-valores</i> da profundidade de carbonatação acelerada, medidas <i>In situ</i> face às medidas por <i>Pontos CAD</i> , para 120 dias de exposição	301
Quadro 9.7	Resultados da análise estatística com <i>modelos lineares generalizados mistos (MLM)</i> do fator <i>precondicionamento</i> na profundidade de carbonatação acelerada, das <i>misturas I, II, III, IV e VI</i>	304
Quadro 9.8	Avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> na profundidade de carbonatação acelerada, aos 30 dias de exposição, medida <i>In situ</i>	305
Quadro 9.9	Avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> na profundidade de carbonatação acelerada, aos 30 dias de exposição, medida por <i>Pontos CAD</i>	305
Quadro 9.10	- Avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> na profundidade de carbonatação acelerada, aos 120 dias de exposição, medida <i>In situ</i>	306
Quadro 9.11	Avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> na profundidade de carbonatação acelerada, aos 120 dias de exposição, medida por <i>Pontos CAD</i>	306

Quadro 9.12	Visão geral da avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> sobre a profundidade de carbonatação acelerada, medida <i>In situ</i>	307
Quadro 9.13	Resumo dos índices de atividade (<i>I/A</i>) do <i>precondicionamento</i> sobre a profundidade de carbonatação acelerada	310
Quadro 9.14	Resultados da análise estatística com <i>modelos lineares generalizados mistos (MLM)</i> do fator <i>modelo de medição</i> na profundidade de carbonatação acelerada, das <i>misturas I, II, III, IV e VI</i>	312
Quadro 9.15	<i>Teste de Friedman</i> para o fator <i>modelo de medição</i> , para a <i>mistura V</i>	312
Quadro 9.16	Visão geral da avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> sobre a profundidade de carbonatação acelerada, medida por <i>Pontos CAD</i>	313
Quadro 9.17	Visão geral da avaliação estatística do fator <i>precondicionamento</i> sobre a profundidade de carbonatação acelerada, medida por <i>Área CAD</i>	313
Quadro 9.18	Resultados da análise estatística do fator <i>indicador</i> na medição da profundidade de carbonatação acelerada	314
Quadro 9.19	Índice de atividade (<i>I/A</i>) discriminado da profundidade de carbonatação acelerada, medida com recurso a timolftaleína vs. fenolftaleína	314
Quadro 9.20	Exemplo dos resultados obtidos do ensaio de teor de água	320
Quadro 9.21	Resumo dos resultados do ensaio de teor de água no betão	321
Quadro 9.22	Análise qualitativa da influência do fator <i>precondicionamento</i> no teor de água no betão, nas misturas com razão <i>A/L=0.35</i> ou <i>0.65</i>	324
Quadro 9.23	Teor de água no betão: valores médios por mistura (esq) e coeficientes de variação (dir)	324
Quadro 9.24	Coefficientes de determinação da correlação do teor de água no betão com outros ensaios.....	328
Quadro 9.25	Resultados adicionais do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, <i>PIM</i> : características dos materiais para provetes <i>normais (N)</i> e <i>carbonatados (C)</i>	333

CAPÍTULO 10 RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Quadro 10.1	Constituição inicial das pastas para o ensaio de <i>ATS</i> das misturas pozolânicas	349
Quadro 10.2	Resumo dos resultados do ensaio de <i>ATS</i> das misturas pozolânicas	352
Quadro 10.3	Resumo dos resultados do ensaio de <i>ATS</i> das pastas	355
Quadro 10.4	Resumo dos resultados do ensaio de <i>ATS</i> dos betões aos 730 dias	368

Quadro 10.5	Resumo dos resultados dos ensaios de <i>EIE</i> e pH em betão.....	373
Quadro 10.6	Resultados da análise quantitativa de <i>Rietveld</i> do ensaio de <i>DRX</i> em pastas.....	379
Quadro 10.7	Dimensões das cristalites da <i>portlandite</i> , <i>calcite</i> , <i>aragonite</i> e <i>vaterite</i>	384
Quadro 10.8	Resumo das modificações das propriedades do betão após carbonatação e a influência da cal hidratada antes e após carbonatação	397

SIMBOLOGIA

SIGLAS

ABNT	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
AIC	Akaike's information criteria
ANOVA	análise de variância
ASCE	<i>American Society of Civil Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATD	análise termo-diferencial
ATS	análises térmicas simultâneas
BAC	betão autocompactável
BED	betão de elevado desempenho
BER	betão de elevada resistência
BEVCV	betão de elevado volume de cinzas volantes
BEVCV-RC	betão de elevado volume de cinzas volantes resistente à carbonatação
BSI	<i>British Standards Institution</i>
CAD	Computer-Aided Design
CEMBUREU	<i>European Cement Industry Association</i>
CEN	<i>Comité Europeu de Normalização</i>
CPPE	<i>Companhia Portuguesa de Produção de Electricidade SA</i>
DDTG	derivada da análise térmica derivada
DRX	difração de raios X
DTG	análise térmica derivada
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>
EED	espectroscopia de energia dispersiva
EN	norma europeia
ERMCO	<i>European Ready Mixed Concrete Organization</i>
ESTG	<i>Escola Superior de Tecnologia e Gestão</i>
FHWA	<i>Federal Highway Administration</i>

FRX	espectrometria de fluorescência de raios X
IBRACON	<i>Instituto Brasileiro do Concreto</i>
ICC	intraclass correlation coefficient
ICIST	Instituto de Engenharia de Estruturas, Território e Construção
IPQ	<i>Instituto Português da Qualidade</i>
IPVC	<i>Instituto Politécnico de Viana do Castelo</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IST	<i>Instituto Superior Técnico</i>
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LNEC	<i>Laboratório Nacional de Engenharia Civil</i>
MEV	microscopia eletrónica de varrimento
MIBAL	<i>Minas de Barqueiros, SA</i>
MLG	modelo linear generalizado
MLM	modelo linear generalizado mistos
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
NP	norma portuguesa
ONU	<i>Organização das Nações Unidas</i>
RAS	reação álcalis-silica
RILEM	International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures
RMN	espectroscopia por ressonância magnética nuclear
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
TG	análises termogravimétricas
UIDM	<i>Unidade de Investigação & Desenvolvimento em Materiais</i>
UM	<i>Universidade do Minho</i>
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>
XPS	poliestireno extrudido

ALFABETO LATINO (MAIÚSCULAS)

A	água
	água teórica
	coeficiente que depende das condições ambientais reais
	dosagem de água
	parâmetro que depende das características ambientais e do betão
A_1	área carbonatada superior
A_2	área carbonatada inferior
A_{100}	área do provete de 100 mm de aresta
A_{150}	área do provete de 150 mm de aresta
A/C	razão água/cimento
A/L	razão água/ligante
A_c	área da secção transversal do provete
A_i	absorção de água por imersão
A_{i730d}	absorção de água por imersão aos 730 dias
$A_{i730d CA}$	índice de atividade da absorção de água por imersão aos 730 dias, após carbonatação acelerada
$A_{i730d} IA_{CA-N}$	índice de atividade da absorção de água por imersão aos 730 dias, provetes após carbonatação acelerada vs. natural
$A_{i730d} IA_{en-N}$	índice de atividade da absorção de água por imersão aos 730 dias, provetes após carbonatação natural vs. normais
$A_i IA_{CHID}$	índice de atividade da absorção de água por imersão em função da cal hidratada
Al_2O_3 mul	óxido de alumínio da mulite
Al_2O_3 vít	óxido de alumínio da fase vítrea
A_r	água a introduzir na mistura
C	calcite
	cimento
	concentração de CO_2 ambiental
	dosagem de cimento
	provetes carbonatados
C/O	rácio teor de carbono e teor de oxigénio

CA	carbonatação acelerada
Ca/Si	razão cálcio/silica
CaCO ₃	carbonato de cálcio
CaCO ₃ 730d/CA	carbonato de cálcio em provetes normais e carbonatados
CaCO ₃ IA _{CA-N}	índice de atividade do carbonato de cálcio, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
CaCO ₃ IA _{CHID}	índice de atividade da água quimicamente combinada das pastas aos 730 dias de exposição em função da cal hidratada
CAH _{cub}	fase cúbica do aluminato de cálcio hidratado
CAH _{730d/CA}	teor em massa dos CAH em provetes normais e carbonatados
CAH IA _{CA-N}	índice de atividade do teor em massa dos CAH, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
CaO comb	óxido de cálcio combinado
CaO comb Ca(OH) ₂	óxido de cálcio combinado com o Ca(OH) ₂
CaO comb CaCO ₃	óxido de cálcio combinado com o CaCO ₃
CaO disp	óxido de cálcio disponível
CaO livre	óxido de cálcio livre
CaO reativo	óxido de cálcio reativo
C \bar{C} ₃ 730d/CA	teor em massa do carbonato de cálcio em provetes normais e carbonatados
C \bar{C} IA _{CA-N}	índice de atividade do teor em massa do carbonato de cálcio, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
CH	hidróxido de cálcio
CH _{730d/CA}	teor em massa do hidróxido de cálcio em provetes normais e carbonatados
CH IA _{CA-N}	índice de atividade do teor em massa do hidróxido de cálcio, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
CH _{cons}	hidróxido de cálcio consumido
C _{HID}	cal hidratada
C _{HID} nova	cal hidratada nova
C _{HID} velha	cal hidratada velha
CH _{inic}	hidróxido de cálcio inicial
CO ₂	teor de dióxido de carbono

COT	carbono orgânico total
CV	cinzas volantes dosagem de cinzas volantes
D	diâmetro dos poros massa volúmica do betão fresco máxima dimensão do agregado
D IA _{C-N}	índice de atividade do diâmetro dos poros, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
D IA _{CHID}	índice de atividade da massa volúmica do betão fresco em função da cal hidratada
D _a	profundidade de carbonatação acelerada durante 1 mês
D _{crit}	diâmetro crítico diâmetro crítico dos poros
D _{máx}	diâmetro máximo do agregado
D _{med}	diâmetro médio
D _{n,t}	profundidade de carbonatação em ambiente natural
Dim _{C-CH}	dimensão das cristalites de hidróxido de cálcio
Dim _{C-730d/CA}	dimensão das cristalites em provetes normais e carbonatados
Dim _{C-IACAN}	índice de atividade da dimensão das cristalites, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
Espalhamento IA	índice de atividade do espalhamento
F	carga máxima de rotura
F	distribuição F
F	F de Fisher–Snedecor
FA _{730d/CA}	teor em massa da fase amorfa em valores absoluto em provetes normais e carbonatados
FA IA _{CAN}	índice de atividade do teor em massa da fase amorfa, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
Fc	carga máxima de rotura fator de correção do HCl para uma concentração de 0.1 M
FC	fase cristalina
Fe ₂ O ₃ vít	óxido de ferro da fase vítrea

F_r	carga máxima de rotura
FV	fase vítrea
H_0	hipótese nula
H_1	hipótese alternativa
H_2O comb.	água quimicamente combinada com os compostos hidratados
H_2O comb. CAH_{cub}	água quimicamente combinada com os aluminatos de cálcio hidratados, na sua fase cúbica
H_2O comb. $_{730d}$	água quimicamente combinada aos 730 dias
H_2O comb. $_{730d/CA}$	água quimicamente combinada em provetes normais e carbonatados
H_2O comb. IA_{CA-N}	índice de atividade da água quimicamente combinada, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
H_2O comb. IA_{CHID}	índice de atividade da água quimicamente combinada das pastas aos 730 dias de exposição em função da cal hidratada
H_2O livre	água livre
HR	humidade relativa humidade relativa ambiental
I	intensidade da corrente
I_{CaCO_3}	índice de atividade pozolânica
IA	índice de atividade
IA_{cn-N}	índice de atividade de provetes após carbonatação natural vs. normais
IA_{CA-N}	índice de atividade de provetes após carbonatação acelerada vs. normais
IA_{CHID}	índice de atividade em função da cal hidratada
IAA	idade do gelo aprisionado
Icorr	intensidade da corrente da corrosão
IF	impurezas do filtro
Imp_{carb}	impedância na zona carbonatada
Imp_{normal}	impedância na zona normal
K	coeficiente de carbonatação
K_a	coeficiente de carbonatação acelerada
K_{CO_2}	coeficiente de carbonatação
K_n	coeficiente de carbonatação natural
L	ligante

	dosagem de ligante
L_{prov}	dimensão da aresta do provete
M	massa de superplastificante
	massa do agregado
	massa molecular
	massa total de agregados
	mulite
M_1	massa da amostra saturada com a superfície seca, pesada ao ar
	massa do cadinho vazio
	massa do gobelé vazio
	massa do provete
	massa inicial das cinzas volantes
	massa seca do provete de ensaio
M_2	massa da amostra saturada e do cesto, pesada na água
	massa do cadinho com agregados húmidos
	massa do cadinho com filtros
	massa do gobelé com superplastificante
	massa do picnómetro com areia e água
	massa seca do material com granulometria superior a 63 μm
M_3	massa calcinada das cinzas volantes
	massa constante do provete seco
	massa do cadinho após secagem
	massa do cesto vazio, pesada na água
	massa do gobelé após secagem
	massa do picnómetro com água
M_4	massa da amostra seca na estufa, a massa constante
	massa volúmica da água, quando M_2 foi pesada
M_a	massa da areia 0/4
M_{B1}	massa da brita 4/8
M_{B2}	massa da brita 6/12
M_c	massa molecular do dióxido de carbono
$M_{Ca(OH)_2}$	massa molar do hidróxido de cálcio

M_{CaCO_3}	massa molar do carbonato de cálcio
M_{CaO}	massa molar do óxido de cálcio
M_{CH_2O}	massa da cal hidratada
M_{fin}	massa final, depois do ensaio
M_{HCL}	molaridade real da solução de HCl, 0.1 (M)
M_i	massa do agregado i
M_{ini}	massa inicial, antes do ensaio
M_x	massa molar de x
Média _{7-730d CA}	média dos provetes entre os 7 e os 730 dias de idade, incluindo após carbonatação natural e acelerada
Média _{28-730d CA}	média dos provetes entre os 28 e os 730 dias de idade, incluindo após carbonatação acelerada
MR	massa residual
MTK	metacaulino dosagem de metacaulino
N	distribuição normal
N	provetes normais
NR	não realizado
P	material peneirado no fundo portlandite pressão aplicada
PC1	precondicionamento do tipo PC1
PC2	precondicionamento do tipo PC2
PC3	precondicionamento do tipo PC3
PC4	precondicionamento do tipo PC4
PF	perda ao fogo
Q	quartzo
R	coeficiente de resistência massa de resíduo seco raio médio do molde
R_0	resistência de partida
R^2	coeficiente de determinação

R_2	resistência 2
R_b	resistência da matriz do cimento
R_c	resistência à compressão
$R_{C_{7d}}$	resistência à compressão aos 7 dias
$R_{C_{14d}}$	resistência à compressão aos 14 dias
$R_{C_{90d}}$	resistência à compressão aos 90 dias
$R_{C_{142d}}$	resistência à compressão aos 142 dias
$R_{C_{150d}}$	resistência à compressão aos 150 dias
$R_{C_{730d}}$	resistência à compressão aos 730 dias
$R_{C_{730d} CA}$	resistência à compressão aos 730 dias, após carbonatação acelerada
$R_{C_{730d} IA_{C-N}}$	índice de atividade da resistência à compressão aos 730 dias, provetes carbonatados vs. normais
$R_{C_{7-90d}}$	evolução da resistência à compressão entre os 7 e 90 dias
$R_C IA$	índice de atividade da resistência à compressão
$R_C IA_{CHID}$	índice de atividade da resistência à compressão em função da cal hidratada
R_e	resistência do eletrodo
RE	resistividade elétrica
RE_{40d}	resistividade elétrica aos 40 dias
RE_{120d}	resistividade elétrica aos 120 dias
RE_{730d}	resistividade elétrica aos 730 dias
$RE_{730d} CA$	resistividade elétrica aos 730 dias, após carbonatação acelerada
$RE_{730d} IA$	índice de atividade da resistividade elétrica aos 730 dias
$RE_{730d} IA_{CA-N}$	índice de atividade da resistividade elétrica aos 730 dias, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
$RE_{730d} IA_{en-N}$	índice de atividade da resistividade elétrica aos 730 dias, provetes após carbonatação natural vs. normais
$RE_{100/150}$	rácio adimensional da resistividade elétrica entre provetes 100 e 150 mm de aresta
$RE_{100/150} CA$	rácio adimensional da resistividade elétrica entre provetes 100 e 150 mm de aresta, após carbonatação acelerada
$RE_{i,d,A100}$	resistividade elétrica dos provetes com 100 mm de aresta aos i dias
$RE_{i,d,A150}$	resistividade elétrica dos provetes com 150 mm de aresta aos i dias

$RE_{id,100/150}$	rácio adimensional da resistividade elétrica entre provetes 100 e 150 mm de aresta aos i dias
$RE IA_{cHID}$	índice de atividade da resistividade elétrica em função da cal hidratada
RE, n_{120d}	resistividade elétrica do provete n aos 120 dias
RE, n_{730d}	resistividade elétrica do provete n aos 730 dias
Rest	restantes
Rf	resistência à flexão
Rf_{40d}	resistência à flexão aos 40 dias
RH	reações hidráulicas
R_i	material retido no peneiro i
RI	resíduo insolúvel
Rm	coeficiente de resistência médio
Rm_{730d}	coeficiente de resistência médio aos 730 dias
$Rm_{730d} IA_{cA-N}$	índice de atividade do coeficiente de resistência médio aos 730 dias, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
$Rm_{730d} IA_{cN-N}$	índice de atividade do coeficiente de resistência médio aos 730 dias, provetes após carbonatação natural vs. normais
$Rm IA_{cHID}$	índice de atividade do coeficiente de resistência em função da cal hidratada
RP	reações pozolânicas
S	coeficiente de absorção
SiO_2 mul	dióxido de silício da mulite
SiO_2 vít	dióxido de silício da fase vítrea
Sm	coeficiente de absorção médio
Sm_{730d}	coeficiente de absorção médio aos 730 dias
$Sm_{730d CA}$	coeficiente de absorção médio aos 730 dias, após carbonatação acelerada
$Sm_{730d} IA_{cA-N}$	índice de atividade do coeficiente de absorção médio aos 730 dias, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
$Sm_{730d} IA_{cN-N}$	índice de atividade do coeficiente de absorção médio aos 730 dias, provetes após carbonatação natural vs. normais
$Sm IA_{cHID}$	índice de atividade do coeficiente de capilaridade em função da cal hidratada
SP	superplastificante
	dosagem de superplastificante

	teor de superplastificante em massa de ligante
T	temperatura
T_s	teor de sólidos do superplastificante
US	tempo de propagação dos ultrassons
US_{120d}	tempo de propagação dos ultrassons aos 120 dias
US_{730d}	tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias
$US_{730d CA}$	tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias, após carbonatação acelerada
$US_{730d} IA_{cn-N}$	índice de atividade do tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias, provetes após carbonatação natural vs. normais
$US_{730d CA} IA_{CA-N}$	índice de atividade do tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
$US_{100/150}$	rácio adimensional da velocidade de propagação dos ultrassons entre provetes 100 e 150 mm de aresta
$US_{100/150 CA}$	rácio adimensional da velocidade de propagação dos ultrassons entre provetes 100 e 150 mm de aresta, após carbonatação acelerada
$US_{i,d,A100}$	velocidade de propagação dos ultrassons dos provetes com 100 mm de aresta aos i dias
$US_{i,d,A150}$	velocidade de propagação dos ultrassons dos provetes com 150 mm de aresta aos i dias
$US_{i,d,100/150}$	rácio adimensional da velocidade de propagação dos ultrassons entre provetes 100 e 150 mm de aresta aos i dias
US IA_{cHID}	índice de atividade do tempo de propagação dos ultrassons em função da cal hidratada
US,n_{120d}	tempo de propagação dos ultrassons do provete n aos 120 dias
US,n_{730d}	tempo de propagação dos ultrassons do provete n aos 730 dias
V	diferença de potencial
	volume do recipiente
$V_{0.065}$	volume dos poros superiores a 0.065 μm
V_1	volume de HCl gasto na titulação
	volume do petróleo inicial
V_2	volume de HCl 0.1 M consumido no ensaio com as cinzas volantes

	volume do petróleo final
V_3	volume de HCl 0.1 M consumido no ensaio em branco
V_{100}	volume do provete de 100 mm de aresta
V_{150}	volume do provete de 150 mm de aresta
V_{c100}	volume carbonatado do provete de 100 mm de aresta
V_{c150}	volume carbonatado do provete de mm de aresta
V_i	volume total de intrusão
$V_{i\leq 0.05}$	volume total de intrusão dos microporos ($\leq 0.05 \mu\text{m}$)
$V_{i\leq 0.05} I_{A_{c,N}}$	índice de atividade do volume total de intrusão dos microporos ($\leq 0.05 \mu\text{m}$) de provetes após carbonatação acelerada vs. normais
V_{US}	velocidade de ultrassons
V_v	volume de vazios
W_a	teor de humidade da areia 0/4
WA_{24}	absorção de água após imersão de 24 horas
WA_{ag}	absorção de água do agregado
$WA_{ag,i}$	absorção de água do agregado i
W_{ag}	teor de humidade dos agregados
X	espessura do provete
	teor de sólidos
X_{ag}	teor de humidade dos agregados
Z'	impedância real
Z''	impedância imaginária

ALFABETO LATINO (MINÚSCULAS)

730d	provetes aos 730 dias de idade (normais)
730d CA	provetes aos 730 dias de idade, após carbonatação acelerada (carbonatados)
730d cn	provetes aos 730 dias de idade (normais)
a	afastamento dos elétrodos
b	largura da secção do provete
c.v.	coeficiente de variação

cn	carbonatação natural
cont	contagem
cto	centro
d	altura da secção do provete diâmetro mínimo das partículas
d_0	abertura do primeiro peneiro que deixa passar todo o material
d_1	depois de d_0 , maior abertura na qual já se recolhe as maiores partículas
d_{10}	diâmetro teórico pelo qual passam 10% das partículas
d_2	abertura do peneiro seguinte a d_1
d_{50}	diâmetro teórico pelo qual passam 50% das partículas
d_{90}	diâmetro teórico pelo qual passam 90% das partículas
d_k	profundidade de carbonatação
$d_k IA$	índice de atividade da profundidade de carbonatação acelerada
$d_{k 30d} IA$	índice de atividade da profundidade de carbonatação acelerada aos 30 dias de exposição
$d_{k 120d} IA$	índice de atividade da profundidade de carbonatação acelerada aos 120 dias de exposição
$d_k IA_{120d-30d}$	índice de atividade da profundidade de carbonatação acelerada, 30 vs. 120 dias de exposição
$d_k IA_{CHID}$	índice de atividade da profundidade de carbonatação acelerada em função da cal hidratada
$d_{k 100d T}$	profundidade de carbonatação acelerada avaliada com timolftaleína
$d_{k 100d T} IA$	índice de atividade da profundidade de carbonatação acelerada avaliada com timolftaleína
$d_{k 100d} IA_{T/F}$	índice de atividade da timolftaleína vs. fenolftaleína, relativo à profundidade de carbonatação acelerada aos 100 dias de exposição
$d_{k 100d} IA_{CH/H}$	índice de atividade da cura CH vs. cura H, relativo à profundidade de carbonatação acelerada aos 100 dias de exposição
d_k -Fenol	profundidade de carbonatação medida por fenolftaleína
d_k -Timol	profundidade de carbonatação medida por timolftaleína
$d_{m\acute{a}x}$	diâmetro teórico pelo qual passam 100% das partículas
d_{th}	diâmetro limite dos poros

d_{μ}	diâmetro médio das partículas
esq	esquerda
extr.	volume de extrusão acumulado
dir	direita
f	fator estequiométrico
	percentagem de finos que passa no peneiro 63 μm
f_{CH}	fração inicial de hidróxido de cálcio no sistema
f_{CV}	fração inicial de cinzas volantes no sistema
fc	resistência à compressão
fc <i>m</i> i	resistência média à compressão aos i dias
h	tempo de imersão
i	absorção capilar
inf	inferior
intr.	volume de intrusão acumulado
k-0.5	modelo de previsão da profundidade de carbonatação
k-m-CS	modelo de previsão da profundidade de carbonatação
k-m-RF	modelo de previsão da profundidade de carbonatação
k-n	modelo de previsão da profundidade de carbonatação
$k_{100\text{dF}}$ $IA_{100\text{d}/30\text{d}}$	índice de atividade da profundidade de carbonatação, 100 vs. 30 dias de exposição, relativo ao coeficiente de carbonatação avaliado com fenolftaleína
l	distância entre apoios do provete
m	massa do provete seco, introduzida no voluminímetro
m_1	massa do provete saturado no ar
	massa do recipiente vazio
	massa do tetraborato de sódio (bórax)
m_2	massa de material pozolânico
	massa do recipiente e do provete
	massa hidrostática do provete saturado
m_3	massa do provete seco
$m_{7\text{d}}$	massa do provete aos 7 dias
m_f	massa final do provete
m_h	massa inicial

m_i	massa inicial do provete
m_{id}	massa do provete aos i dias
m_s	massa final
n	fator de potência
pH	potencial de hidrogénio
pH_{carb}	pH na zona carbonatada
pH_{normal}	pH na zona normal
$pH IA_{CHID}$	índice de atividade do pH do betão
ppm	partes por milhão
prof inflex	profundidade de inflexão
p-valor	probabilidade de se observar um valor da estatística de teste \geq ao encontrado
r	coeficiente de Pearson
rpm	rotações por minuto
s	segundo
	solubilidade
slump	abaixamento do betão fresco
slump IA_{CHID}	índice de atividade do abaixamento do betão fresco
slump IA_{CHID}	índice de atividade do abaixamento do betão fresco em função da cal hidratada
ss	sem significância
sup	superior
t	anos
	duração da exposição natural
t_c	tempo para a saturação
t_p	tempo de propagação
v	percentagem de vazios
	velocidade de propagação da carbonatação
vít.	Vítreo
w	teor de humidade
w	teor de água no betão
w_t	teor em massa
$w IA_{120-0d}$	índice de atividade do teor de água no betão, 120 vs. 0 dias de exposição

w_{120d}	$I A_{CHID}$	índice de atividade do teor de água no betão aos 120 dias de exposição em função da cal hidratada
x		peso das partículas retidas em d_1 profundidade da frente carbonatada redução do raio da secção de armadura resultado x
y		peso das partículas que passam em d_1 e que ficam retidas em d_2 resultado y

ALFABETO GREGO

α		coeficiente que depende da diferença da concentração de CO_2 nível de significância ou valor de corte parâmetro que considera a influência do tipo de corrosão
α_{cv}		grau de hidratação das cinzas volantes
β		coeficiente que depende das condições ambientais poder do teste
γ		tensão superficial do mercúrio
γ_{cv}		massa volúmica das cinzas volantes
δ_c		massa volúmica do cimento
δ_{CHID}		massa volúmica da cal hidratada
δ_{cv}		massa volúmica das cinzas volantes
δ_{Ma}		massa volúmica da areia 0/4
δ_{Mb}		massa volúmica da brita 6/12
δ_{Mi}		massa volúmica do agregado i
δ_{MTK}		massa volúmica do metacaulino
ϵ		estimativa da esfericidade limite estequiométrico do consumo de cinzas volantes porosidade
θ		ângulo de depressão

μ	módulo de finura média
ρ	densidade resistividade elétrica
ρ^2	variância
ρ_a	massa volúmica do material impermeável
ρ_{ap}	densidade aparente
ρ_b	baridade
ρ_p	massa volúmica real do agregado seco em estufa
ρ_{rd}	massa volúmica das partículas secas em estufa
ρ_{re}	densidade real
ρ_{ssd}	massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca
ρ_w	massa volúmica da água, à temperatura registada na determinação de M_2
$\rho I_{A_{C-N}}$	índice de atividade da densidade, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
σ	desvio padrão
Δm	incremento de massa
ΔM	variação da massa variação da massa do provete
ΔM_{120d}	variação da massa aos 120 dias
ΔM_{730d}	variação da massa aos 730 dias
$\Delta M_{730d CA}$	variação da massa aos 730 dias, após carbonatação acelerada
$\Delta M_{730d} I_{A_{CA-N}}$	índice de atividade da variação da massa aos 730 dias, provetes após carbonatação acelerada vs. normais
$\Delta M_{730d} I_{A_{en-N}}$	índice de atividade da variação da massa aos 730 dias, provetes após carbonatação natural vs. normais
$\Delta M_{100/150}$	rácio adimensional da variação da massa entre provetes 100 e 150 mm de aresta
$\Delta M_{100/150 CA}$	rácio da variação da massa entre provetes 100 e 150 mm de aresta, após carbonatação acelerada
ΔM_i	variação da massa aos i dias

$\Delta M_{i,d,A100}$	variação da massa dos provetes com 100 mm de aresta aos i dias
$\Delta M_{i,d,A150}$	variação da massa dos provetes com 150 mm de aresta aos i dias
$\Delta M_{i,d,100/150}$	rácio adimensional da variação da massa entre provetes 100 e 150 mm de aresta aos i dias
$\Delta M IA_{cHID}$	índice de atividade da variação da massa em função da cal hidratada
$\Delta M_{n,120d}$	variação da massa do provete n aos 120 dias
$\Delta M_{n,730d}$	variação da massa do provete n aos 730 dias

ELEMENTOS QUÍMICOS

¹³⁷ Cs	césio-137
Al	alumínio
As	arsénico
Ba	bário
C	carbono
Ca	cálcio
Cd	cádmio
Cl	cloro
Cr	crómio
Fe	ferro
Mn	manganês
Ni	níquel
O	oxigénio
Pb	chumbo
Rb	rubídio
Sb	antimónio
Se	selénio
Si	silício
Sr	estrôncio
Zr	zircônio

IÕES NEGATIVOS (CATIÕES)

CaHCO_3^-	bicarbonato de cálcio
Cl^-	cloreto
CO_3^{2-}	cloreto
e^-	elétron
FeO(OH)^-	hidróxido de ferro
HCO_3^{2-}	bicarbonato
NO_2^-	nitrito
NO_3^-	nitrato
OH^-	hidróxido

IÕES POSITIVOS (ANIÕES)

Ca^{2+}	cálcio
Fe^{2+}	ião ferroso
H^+	hidrogénio

MOLÉCULAS

$1.1\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$	silicato de cálcio hidratado
$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	silicoaluminato bicálcico hidratado ou stratlingite
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	silicato bicálcico ou belite
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	silicato de cálcio hidratado
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	aluminato tricálcico ou celite
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringite (AFt)
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	monosulfoaluminato de cálcio hidratado (Afm)
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot (m+3)\text{H}_2\text{O}$	silicoaluminato de cálcio hidratado
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	silicato tricálcico ou alite
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	aluminoferrato tetracálcico ou ferrite

$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$	aluminato de cálcio hidratado
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	monosulfoaluminato de cálcio hidratado (Afm)
$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringite (AFt)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	hidróxido de alumínio
Al_2O_3	óxido de alumínio ou alumina
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	silicoaluminato
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SiO}_2)_3$	silicoaluminato
$\text{Al}_{4.52}\cdot\text{Si}_{1.48}\cdot\text{O}_{9.74}$	mulite
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	bicarbonato de cálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	hidróxido de cálcio ou portlandite
CaCO_3	carbonato de cálcio
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	dolomite
CaO	óxido de cálcio
CaSO_4	sulfato de cálcio anidro ou anidrite
$\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	sulfato de cálcio hemihidratado ou bassanite
$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sulfato de cálcio di-hidratado ou gesso
CO_2	dióxido de carbono
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	hidróxido de ferro
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	hidróxido de ferro
$\text{Fe}_{1.987}\text{O}_3$	óxido de ferro
Fe_2O_3	sesquióxido de ferro ou hematite
Fe_2O_4	óxido de ferro ou magnetite
Fe_3O_4	óxido de ferro
FeCO_3	carbonato de ferro ou siderite
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	sulfato de ferro hidratado ou melanterite
H_2	hidrogénio
H_2CO_3	ácido carbónico
H_2O	água
H_2S	gás sulfídrico
HCl	ácido clorídrico
HF	ácido fluorídrico

K_2CO_3	carbonato de potássio
K_2O	óxido de potássio
KOH	hidróxido de potássio
MgO	óxido de magnésio
N	nitrogénio
Na_2CO_3	carbonato de sódio
Na_2O	óxido de sódio
$NaOH$	hidróxido de sódio
$nCaO \cdot mSiO_2 \cdot zH_2O$	silicato de cálcio hidratado
NO_2	dióxido de nitrogénio
NO_3	nitrato
O_2	oxigénio
P_2O_5	pentóxido de fósforo
Si_2O_2	dióxido de silício ou sílica
SO_2	dióxido de enxofre
SO_3	óxido sulfúrico ou anidrido sulfúrico
SO_4	sulfato
TiO_2	dióxido de titânio
$xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot (m+x)H_2O$	aluminato de cálcio hidratado
$xCaO \cdot SiO_2 \cdot (n+x)H_2O$	silicato de cálcio hidratado
$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$	silicato de cálcio hidratado

NOTAÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO

A	Al_2O_3	óxido de alumínio ou alumina
AS	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	silicoaluminato
AS ₃	$Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_3$	silicoaluminato
C	CaO	óxido de cálcio
\bar{C}	CO_2	dióxido de carbono
C _{1,1} SH _{3,9}	$1.1CaO \cdot SiO_2 \cdot 3.9H_2O$	silicato de cálcio hidratado

C_2ASH_8	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 32H_2O$	silicoaluminato bicálcico hidratado ou stratlingite
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	silicato bicálcico ou belite
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	aluminato tricálcico ou celite
$C_3AC\bar{S}H_{12}$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	monosulfoaluminato de cálcio hidratado (Afm)
C_3ASH_{m+3}	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot (m+3)H_2O$	silicoaluminato de cálcio hidratado
C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	silicato tricálcico ou alite
$C_3S_2H_4$	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	silicato de cálcio hidratado
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	aluminoferrato tetracálcico ou ferrite
C_4AH_n	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$	aluminato de cálcio hidratado
$C_4A\bar{S}H_{12}$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$	monosulfoaluminato de cálcio hidratado (Afm)
$C_6A\bar{S}H_{32}$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringite (AFt)
$C_6A\bar{S}H_{32}$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringite (AFt)
CA[F]SH		silício-ferro-aluminato de cálcio hidratados
CAH		aluminato de cálcio hidratado
CASH		silicoaluminato de cálcio hidratado
$C\bar{C}$	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
CH	$Ca(OH)_2$	hidróxido de cálcio ou portlandite
$C\bar{S}$	$CaSO_4$	sulfato de cálcio anidro ou anidrite
CSH	$nCaO \cdot mSiO_2 \cdot zH_2O$	silicato de cálcio hidratado
$C_nS_mH_z$	$nCaO \cdot mSiO_2 \cdot zH_2O$	silicato de cálcio hidratado
$C\bar{S}H_{0.5}$	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	sulfato de cálcio hemihidratado ou bassanite
$C\bar{S}H_2$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	sulfato de cálcio di-hidratado ou gesso
C_xAH_{m+x}	$xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot (m+x)H_2O$	aluminato de cálcio hidratado
C_xSH_{n+x}	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot (n+x)H_2O$	silicato de cálcio hidratado
$C_xS_yH_z$	$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$	silicato de cálcio hidratado
F	Fe_2O_3	sesquióxido de ferro ou hematite
H	H_2O	água
K	K_2O	óxido de potássio
M	MgO	óxido de magnésio
N	Na_2O	óxido de sódio
P	P_2O_5	pentóxido de fósforo

S	Si_2O_2	dióxido de silício ou sílica
$\bar{\text{S}}$	SO_3	óxido sulfúrico ou anidrido sulfúrico
T	TiO_2	dióxido de titânio

Capítulo
1
Introdução

1.1 Preâmbulo

Todos aqueles que já tiveram o privilégio de visitar o Convento de Santa Maria Delle Grazie, em Milão, puderam contactar diretamente com uma das obras mais simbólicas da Humanidade. O gigantesco mural renascentista, de Leonardo da Vinci, retrata a última ceia de Jesus Cristo com os seus apóstolos. Produzida entre 1495 a 1498, esta deveu-se a uma encomenda do Duque de Milão, Ludovico Sforza, com o intuito de decorar a parede do fundo do refeitório do convento. Durante as refeições, o silêncio seria a regra, eventualmente quebrado por uma leitura. Neste ambiente, os frades dominicanos poderiam apreciar a obra, como também a sua degradação.

Tradicionalmente, a pintura a *fresco* seria executada sobre um revestimento mural com várias camadas, sendo a última, o *intonaco*, um reboco rico em cal hidratada. Logo que estivesse suficientemente duro sem estar seco, seriam aplicados os pigmentos sobre o reboco. À medida que este ia secando, a magia do *fresco* acontecia: na presença do dióxido de carbono ambiental, a carbonatação da cal hidratada formava uma fina película de carbonato de cálcio que fixava os pigmentos (Caetano, 2010). Este processo era muito célere, de apenas três horas, dificultando extraordinariamente o processo de pintura. Por isso, Leonardo preconizou algumas inovações, sendo uma delas a utilização de um reboco seco, o que desencadeou a degradação acelerada do mural, logo após a sua conclusão. Sem saber, não usufruiu de todas as vantagens da carbonatação (Oriols *et al.*, 2020) (Figura 1.1).



Figura 1.1 - Pormenor da degradação da última ceia de Cristo de Leonardo da Vinci

Os mais antigos frescos foram encontrados no palácio de Cnossos em Creta, cuja idade estimada será de cerca de 3000 anos (Bondarczuk, 2020). O que é absolutamente extraordinário, uma vez que na idade do bronze, a Civilização Monoica já conhecia, de certa forma, o fenómeno da carbonatação na produção de obras de arte.

Fora da expressão artística, esta mesma carbonatação poderá não ser tão interessante, principalmente com o surgimento do betão armado nos tempos modernos. A carbonatação é um veículo para a degradação das construções, por via da corrosão das armaduras, com tendência a intensificar-se com a evolução tecnológica. A corrosão das armaduras do betão é uma das formas de dano mais grave e frequente nas estruturas dos edifícios (Rodrigues *et al.*, 2021; Otieno, Ikotun e Ballim, 2019; Helene, 2008; Polito, 2006; Baroghel-Bouny, 2004; Khan e Lynsdale, 2002; Broomfield, 1997; Rincón *et al.*, 1997). E, no caso de estruturas de betão armado, é o principal veículo para a sua degradação e consequente diminuição da sua vida útil (Vu *et al.*, 2019; Monteiro, 2010). Além dos danos provocados nas construções, é necessário adicionar os custos económicos da reabilitação, bem como os prejuízos sociais e operacionais. Se a corrosão não for detetada e tratada, o betão fica ainda mais exposto aos agentes agressores, surgindo assim mais danos, tendo como consequência o agravamento das patologias, diminuindo drasticamente o desempenho do betão e a sua longevidade (Vu *et al.*, 2019; Malheiro, 2018; NACE, 2016; Torgal *et al.*, 2012; Fontinha e Salta, 2007).

Estes factos são agravados pela crescente agressividade ambiental, especialmente pela presença da indústria (ERMCO, 2018; Polito, 2006), mas também, devido à própria evolução da produção do cimento, sendo cada vez mais refinado, mais reativo e com maior resistência inicial, logo mais propenso a fissurar e a gerar danos (Mehta, 2002). Acresce a pressão da evolução populacional mundial, uma vez que se prevê uma explosão demográfica de 9.7 biliões de habitantes em 2050, localizados principalmente em meio urbano (UN, 2019). Tudo isto traduz-se em crescimento ainda maior da indústria, da construção e, consequentemente, uma maior agressividade ambiental.

Mas não é necessário aguardar os tempos futuros, uma vez que os prejuízos há muito que estão presentes. Por exemplo, nos Estados Unidos da América, em 1997, cerca de metade das pontes apresentava corrosão, maioritariamente pelo uso de sal descongelante. Acresce que, cerca de 20%, foram consideradas como estruturalmente deficientes, estimando-se os custos totais de recuperação, à época, em 50 biliões de dólares (Rincón *et al.*, 1997). Já no ano seguinte, em 1998, a *American Society of Civil Engineers (ASCE)* atribuía uma nota negativa (*D: pobre, com risco*), para as infraestruturas do país, cuja reparação representava 1.3 triliões de dólares (Mehta, 2002). A mesma associação tem

mantido até aos dias de hoje bastantes reservas ao estado das infraestruturas do país, enfatizando o crescimento dos custos associados: o relatório de 2017 subiu a nota atribuída (*D+*: *pobre, com risco*), mas estimava os custos de recuperação em 4.59 trilhões de dólares (ASCE, 2017); o relatório de 2021 voltou a subir a nota atribuída (*C*: *mediocre, requer atenção*), sendo a mais alta dos últimos 20 anos, mas revelava uma crescente lacuna do investimento para conservação (ASCE, 2021). Além disso, este último relatório estimava os potenciais custos em 2039 em 10 trilhões de dólares, acrescidos da perda de 3 milhões de postos de trabalho, mais 2.4 trilhões de dólares em perdas nas exportações, o que significa que cada família americana necessitará de pagar 3 300 dólares por ano.

Igualmente, no Reino Unido, em 1997, concluiu-se que a degradação do betão armado das autoestradas, por corrosão nas armaduras, devia-se principalmente à utilização de sal, estimando-se um orçamento de mais de 620 milhões de libras esterlinas para a sua recuperação (Rincón *et al.*, 1997).

Identicamente, no sul do Brasil entre 1977 a 1986, um exaustivo estudo de Dal Molin (1988) evidenciava a importância da corrosão, face às restantes anomalias. Foi executado um levantamento a 275 edifícios, abrangendo obras correntes de habitação, serviços e indústria, concluindo que a incidência da corrosão nas fissuras do betão seria de apenas 12% do universo de patologias observado, mas representando 40% da gravidade dessas patologias (Figura 1.2).

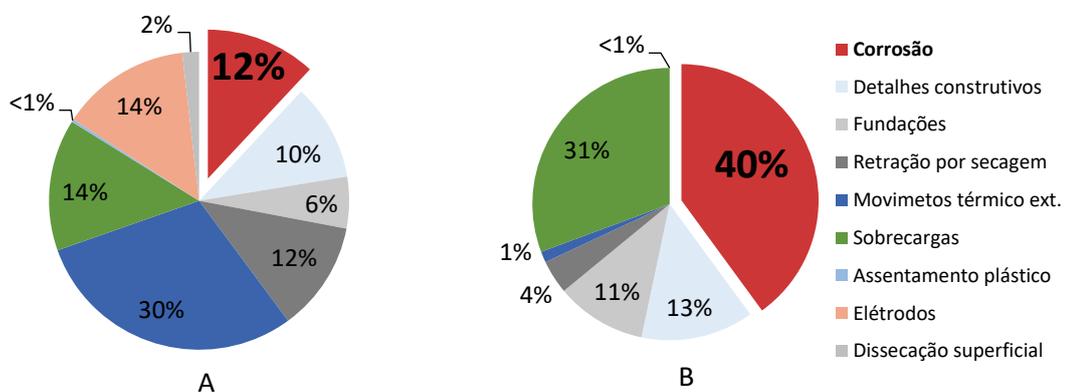


Figura 1.2 - Incidência da corrosão (A) e sua gravidade (B). Adaptado de Dal Molin (1988)

Também, em França, a campanha de avaliação *IQOA 2001* (Baroghel-Bouny, 2004), referente às operações de vigilância de obras de arte, mostrava que muitas das pontes ou elementos de pontes de betão armado, apresentavam sinais de deterioração. As principais patologias detetadas foram a degradação por reação álcalis-silica (*RAS*) e a corrosão das armaduras por cloretos ou carbonatação. Além disso, a corrosão correspondia à patologia mais frequente nas construções com 30 a 50 anos de

idade, obrigando a grandes obras de reparação, com custos onerosos. E, as principais causas estavam relacionadas com a agressividade do ambiente, a deficiente qualidade ou inadaptação dos materiais, recobrimento insuficiente e o não respeito das condições de conformidade do betão.

Os dados mais atualizados da *National Association of Corrosion Engineers (NACE)* estão vertidos num relatório que remete a registos do ano de 2013 (NACE, 2016), que demonstram que os custos devidos à corrosão são astronómicos: os montantes globais envolvidos estimam-se em 2500 biliões de dólares, equivalente a 3.4% do produto interno bruto (*PIB*); na europa é de 701.5 biliões de dólares, equivalente a 3.8% do *PIB* (Figura 1.3). Deve-se acrescentar que estes registos não têm em consideração as perdas indiretas devido à ameaça ambiental ou segurança estrutural e, além disso, revelam que a sua magnitude é conhecida há anos, uma vez que o relatório mostra que em 1949 os custos devidos à corrosão nos Estados Unidos da América, já representavam cerca de 2.5 % do *PIB*.

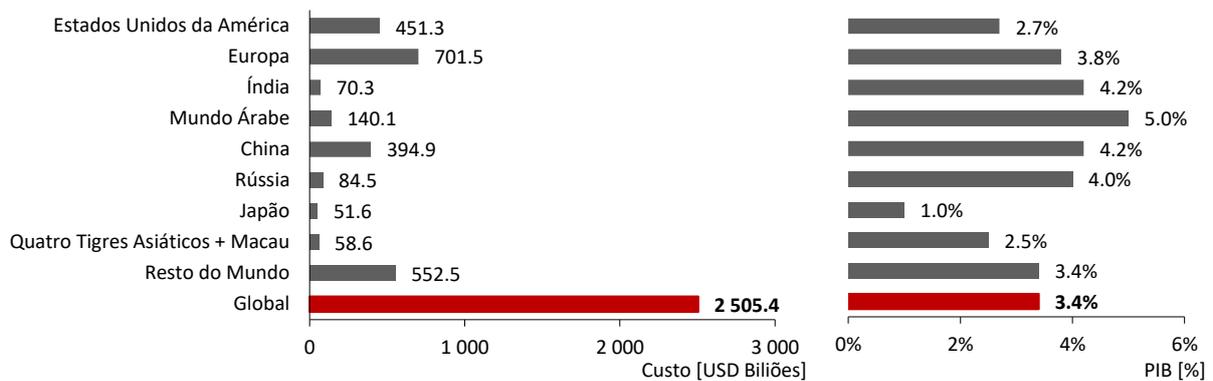


Figura 1.3 - Custos devidos à corrosão (esq) e em função do PIB (dir). Adaptado de NACE (2016).

Dentro do espectro dos danos por corrosão, duas causas têm sido as mais identificadas, pelo menos há 50 anos e que perduram nos dias de hoje. Por exemplo, nos anos 70, Tuutti (1979) elaborou um relatório com os danos mais graves na Suécia. Tratavam-se de varandas de 50 edifícios, com idades relativamente jovens, entre 20 a 30 anos, salientando-se como principal patologia, a carbonatação associada à fraca qualidade do betão.

Nos anos 90, Basheer, Chidiact e Long (1996) preconizaram um levantamento a 400 publicações sobre deterioração do betão durante uma década, entre os anos 80 e 90, concluindo que as patologias mais estudadas foram o ataque por carbonatação e por cloretos (Figura 1.4). Embora não fosse um indicador absoluto das ocorrências, é demonstrativo da preocupação e interesse desta matéria, na época, por parte dos investigadores.

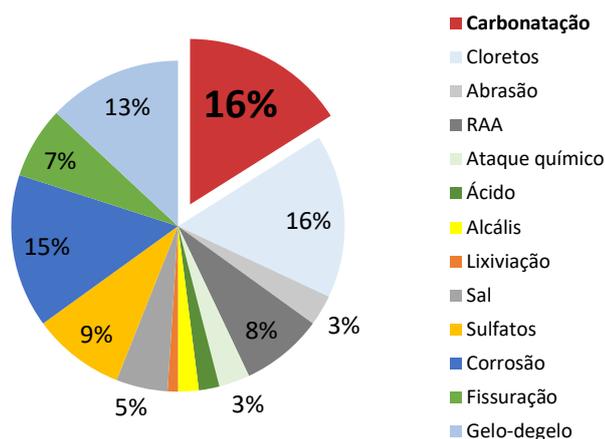


Figura 1.4 - Patologias em 10 anos de publicações. Adaptado de Basheer, Chidiact e Long (1996)

De facto, a par dos cloretos, a carbonatação é um dos ataques mais preponderantes nas estruturas de betão, sendo por esse motivo, uma das causas mais importantes na sua degradação e nos seus custos de reabilitação (Revert *et al.*, 2018; Silva, Neves e de Brito, 2014; Lee *et al.*, 2012; Torgal *et al.*, 2012; Gonen e Yazicioglu, 2007; Polito, 2006; Gulikers, 2005; Thiery, 2005; Baroghel-Bouny, 2004; Tuutti, 1982). Esta patologia é revelante, uma vez que a suscetibilidade do seu ataque é mais elevada nas zonas urbanas, industriais ou em locais com elevadas concentrações de dióxido de carbono (Papadakis, 2000b). Pelo que acaba por ser dominante, precisamente, nos meios de maior desenvolvimento da civilização, ou seja, onde existem mais construções e população.

Mas nem tudo são más notícias, uma vez que a carbonatação poderá ser benéfica para algumas propriedades dos betões, em determinadas condições: reduz a porosidade (Qian *et al.*, 2018; Younsi, 2011), aumenta a densidade (Qian *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2012; Villain, Thiery e Platret, 2007), incrementa a capacidade mecânica (Baroghel-Bouny, 2004), ou mesmo, a captura de CO₂ da atmosfera (Liu e Meng, 2021; Galina, Arce e Ávila, 2019; de Oliveira Andrade *et al.*, 2018; Stripple *et al.*, 2018; Lagerblad, 2005; Lagerblad, 2001). Contudo, é necessário compreender melhor estes fenómenos, pois caso contrário os seus efeitos negativos rapidamente se sobrepõe aos positivos, resultando em última instância, na diminuição da vida útil das estruturas de betão armado (Vu *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2013).

Além disso, muito contrariamente à pintura a *fresco* mencionada no início desta tese, o processo de carbonatação no betão é bastante prolongado no tempo, sendo poucos os danos importantes nas primeiras décadas. São raríssimas as exceções, tal como o colapso da cobertura de um armazém industrial localizado na província de Verona, em Itália, apenas 17 anos após a sua construção. O edifício

foi construído em 1980 e o acidente deu-se em 1998, devido à falha de uma viga pré-esforçada, decorrente da carbonatação (Figura 1.5-1) (Saetta e Vitaliani, 2005).

Também são conhecidos acidentes mais espetaculares, como no caso de um edifício parque auto, em Wolverhampton, no Reino Unido. No dia 20 de Março de 1995, uma grande secção de laje, com cerca de 225 m² e 120 t, colapsou por punção (Figura 1.5-2) e na consequente investigação apontou-se como uma das causas a carbonatação da superfície inferior da laje. Mas, na realidade, não era causa principal única: o edifício já tinha sido construído em 1965 sem nunca ter sido usado, uma década antes do colapso já tinham sido detetados sinais de corrosão, associavam-se problemas com o projeto, betão com pouco cimento, má compactação, e até, ataque por cloretos (Sessa, 2017; Wood, 2003).



Figura 1.5 - Colapso de viga pré-esforçada em Verona (1) e de uma laje em Wolverhampton (2)

Todas estas descrições representam apenas um pequeno retrato dos fenómenos de degradação das estruturas e das suas consequências, com a particularidade da maioria terem sucedido algumas décadas atrás. Este facto é relevante, pois como será detalhado adiante, nos dias de hoje a intensidade do ataque por carbonatação é bem mais elevada.

Por outro lado, note-se que a gestão das patologias por carbonatação, não tem de ser necessariamente premente ou dramática, mas tem forçosamente de ser gerida e acompanhada. Por exemplo, a legislação tem vindo a adaptar-se na prescrição do período de vida útil das construções, balizando-se nos 50 e 100 anos, para construções “correntes” de habitação e obras de arte, respetivamente. Mas também, já se encontram especificações com períodos superiores, de 70 anos para algumas construções “correntes”, ou 120 anos para grandes projetos, tais como: a ponte de Millau, a ponte Vasco da Gama ou mesmo o túnel sob a Mancha. Em casos muito especiais, como por exemplo, em recipientes para armazenamento de resíduos radioativos, pode-se chegar a uma vida útil de 300 anos (Baroghel-Bouny, 2004).

Mas não chega, pois é necessário acrescentar mais uma variável no capítulo ambiental, especialmente sobre as emissões do dióxido de carbono (CO₂). É apenas o mais importante dos agentes antropogénicos dos gases de efeito de estufa na atmosfera, responsável por cerca de 66% da perturbação sobre a

radiação solar desencadeada pelos gases de efeito de estufa de longa duração, bem como, 82% do aumento da perturbação sobre a radiação da última década (Al-Ameeri *et al.*, 2021; WMO, 2020). E os mais recentes dados não são animadores, uma vez que concentração de CO₂ na atmosfera mostra que os registos têm crescido significativamente, quando se faz o balanço carbónico dos fluxos entre a atmosfera, os oceanos e a biosfera terrestre. Existem registos históricos, desde pelo menos quatro períodos glaciares, observando-se o seguinte: antes da era pré-industrial, a concentração de CO₂ fixava-se perto dos 278 ppm; em 2015, atingiu os 400 ppm; em 2020, já havia registos de 413 ppm, correspondendo um crescimento de 1.5 vezes face à era pré-industrial.

Atribuiu-se a evolução destes valores, principalmente, às emissões provocadas pela queima de combustíveis fósseis, à produção de cimento e, em menor escala, devido à desflorestação e alterações no uso da terra (Al-Ameeri *et al.*, 2021; Izumi, Iizuka e Ho, 2021; Hache *et al.*, 2020; Krithika e Ramesh Kumar, 2020; NOAA, 2020; WMO, 2020; Yan *et al.*, 2019; WMO, 2015; Barnola *et al.*, 2003). Acrescenta-se que o cimento é responsável por cerca de 7% das emissões globais de gases de efeito de estufa de toda a atividade humana (Izumi, Iizuka e Ho, 2021). Além do mais, aproximadamente metade das emissões de CO₂ libertadas na produção de cimento provém da calcinação do calcário, pelo que o uso de menor quantidade de cimento em provimento de adições pode, sem dúvida, reduzir fortemente o impacto ambiental. Por estes motivos, a incorporação de adições no betão é essencial, quer do ponto de vista ambiental, quer económico (Fantu *et al.*, 2021; Mohamad *et al.*, 2021; Krithika e Ramesh Kumar, 2020; Dindi *et al.*, 2019; Wang, 2019; Stefanoni, Angst e Elsener, 2018; Raisdorfer, 2015; Lagerblad, 2005; Baroghel-Bouny, 2004).

Além do que já foi exposto, por estranho que pareça, o betão da era moderna poderá, em determinadas circunstâncias, ser mais vulnerável do que o betão de cimento tradicional, principalmente na presença de um ataque por carbonatação. Não só porque é cada vez mais refinado e reativo (Mehta, 2002), mas também, devido à sua capacidade de incorporação de adições como substituto do cimento. Embora seja esta, aliás, um dos mais importantes avanços tecnológicos, principalmente a partir da primeira metade do século XX (Teixeira *et al.*, 2019; Stefanoni, Angst e Elsener, 2018; Isaia e Gastaldini, 2009).

Para o explicar, é fundamental ir à raiz dos acontecimentos. A produção crescente de certas adições minerais, tais como as cinzas volantes, cria um problema de tratamento, armazenamento e controlo do ambiente. Pelo que urge, há mais de três décadas, encontrar uma solução eficaz para a sua utilização (Alqahtani *et al.*, 2021; Fantu *et al.*, 2021; Krithika e Ramesh Kumar, 2020; Monasterio-Guillot *et al.*, 2020; Dindi *et al.*, 2019; Gollakota, Volli e Shu, 2019; Hwang, Noguchi e Tomosawa, 1998; CPPE, 1995).

Além disso, tem sido exigida à indústria, uma progressiva responsabilidade ambiental (Bumanis *et al.*, 2020; Jerônimo, 2015; Toledo *et al.*, 2007). Como o betão é o segundo material mais consumido pelo Homem, logo após a água (Izumi, Iizuka e Ho, 2021; Hache *et al.*, 2020; Isaia e Gastaldini, 2009; Isaia e Gastaldini, 2004; Sabir, Wild e Bai, 2001), é também, naturalmente, um veículo eficaz para incorporar teores elevados de subprodutos industriais, com vantagens (Saillio *et al.*, 2021; Herath *et al.*, 2020; Dindi *et al.*, 2019; Moffatt, Thomas e Fahim, 2017; Younsi, 2011; Younsi *et al.*, 2011; Isaia e Gastaldini, 2009; Isaia e Gastaldini, 2004; Dal Ri, 2002). Sendo, inclusive, um paradigma do desenvolvimento sustentável da indústria do cimento e do betão (Dindi *et al.*, 2019).

As vantagens da substituição do cimento são pelo menos três. De ordem económica, devido à utilização de materiais de menor valor de mercado. De ordem técnica, pela possibilidade de alcançarem características de desempenho mais elevadas, principalmente na durabilidade. E, de ordem ambiental, devido à menor energia incorporada e à redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera. Provavelmente, é neste capítulo onde poderão advir os maiores ganhos (Dindi *et al.*, 2019; Galina, Arce e Ávila, 2019; Singh, Kumar e Goyal, 2019; Raisdorfer, 2015; Ochsendorf *et al.*, 2011; Isaia e Gastaldini, 2009; Filho, 2008; CPPE, 1995).

Nos últimos anos, na construção corrente encontram-se geralmente betões produzidos com 30% ou menos de adições, geralmente cinzas volantes (Alqahtani *et al.*, 2021; Herath *et al.*, 2020; Moffatt, Thomas e Fahim, 2017), ou entre 20 a 40% (Chancey, 2008), ou entre 20 a 50% (Sabir, Wild e Bai, 2001), sendo possível chegar aos 70% (Herath *et al.*, 2020; Mehta e Monteiro, 2008) ou 80% (Zhao *et al.*, 2019). Mesmo nos betões de elevada resistência, pode ser vantajoso incorporar adições, inclusivamente do ponto de vista da capacidade mecânica. Assim, com esta escalada no volume de adições como substituição do cimento, os compostos alcalinos do betão são consumidos, traduzindo-se na redução do pH do sistema poroso, podendo pôr em causa a camada passivante que protege as armaduras da corrosão (Saillio *et al.*, 2021; Kara De Maeijer *et al.*, 2020; Pillai, Gettu e Santhanam, 2020; Revert *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2012; Fontinha e Salta, 2007; Baroghel-Bouny, 2004; Papadakis, 2000b; Swamy, 1990; Tuutti, 1982). Neste contexto, pese embora existam muitos estudos sobre adições, as suas características e propriedades ainda estão pouco exploradas e consolidadas (Bumanis *et al.*, 2020; Qiu, 2020; Galina, Arce e Ávila, 2019; Gollakota, Volli e Shu, 2019; Hossain *et al.*, 2016; Torgal *et al.*, 2012), tal como o estudo da hidratação em volumes elevados (Anjos *et al.*, 2012), ou as alterações das propriedades do betão após carbonatação.

1.2 Motivação

Devido a estes fundamentos, o estudo da carbonatação, na perspectiva dos betões ecológicos com elevado volume de adições, é matéria de grande relevância, a vários níveis. Ambiental, porque permite o fabrico de betões com maior incorporação de subprodutos industriais, menor consumo de energia, menos cimento, menores impactos ambientais e com um ciclo de vida mais dilatado. Económico, devido à possibilidade da redução dos custos de construção, reabilitação, exploração e energéticos. No avanço técnico, pois poderá proporcionar avanços científicos, com aplicação no mercado. É, evidentemente, um tema científico, mas também um tema para a sociedade.

Todo o contexto anteriormente apresentado conduz, naturalmente, à motivação deste trabalho. Numa primeira instância, produzir um betão ecológico com incorporação de elevado volume de adições, cerca de 50% de cinzas volantes: betão de elevado volume de cinzas volantes (*BEVCV*). Mas, tal como foi identificado, estes betões poderão ser muito suscetíveis à degradação, perante um ataque por carbonatação. Os seus compostos alcalinos são consumidos pelas adições, neutralizando o pH da microestrutura, traduzindo-se na eliminação da camada passivante protetora das armaduras e resultando na sua corrosão.

Não sendo possível, neste trabalho, reduzir a intensidade do ataque, pretende-se intervir na modificação da composição inicial do betão, mitigando as suas consequências com três mecanismos. Primeiro, uma reduzida razão A/L , aumentando o desempenho do betão por via de uma microestrutura mais competente: mais densa, menos porosa, com maior capacidade mecânica, mas acima de tudo, com maior capacidade de impedir a penetração de um agente exterior. Segundo, garantir uma cura húmida e prolongada, uma vez que a incorporação de um elevado teor de cinzas volantes obriga à garantia de um bom desenvolvimento das reações pozolânicas, geralmente mais lentas. Por fim, o terceiro mecanismo, o mais importante, pela adição de cal hidratada na composição inicial, com múltiplos propósitos: aumentar o pH da solução intersticial, logo nas idades iniciais; fornecer, instantaneamente, reagentes para a reação pozolânica; e densificar a microestrutura, dificultando ainda mais qualquer ataque exterior, principalmente por carbonatação. Desta forma, poderá ser possível produzir um material económico, resistente, ecológico, mas, acima de tudo, durável: betão de elevado volume de cinzas volantes resistente à carbonatação (*BEVCV-RC*) (Figura 1.6). A concretizar-se, é um passo relevante para que o betão perdure até ao futuro.

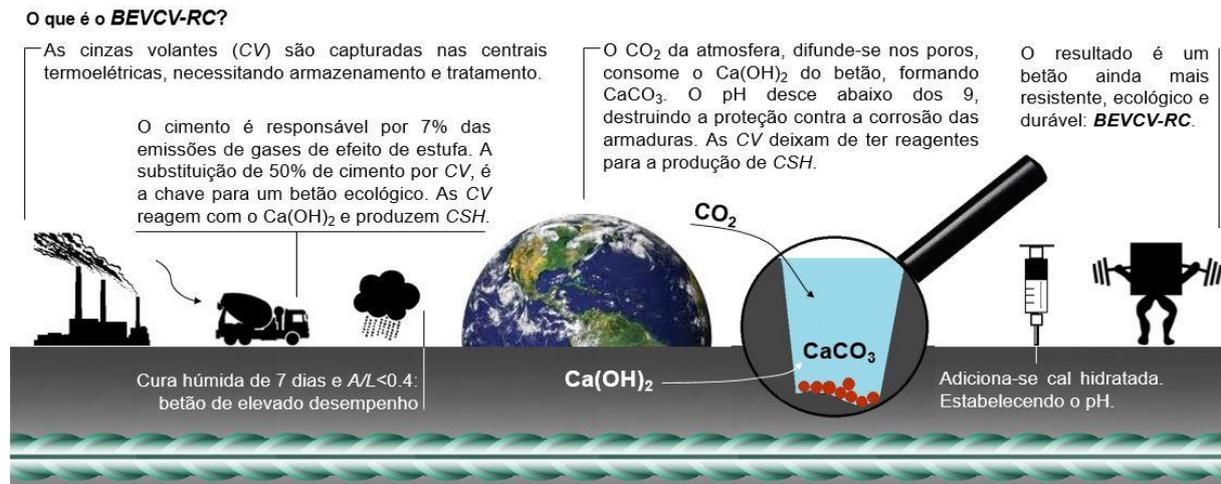


Figura 1.6 - Betão de elevado volume de cinzas volantes, resistente à carbonatação (BEVCV-RC)

Com estes pressupostos, a principal pergunta de investigação no âmbito desta tese é: se a incorporação de cal hidratada é competente a mitigar o ataque por carbonatação em misturas com elevado volume de cinzas volantes?

Mas, esta simplicidade esconde várias dificuldades de investigação, uma vez que é relevante avaliar a influência da incorporação de cal hidratada nas diversas propriedades do betão. Bem como, dar resposta ao problema da carbonatação para todos os tipos de betões e para todas as adições. Provavelmente, uma formulação holística não é possível no âmbito do presente trabalho, contudo, devido à metodologia apresentada, prevê-se ser possível compreender parte do fenómeno, fornecendo assim, um contributo importante.

1.3 Principais métodos e estratégias de investigação

O estudo da carbonatação do betão, na vertente do uso de adições, apresenta diversos desafios para o investigador. Por um lado, não é fácil avaliar a carbonatação, pois esta é geralmente estimada por meios de avaliação indiretos. Por outro lado, implica apreender um vasto universo de adições, naturalmente com características muito heterogéneas, sendo necessário estabelecer quais são as propriedades mais relevantes para o fenómeno. Também, subsiste a dificuldade do desenvolvimento lento das reações pozolânicas, sendo um sério inconveniente, muitas vezes ultrapassado com ensaios em betões pouco desenvolvidos. Por último, e não menos importante, deve-se ao processo extremamente lento do ataque por carbonatação, obrigando, necessariamente, ao recurso a metodologias de ensaio aceleradas. De forma a viabilizar a investigação são propostas as seguintes abordagens.

1.3.1 Investigação principal

A composição do betão não é facilmente determinada casuisticamente, não sendo espectável alcançar uma fórmula definitiva. Assim, para garantir um conteúdo objetivo ao tema de investigação, desenvolveu-se uma estratégia baseada em três etapas.

Num estágio inicial, prevê-se a execução de ensaios exploratórios, em provetes de argamassa, permitindo, assim, economizar tempo e material. Mas, principalmente, possibilitar a produção de um número mais alargado de amassaduras. Depois, segue-se uma primeira investigação em betões, que servirá para determinar a amassadura base, ou seja, um ponto de partida fundamentado principalmente no desempenho reológico. Será considerado um número mais apertado de amassaduras e de variáveis, executando-se alguns ensaios de desempenho. Finalmente, admitindo a aquisição dos conhecimentos anteriores, seguir-se-á a principal investigação em betões, bastante mais aprofundada e cuidadosa. Consequentemente terá de ser mais assertiva, quer ao nível de amassaduras a investigar, mas também, nos respetivos procedimentos e metodologias.

Cada uma destas etapas deverá fornecer algumas respostas, que servirão para a fase seguinte, ou mesmo para as conclusões desta investigação. O objetivo é ir apertando o crivo de variáveis em jogo. Assim, logo nos ensaios em argamassas, é absolutamente fundamental confirmar se a adição de cal hidratada reduz, efetivamente, a profundidade de carbonatação, principalmente na presença de adições. Caso contrário, será necessário rever todos os pressupostos e refazer a estratégia experimental.

Ainda nesta primeira fase, será importante aferir se haverá vantagens na incorporação de mais de 50% de cinzas volantes. Ou, ainda, na incorporação de metacaulino, procurando o ganho de sinergias entre estas duas adições, acrescido da cal hidratada.

Também é importante, procurar balizar um intervalo, viável, do teor de cal hidratada. Nas argamassas, prevê-se investigar um espectro entre 2.5 a 30% de incorporação, na massa de ligante inicial. Esta viabilidade deverá fundamentar-se no desempenho do combate à carbonatação, mas também na trabalhabilidade, uma vez que a cal hidratada poderá ser responsável pela perda de qualidades reológicas.

Será de basilar importância monitorizar as alterações nas propriedades do betão, como resultado do processo de carbonatação, particularmente, confrontando-se os resultados antes e após a carbonatação. Para cumprir estes objetivos, prevêem-se quatro grandes grupos de ensaios: no desempenho mecânico, no desempenho de durabilidade, na análise da microestrutura e caracterização química.

É importante avaliar, também, se o dióxido de carbono reage com outros compostos do cimento, principalmente quando os elementos alcalinos já foram consumidos pelas reações pozolânicas. E, em caso afirmativo, reconhecer as consequências nas propriedades do betão.

Finalmente, é fundamental conhecer como é que os compostos químicos são alterados no betão, bem como o seu pH. A caracterização química com ensaios bem programados e com o recurso às técnicas adequadas poderá, eventualmente, fornecer algum conhecimento nesta matéria.

1.3.2 Investigação complementar

É também pertinente avaliar o impacto de dois modelos de cura húmida: em água ou água sobressaturada de hidróxido de cálcio. O objetivo fundamental consiste na obtenção de dados importantes sobre estes dois modelos de cura, tendo como pano de fundo a profundidade de carbonatação. São três os motivos tomados em consideração para esta análise. O primeiro, a hipótese de que uma mera solução de cura em água conduza a um gradiente de pH favorável à lixiviação dos provetes, removendo principalmente os compostos alcalinos da matriz (Adesina e Olutoge, 2019; Benítez *et al.*, 2008; Delagrave *et al.*, 1996). Segundo, tendo em apreciação que os materiais cimentícios, com pH entre 13 a 14, tentam equilibrar-se com a água exterior, com pH entre 6 a 8 (Lagerblad, 2001), podendo potenciar essa lixiviação. E por fim, o terceiro motivo, tendo em consideração que a lixiviação, a par da carbonatação, reduz a alcalinidade do betão e pode conduzir à destruição da camada passivante (Baroghel-Bouny, 2004). Em tese, estas dificuldades poderão ser, eventualmente, corrigidas pela cura em água sobressaturada de hidróxido de cálcio, devido ao seu pH elevado, e por isso, mais equilibrado com o dos provetes.

Será, também, avaliada a análise da influência do acondicionamento no ensaio de carbonatação acelerada. Este procedimento prévio é importante por três grandes motivos. Primeiro, para otimizar o teor de humidade nos provetes, de forma a maximizar a velocidade de carbonatação (Liu e Meng, 2021), sendo ainda mais relevante pelo facto da utilização de curas submersas. Segundo, para garantir a uniformidade das condições ambientais durante esse período. Por fim, o terceiro motivo, porque está implícito nos procedimentos descritos na *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), o documento normativo adotado para o ensaio de carbonatação acelerada. Prevêem-se os ensaios de vários modelos de acondicionamento, permitindo depois, comparar se existem diferenças ou mesmo vantagens na sua aplicação.

Neste mesmo contexto, o estudo do teor de humidade dos provetes também será abordado. Sabe-se que a carbonatação é, essencialmente, um fenómeno de difusão, pois a intensidade do ataque também está relacionada com a maior ou menor capacidade de difusão do dióxido de carbono na rede porosa, que depende diretamente do teor de água no betão. Em contrapartida, as reações de carbonatação libertam água para o ambiente, o que também demonstra a complexidade do fenómeno de carbonatação. Por estes motivos, a investigação do teor de água no betão reveste-se de uma enorme importância e, por isso, pretende-se conhecer como o teor de humidade é modificado durante um processo de carbonatação acelerada. Note-se que, na realidade, este ensaio está intrinsecamente associado ao ensaio de condicionamento. Assim, será também importante avaliar o teor de água nos vários modelos de condicionamento.

Sugere-se, ainda, a análise de desempenho de dois indicadores ácido-base: fenolftaleína e timolftaleína. A fenolftaleína é a mais utilizada, mas comporta dois *handicaps* relevantes. Primeiro, apresenta uma folga apreciável face à queda real do pH e, sob determinadas condições, poderá não reagir com um betão parcialmente carbonatado, ou mesmo carbonatado. (Vogler *et al.*, 2020; Torgal *et al.*, 2012; Younsi, 2011; McPolin *et al.*, 2007; Simas, 2007; Villain, Thierry e Platret, 2007; Chang e Chen, 2006; Rincón *et al.*, 1997). Segundo, porque os aerossóis são suspeitos de serem cancerígenos (Vogler *et al.*, 2020) constando da lista de candidatos da *European Chemicals Agency (ECHA)*, devido a sérios riscos de saúde (CEN, 2012a). Além disto, por outra perspetiva, a timolftaleína é preconizada na *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010) e também na mais recente norma *NP EN 12390-12* (CEN, 2020a). Por todos estes motivos, é significativamente importante o estudo destes indicadores.

Irão ser monitorizadas as alterações das características dos betões, após carbonatação, mas, como o ensaio é acelerado poderá não produzir as mesmas consequências de um ataque real. Procura-se, por este motivo, agregar também um ensaio sob condições ambientais naturais, confrontando os vários resultados obtidos.

Um outro elemento a investigar, refere-se à caracterização das cinzas volantes. Estas possuem uma fase vítrea e outra cristalina, cuja quantificação não é uma tarefa trivial (Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a; Fernández-Jimenez *et al.*, 2006b; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003). Pretende-se, para o efeito, utilizar a técnica de dissolução seletiva, mas, de acordo com a bibliografia, observa-se que esta pode originar resultados dúbios, principalmente porque os procedimentos de ensaios não estão devidamente padronizados (Belie *et al.*, 2015; Chancey, 2008; Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a; Palomo, Alonso e Fernandez-Jiménez, 2004; Arjuan, Silbee e Roy, 1997). Nesse sentido, propõe-se também realizar,

durante a caracterização das cinzas volantes, um estudo sobre esta técnica, descrevendo claramente os seus procedimentos e investigando várias possibilidades de execução, monitorizando depois as suas consequências.

Por fim, também é expectável a exploração de uma técnica, de certo modo inovadora, no estudo da carbonatação, nomeadamente a espectroscopia de impedância eletroquímica, *E/E*. Objetiva-se o seu uso para quantificar, *in situ*, a profundidade de carbonatação, bem como, definir fronteiras entre zonas carbonatadas e parcialmente carbonatadas. Também, como modo de avaliação desta metodologia, serão comparados os resultados obtidos com as medições do pH *in situ*.

1.4 Principais investigações realizadas

Reconhece-se a existência de alguma informação sobre a carbonatação do betão, principalmente produzida a partir dos anos 90, com origem em fontes internacionais. De um modo geral, são aportados tópicos sobre a explicação do fenómeno, a sua avaliação, os fatores que alteram a carbonatação, modelos matemáticos, etc. Mas reconhece-se que ainda há muitos campos por investigar. Para dar uma ideia, uma análise bibliográfica realizada por Stefanoni, Angst e Elsener (2018) a centenas de documentos publicados entre 1980 a 2016, relativas à resistência à carbonatação de betões e argamassas executados com diversos tipos de cimentos e ligantes, apenas foram identificadas cerca de 50 publicações sobre a taxa de corrosão da armadura de aço em betões carbonatados. No que se refere ao estudo de betões de elevado volume de adições, também não é observada disponibilidade de publicações. Raras são as que abordam temas sobre a mitigação da carbonatação, como por exemplo, pela adição de cal hidratada ou outro método.

O estado do conhecimento está bem documentado e vertido nos capítulos 1 ao 3. Sem ser de algum modo exaustivo, descrevem-se apenas alguns dos principais estudos analisados, ou seja, com relevante interesse para esta investigação.

Nas últimas décadas, vários autores e instituições, têm levado a cabo diversos estudos sobre obras de betão armado realizadas, avaliando o seu estado de conservação, as patologias mais frequentes e os respetivos custos associados, quer sejam económicos, sociais ou outros. Alguns desses estudos já foram descritos no preâmbulo deste trabalho, tal como: a investigação de Tuutti (1979) na Suécia, a revisão bibliográfica de Basheer, Chidiact e Long (1996); a avaliação do estado de serviço das pontes dos Estados Unidos da América, por Rincón *et al.* (1997); a avaliação das infraestruturas do Reino Unido pela *ASCE* (Mehta, 2002; Rincón *et al.*, 1997), o levantamento exaustivo de danos em edifícios no Sul do Brasil, por

Dal Molin (1988); a avaliação das obras de arte em França, pelo *IQOA 2001* (Baroghel-Bouny, 2004); ou ainda os dados mais atualizados sobre os custos devidos à corrosão da *National Association of Corrosion Engineers* (NACE, 2016),

Felix, Carrazedo e Possan (2021) levaram a cabo simulações com modelos de redes neurais artificiais, com base em 272 publicações sobre investigações de carbonatação acelerada, de betões fabricados com apenas cimento ou com cinzas volantes como substituição parcial do cimento.

Saillio *et al.* (2021) investigaram com bastante pormenor a caracterização química de pastas submetidas a carbonatação acelerada, produzidas com diversos tipos de cimentos, com ou sem incorporação de cinzas volantes (20 a 40%) e com ou sem metacaulino (25%).

Cascudo *et al.* (2021) avaliaram a solução porosa de diversos betões, modificados com adições minerais, submetidos a carbonatação natural em ambiente urbano durante 14 anos.

Herath *et al.* (2020) realizaram uma revisão muito abrangente da literatura mais atualizada, sobre o desempenho mecânico e de durabilidade de misturas com elevado volume de cinzas volantes ($\geq 50\%$), quer sejam betões, argamassas ou pastas. Os autores também estudaram a incorporação de cal hidratada na composição inicial das misturas.

Herath *et al.* (2020) executaram uma revisão muito abrangente da literatura mais atualizada, sobre o desempenho mecânico e de durabilidade de misturas com elevado volume de cinzas volantes ($\geq 50\%$), quer sejam betões, argamassas ou pastas. Os autores também estudaram a incorporação de cal hidratada na composição inicial das misturas.

Qiu (2020) executou uma revisão bibliografia do estado do conhecimento sobre o processo de carbonatação, incluindo as mais recentes investigações, os fundamentos do processo, os fatores que influenciam, bem como as técnicas de ensaio.

Anjos *et al.* (2020) avaliaram as propriedades de betões autocompactáveis com elevado volume de adições (60 a 70%), com cinzas volantes, metacaulino e cal hidratada, em misturas binárias, ternárias e quaternárias.

Deng *et al.* (2020) investigaram algumas propriedades de rebocos decorativos, produzidos com cimento branco parcialmente substituído por cal hidratada, nomeadamente: a durabilidade, o desempenho mecânico, a microestrutura e as eflorescências.

Justnes *et al.* (2020) estudaram as alterações microestruturais após carbonatação acelerada, de pastas, de argamassas e de betões, produzidos com dois tipos de cimento e cinzas volantes (30%).

Carević, Ignjatović e Dragaš (2019) avaliaram a carbonatação de betões com elevado volume de cinzas volantes (50%) e com agregados reciclados. Os autores executaram ensaios em betões e analisaram modelos matemáticos.

Wang (2019) estudou a carbonatação de misturas com elevado volume de cinzas volantes, com recursos a modelos de algoritmos genéticos.

Adesina e Olutoge (2019) avaliaram as propriedades de betões com substituição do cimento (5 a 25%) por cinzas de casca de arroz e cal hidratada, em misturas binárias e ternárias.

Stefanoni, Angst e Elsener (2018) executaram uma importante revisão bibliográfica do estado do conhecimento acerca da corrosão em betões ou argamassas carbonatadas.

Ekolu (2018) investigou a previsão da vida útil de estruturas de betão armado, face a um ataque por carbonatação. Estudou modelos matemáticos baseados em mais de 163 bases de dados, com mais de 10 anos de investigações de carbonatação natural de estruturas de betão armado.

Ergenç e Fort (2018) investigaram a carbonatação de argamassas com cal, semelhantes às antigas argamassas Romanas da estação arqueológica de *Complutum* (Alcalá de Henares, Espanha). O estudo foi realizado em ambiente de laboratório, com elevada concentração de dióxido de carbono (703 ± 116 ppm) durante 6 meses.

Cui, Sun e Banthia (2018) estudaram a influência de diversos modelos de condicionamento, no processo de carbonatação acelerada de pastas de cimento.

Revert *et al.* (2018) investigaram as condições para o início da corrosão induzida por carbonatação, em varões de aço envolvidos por argamassas.

Hossain *et al.* (2016) levaram a cabo uma revisão bibliográfica do estado do conhecimento sobre a durabilidade de pastas e betões, com substituição do cimento por adições.

Isaia e Gastadini (2009; 2004) preconizaram estudos sobre betões ecológicos, com elevado volume de cinzas volantes e escórias granuladas de alto-forno (50% a 90%), na substituição do cimento. Num outro trabalho, Isaia, Gastaldini e Moraes (2003), analisaram a influência dos efeitos das adições pozolânicas,

como substituição do cimento, tanto nos efeitos físicos como nos pozolânicos, de forma conjunta ou separada.

Glavind e Jepsen (2002) executaram estudos sobre múltiplos betões ecológicos, com parte do cimento substituído por diversas adições. Mas, não analisaram a durabilidade destes materiais, uma vez que o foco incidiu essencialmente na resistência mecânica.

Papadakis (2000a) desenvolveu um modelo matemático relativamente simples das reações pozolânicas com cinzas volantes. É um modelo importante, na medida em que permite estudar a melhor sinergia no estudo das proporções usadas em cada composição e prevê as tendências qualitativas e quantitativas, para um período de tempo infinito. Os seus parâmetros incorporam o consumo de hidróxido de cálcio, a porosidade, a dosagem química final, as resistências mecânicas e a durabilidade.

Torgal *et al.* (2012) e Neville (2003) analisaram várias publicações sobre carbonatação e enfatizaram as incongruências das diferentes metodologias dos investigadores.

Younsi (2011) levou a cabo uma exaustiva investigação sobre a carbonatação, descrevendo de forma abrangente e pormenorizada o fenómeno, as suas conseqüências e os modelos numéricos à disposição. Também observou as alterações devido à carbonatação, sobre a microestrutura de betões ecoeficientes, produzidos com elevado volume de cinzas volantes (30 e 50%) e escórias granuladas de alto-forno (30 e 75%).

Valcuende e Parra (2010) sujeitaram betões à carbonatação natural, com o intuito de investigar a evolução da sua porosidade. Propuseram um modelo matemático de previsão do fenómeno e, inclusivamente, determinaram o diâmetro dos poros, a partir do qual, a difusão do dióxido de carbono deixa de ser significativa.

Hyvert (2009) estudou de forma muito abrangente o fenómeno da carbonatação e também investigou os meios disponíveis para ensaiar o fenómeno. Para tal, executou ensaios de carbonatação, natural e acelerada, em argamassas, produzidas com três tipos de cimento (*I*, *II-AL* e *III-A*), admitindo diversas concentrações de dióxido de carbono (até 50%). O autor desenvolveu ainda um método de tratamento térmico para mitigar o ataque por carbonatação, com via à sua utilização em ambiente industrial.

Filho (2008) foi responsável pela condução de uma importante investigação sobre a carbonatação e estudou os seus efeitos, em betões com elevado volume de cinzas volantes (50%), com ou sem cal

hidratada, para mitigar a carbonatação. Avaliou, também, o recobrimento e propôs uma metodologia para o estudo deste tipo de betões, face à carbonatação.

Casore (2008) abordou o estudo da carbonatação de betões com cinzas volantes (20%) e escória granulada de alto-forno (70%), como substituição de 90% do cimento. Também preconizou a incorporação de cal hidratada, até um máximo de 20%, como substituição do agregado fino. Ainda elaborou ensaios de carbonatação natural e acelerada, até uma idade de 300 dias, avaliando, depois, a qualidade do recobrimento face às zonas interiores.

Hoppe (2008) estudou betões com incorporação de cinzas provenientes da queima da casca de arroz (15 e 25%), como substituição do cimento, tanto moída como em estado natural. Investigou o desempenho destes betões, face à carbonatação, as suas respetivas resistências mecânicas, o teor de hidróxido de cálcio remanescente e a porosidade resultante.

Lagerblad (2005) produziu um relatório pormenorizado e extremamente relevante, sobre a carbonatação e o seu impacto ambiental, nomeadamente, os efeitos da carbonatação nas emissões de CO₂, relativas à produção de cimento e betão, nos países nórdicos.

Dal Ri (2002) experimentou o uso da cal hidratada, como forma de repor a reserva de hidróxido de cálcio, em misturas com adições de cinzas volantes, cinzas de casca de arroz e escórias granuladas de alto-forno. A quantidade de cal adicionada foi igual àquela que seria produzida por uma mistura de referência, com apenas cimento. Infelizmente a autora não estudou o ataque por carbonatação, o que permitiria alargar o leque de conclusões.

Alexander, Mackechnie e Yam (2007) estudaram a taxa de carbonatação de 90 pontes localizadas na África do Sul, com o objetivo de interpretar a influência dos principais fatores ambientais. Conceberam, ainda, um modelo matemático de auxílio à tomada de decisões na manutenção de estruturas de betão armado, sujeitas à carbonatação.

Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) conduziram um extenso estudo, incidindo em 40 composições de betões e argamassas, com incorporação de um elevado volume de cinzas volantes, calcárias e siliciosas, sendo submetidas a diversas formas de exposição, tanto na forma de carbonatação natural, como acelerada. Os autores ainda compararam a resistência à compressão, porosidade e profundidade de carbonatação, confrontando os resultados entre as argamassas e os betões, bem como a produção de um modelo matemático de antevisão da evolução do ataque por carbonatação.

Houst e Wittmann (2002) levaram a cabo ensaios de carbonatação natural, para avaliar a influência das condições de exposição, na zona da interface pasta-agregado. Também, observaram a relação entre a avaliação com fenolftaleína e a quantidade de dióxido de carbono introduzida nos provetes, bem como a quantidade de carbonatos. Os autores propuseram, ainda, um método para calcular a difusão do dióxido de carbono. Além disso, Houst é também responsável por diversas investigações sobre a carbonatação, tais como: o estudo da difusão (1992), a análise de perfis carbonatados após carbonatação natural (1994), o efeito da humidade (1996), as alterações na microestrutura (1997), entre outros (Houst e Wittmann, 1994; Houst, Bazant e Carol, 1993).

Liang, Qu e Liang (2002) executaram ensaios de carbonatação, em 10 pontes de Taiwan e conceberam uma metodologia, estatística, de previsão da evolução do ataque ao longo do tempo.

De acordo com o referenciado por Papadakis (2000b), Papadakis, Fardis e Vayenas (1992a; 1991) estes investigadores foram os pioneiros no desenvolvimento de um modelo matemático que explica as reações de carbonatação do betão. Inclusivamente, contempla a fase de difusão nos poros, a dissolução do hidróxido de cálcio e a reação final com o dióxido de carbono. Após outros trabalhos de modelação (1992b), apresentaram também, em 2000, um modelo mais simplificado, de fácil aplicação e fiável.

Papadakis (2000b) e Siddique (2003) realizaram estudos, analíticos e práticos, sobre a forma de incorporar as adições minerais no betão sem comprometer a resistência à carbonatação, não contemplando no entanto, a diminuição do consumo do cimento. Complementarmente, Parrott (1990) elaborou uma importante investigação sobre os danos causados pela carbonatação.

Sasatani, Torii e Kawamura (1995) executaram estudos em betões expostos sob diversas condições ambientais, durante 5 anos, considerando misturas binárias com cinzas volantes (30%), sílica de fumo (10%) e escórias granuladas de alto-forno (50%). Os autores avaliaram em intervalos temporais, o desempenho da resistência mecânica, do ataque por cloretos e por carbonatação natural.

Tuutti (1982) produziu um trabalho fundamental e pioneiro sobre a corrosão, analisando e descrevendo, detalhadamente, os seus mecanismos. Pese embora, algum deste conhecimento já tivesse sido adquirido, foi a primeira vez que se concretizou uma obra desta índole. Também teve o mérito da implementação dos conceitos de “período de iniciação” e “período de propagação”, bem como, do desenvolvimento de modelos matemáticos, associados a um trabalho experimental sobre os ataques por cloretos e por carbonatação.

Em Portugal, os estudos são muito escassos e a maioria não está diretamente vocacionada para o tema principal desta tese. Por exemplo, Abrantes (2011) analisou o desempenho de betões com cal, incluindo o estudo da resistência à carbonatação, mas não procedeu a qualquer comparação face a um betão com cimento Portland. Outros autores visaram a carbonatação, no âmbito das argamassas de reparação, tais como, Fontes (2011), Dias (2011) e Pina (2009). Similarmente, Simas (2007) e Meggi (2008) investigaram a vertente dos revestimentos do betão, face à carbonatação. Silva, Neves e Brito (2014), tal como Malheiro *et al.* (2013) e Coito (2008), interessaram-se pelo estudo dos modelos matemáticos de carbonatação. Ou ainda Silva *et al.* (2021) que avaliaram a influência das condições de cura, na carbonatação natural e acelerada de argamassas e pastas de cal hidratada.

Outros autores nacionais observaram estruturas já edificadas. Por exemplo, Monteiro (2010) recolheu e analisou uma década de inspeções, incidindo os seus estudos sobre os registos das profundidades de carbonatação, executadas pelo *ICIST*, entre 1998 e 2008, referindo-se a 35 estruturas com idades compreendidas entre 4 a 65 anos, nomeadamente, viadutos rodoviários, *decks parking* de hipermercados, praças de touros e alguns edifícios. Foram recolhidas 113 observações de locais, em período de iniciação de corrosão e 82 observações, em período de corrosão.

No mesmo sentido, Gouveia (2004) estudou a carbonatação dos edifícios de Lisboa dos anos 50. No entanto, avaliou uma amostra demasiadamente pequena para ser representativa.

Outros estudos também foram úteis a esta investigação, tais como, o trabalho de Torgal *et al.* (2012), mencionada anteriormente. Também, um projeto Luso-Brasileiro (Anjos *et al.*, 2012), que avaliou a hidratação e a viabilidade de pastas com elevado volume de adições como substituição do cimento Portland, nomeadamente misturas binárias de cinzas volantes (50 a 70%), combinadas com metacaulino (20%) ou com cal hidratada (3 e 5%). Refira-se, ainda, a investigação de Malheiro (2018), que abordou a ação combinada da carbonatação e dos cloretos, incidindo sobre betões e argamassas, com incorporação de cinzas volantes (até 60%) como substituição do cimento. Ou ainda, um estudo de Teixeira (2019), que investigou o uso de cinzas volantes de biomassa, para mitigar a carbonatação. Estas foram incorporadas em pastas, argamassas e betões, como substituição do cimento, obtendo resultados promissores, para teores de incorporação reduzidos, entre 0.5 a 1.3%.

1.5 Dificuldades encontradas na investigação

Uma das maiores dificuldades encontrada durante a investigação realizada foi a obtenção de alguns dados mais específicos, dos trabalhos experimentais, tais como as normas, procedimentos ou

características dos materiais utilizados, obrigando a estudos suplementares. Também, refira-se que, a ambiguidade das conclusões dos artigos científicos foi frequente, o que forçou, necessariamente, a investigações mais aprofundadas do estado de consolidação do conhecimento. Nos livros editados, foi também observada a obtenção de informação contraditória na mesma fonte.

Por exemplo, para os ensaios de carbonatação acelerada, os estudos nem sempre apresentavam as normas utilizadas (Isaia e Gastaldini, 2009; Villain, Thiery e Platret, 2007; Papadakis, 2000b) e não indicavam o tipo de cura (Isaia e Gastaldini, 2009; Chang e Chen, 2006; Isaia e Gastaldini, 2004; Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003). Por vezes, não constavam os parâmetros utilizados na câmara climática, o tipo de indicador ácido-base usado, ou, simplesmente, não eram descritos com suficiente detalhe os fundamentos do próprio ensaio e a sua preparação (Isaia e Gastaldini, 2009; Isaia e Gastaldini, 2004; Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003).

Mesmo com indicações dos parâmetros da câmara climática, observou-se que os métodos expostos eram muito variados. Por exemplo, Papadakis (2000b) configurou a câmara climática para uma concentração de 3% de CO₂, com 61% de humidade relativa (*HR*) e 25 °C de temperatura (*T*). Isaia (2009) utilizou 5% de CO₂, 63% de *HR* e 23 °C de *T*. Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006), 4% de CO₂, 55% de *HR* e 40 °C de *T*. Lee *et al.* (2012), 5% de CO₂, 60% de *HR* e 20 °C de *T*. Villain, Thiery e Platret (2007), 5% de CO₂, 53 ± 5% de *HR* e 20 ± 2 °C de *T*. Filho (2008), 5% de CO₂, 75 ± 2% de *HR* e 20±1 °C de *T*. Valcuende e Parra (2010), 0.035% de CO₂, 60.8% de *HR* e 20.2 °C de *T*, referente a um ensaio de carbonatação natural.

Outros estudos apresentavam resultados ambíguos, como por exemplo, o relato de que os “resultados melhoram”, mas na realidade, tal só é verdade para valores relativos, ou em função das resistências mecânicas (Isaia e Gastaldini, 2009; Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003).

Também, por vezes, os materiais não estavam convenientemente caracterizados, tal como, a indicação do conteúdo de cal livre das cinzas volantes siliciosas (Lee *et al.*, 2012; He e Jia, 2011; Siddique, 2011; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006). Ou, mais frequentemente, a caracterização das cinzas volantes remetia-se unicamente à sua análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (*FRX*), ou à sua composição mineralógica por difração de raios X (*DRX*), pelo que a avaliação da sua reatividade resultava pouco definida. Ainda no mesmo contexto, por vezes, até eram executados ensaios completos, mas no entanto, a investigação gerava resultados suscetíveis de interpretação diversa, ou parcialmente omissos, dificultando as tarefas de comparação, como sucede, por exemplo,

na técnica de dissolução seletiva, cujos procedimentos de ensaios não são devidamente padronizados (Belie *et al.*, 2015; Chancey, 2008; Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a; Palomo, Alonso e Fernandez-Jiménez, 2004; Arjuan, Silbee e Roy, 1997).

No que respeita a documentos de regulamentação, observaram-se também diferenças relevantes. A norma *NP EN 12390* (CEN, 2020a) designa a configuração da câmara climática com os seguintes parâmetros: $3.0 \pm 0.5\%$ de CO_2 , $57 \pm 3\%$ de *HR* e $20 \pm 2^\circ C$ de *T*. A recomendação da *RILEM* (1988), 0.03% de CO_2 , 65% de *HR* e $20^\circ C$ de *T*. A especificação *LNEC* (1993a), $5 \pm 0.1\%$ de CO_2 , $60 \pm 5\%$ de *HR* e $23 \pm 3^\circ C$ de *T*. Enquanto a pré-norma Europeia *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), $4 \pm 0.5\%$ de CO_2 , $55 \pm 5\%$ de *HR* e $20 \pm 2^\circ C$ de *T*.

1.6 Organização da tese

Este trabalho organiza-se em onze capítulos, conforme se descreve seguidamente.

Capítulo 1: Este presente capítulo é uma introdução aos primeiros conceitos do tema da tese, tendo como pano de fundo a sua relevância. São apresentadas as grandes envolventes motoras da investigação, tais como: o revestimento histórico do fenómeno da carbonatação, as suas consequências nos vários domínios, ou a sua importância no uso dos betões ecológicos. Também, é fundamentado um breve exercício de previsão das tendências a curto e longo prazo. Finalmente, assumem-se os desígnios da investigação e as metodologias para os atingir.

Capítulo 2: É dedicado ao uso de adições no betão e da corrosão das armaduras do betão armado. Primeiro, descreve-se um enquadramento histórico da evolução do betão, com ênfase para a incorporação de adições, seguindo-se uma explicação sobre o funcionamento das adições, quais as suas reações, como os seus mecanismos podem alterar algumas propriedades do betão, ou as vantagens e inconvenientes do seu uso. Também são descritas, sucintamente, as características das adições e ligantes abordadas na presente investigação.

Segue-se uma breve descrição da corrosão das armaduras, como se processa, quais os seus mecanismos mais importantes, apontando-se alguns dos tipos de corrosão mais comuns, as suas consequências e como pode ser avaliada.

Finaliza-se com a fundamentação de como o uso de adições poderá potenciar a corrosão, com o auxílio de uma pequena revisão bibliográfica de outras investigações.

Capítulo 3: Dedicar-se inteiramente à compreensão do fenómeno de carbonatação no betão armado, nas suas diversas vertentes. Numa primeira parte, explora-se o fenómeno da carbonatação, como se processa, como pode resultar na corrosão das armaduras, descrevem-se os processos físico-químicos mais prováveis e os produtos da carbonatação. Também, detalham-se os parâmetros mais importantes no controlo da cinética da carbonatação.

Numa segunda parte, analisam-se as metodologias mais comuns na avaliação experimental e numérica da carbonatação, finalizando com um exame sobre a mitigação da carbonatação, nomeadamente na intervenção da composição inicial do betão.

Capítulo 4: Caracterizam-se, detalhadamente, todos os materiais selecionados para o fabrico dos betões, argamassas e pastas: agregados, cimento, cinzas volantes, cal hidratada, metacaulino, superplastificante e, por fim, a água da amassadura. As análises, qualitativas e quantitativas, incidem sobre os atributos que se consideram mais importantes para esta investigação. Por vezes, são executados mais do que um tipo de análise, como meio de comprovação ou para uma perceção diferenciada de um determinado parâmetro a estudar.

Efetua-se, também, uma investigação aprofundada sobre os procedimentos do ensaio de dissolução seletiva por ataque com ácido fluorídrico, nas cinzas volantes, mobilizando-se meios suplementares para comprovação dos resultados, tais como: fluorescência de raios X (*FRX*), difração de raios X (*DRX*) e microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) combinada com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*).

Capítulo 5: Referente à campanha inicial, executada com provetes de argamassas. Esta é uma antecâmara para os ensaios em betões, permitindo aferir quais as adições a utilizar, os volumes de incorporação, o tipo de cura ou mesmo as idades de ensaio. Este capítulo desenvolve-se em várias partes: identificação dos pressupostos iniciais, na génese desta campanha; descrição pormenorizada de todos os trabalhos realizados e os seus fundamentos; apresentação dos resultados; e, por fim, as conclusões, com uma reflexão sobre a próxima campanha experimental em betões.

Capítulo 6: No encaço dos ensaios exploratórios em argamassas, este capítulo explora as capacidades de algumas amassaduras em betões, ainda com um número de misturas elevado. Após a descrição pormenorizada de todos os trabalhos e a apresentação dos resultados, executa-se uma análise sobre três vertentes fundamentais: a reologia, o desempenho mecânico e de durabilidade. Finalmente, estreitam-se as opções disponíveis, resultando na definição da amassadura de referência a investigar, sendo a base da restante investigação.

Capítulo 7: Depois de encontrada a amassadura de referência, este capítulo refere-se à investigação principal sobre betões, desenvolvendo-se em quatro partes. Inicia-se com a indicação dos pressupostos na génese da campanha; segue-se a demonstração da campanha; depois, a exposição das amassaduras a investigar e as considerações sobre a sua produção e cura; e, finalmente, a descrição pormenorizada, de todos os trabalhos realizados e os seus fundamentos.

Agregam-se também, investigações adicionais de aprofundamento aos procedimentos do ensaio de carbonatação acelerada, tais como: o condicionamento; a metodologia de medição da profundidade de carbonatação; o tipo de indicador ácido-base; ou o teor de humidade do betão ao longo do ensaio.

Finalmente, incluiu-se ainda a produção de pastas representativas dos betões ou dos seus sistemas pozolânicos, com vista à execução da sua caracterização química ao longo do tempo.

Capítulo 8: Os resultados dos trabalhos experimentais principais, em betão, estão convenientemente agrupados em três subcapítulos: desempenho, carbonatação acelerada e caracterização química. Neste capítulo são apresentados resultados dos trabalhos experimentais principais, relativos ao desempenho. Primeiro, os ensaios no estado fresco, nomeadamente a trabalhabilidade e a massa volúmica. Seguem-se os ensaios no estado endurecido, tais como: a resistência à compressão, a variação da massa, a resistividade elétrica, os ultrassons, a absorção de água por capilaridade e por imersão.

Para quase todos os ensaios no estado endurecido, estuda-se a evolução no tempo, comparam-se os registos antes e após carbonatação, apresentam-se os índices de atividade e analisa-se o desempenho da introdução da cal hidratada e estudos de sensibilidade da diferença da carbonatação natural e acelerada. Quando relevante, ainda são comparados vários ensaios entre si, ou com os ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5) ou ainda, com outras investigações relevantes.

Também, leva-se a cabo uma metodologia de ensaios adimensionais, recorrendo à duplicação das medições em provetes de diferentes dimensões. Eliminando o ruído da variável “dimensão do provete”, pretende-se encontrar alguma variável relevante que de outro modo seria impercetível.

Por fim, são apresentadas as conclusões mais importantes, com um resumo crítico dos resultados dos diversos ensaios.

Capítulo 9: Os resultados dos ensaios de carbonatação acelerada, mas também os tocantes às investigações associadas. Estão incluídas análises aos modelos de condicionamento, aos modelos de medição da profundidade de carbonatação, do tipo de indicador ácido-base, entre outros. Para tal, são

desenvolvidos estudos estatísticos, alguns relativamente avançados face ao estado do conhecimento na temática da carbonatação, tal como a utilização de *modelos lineares generalizados mistos (MLM)*.

Também são executadas análises sobre o teor de humidade nos provetes, durante todo o período de exposição na câmara climática. Não só é avaliado o teor médio, mas também toda a extensão dos provetes, desde as zonas mais exteriores (expostas) até às zonas interiores (protegidas).

Ainda estão incluídas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*), em provetes não expostos ao dióxido de carbono (*normais*) ou expostos na câmara climática (*carbonatados*).

Termina-se, também, com as conclusões que incluem um resumo crítico dos resultados dos diversos ensaios.

Capítulo 10: Apresentam-se os resultados referentes à caracterização química. Uma fração dos ensaios é incidente diretamente sobre amostras de betão, enquanto outra fração é estudada em pastas, representativas dos betões ou dos seus sistemas pozolânicos.

Numa primeira fase, expõe-se as análises térmicas simultâneas (*ATS, análise termogravimétrica + análise termo-diferencial*) executadas sobre pastas representativas dos betões, avaliando a sua evolução ao longo do tempo, ou após carbonatação acelerada. Estas são depois complementadas com as outras três metodologias: *DRX, MEV e EED*.

Para a avaliação direta nos betões, interessa essencialmente conhecer o comportamento em profundidade dos provetes, ou seja, desde as zonas mais exteriores (expostas) até às zonas mais interiores (protegidas). Para tal, abre-se mão a outra bateria de ensaios de *ATS*, conjuntamente com a medição do pH.

Também, aborda-se também a utilização de uma metodologia relativamente nova no âmbito da carbonatação, a espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) e leva-se a cabo um estudo do seu desempenho, confrontando os resultados obtidos com os da medição do pH.

Por fim, tal como nos dois capítulos anteriores, apresentam-se as conclusões, com uma discussão crítica dos resultados dos diversos ensaios. Acrescenta-se, ainda, um resumo de todos os ensaios realizados, com indicação de como as propriedades do betão são modificadas pela carbonatação ou pela incorporação de cal hidratada.

Capítulo 11: No último capítulo desta investigação apresentam-se as conclusões mais relevantes extraídas do trabalho experimental. Descrevem-se de forma sucinta como se desenvolvem os processos de carbonatação e qual é a influência da incorporação de cal hidratada sobre diversas propriedades do betão.

Termina-se com uma breve exposição sobre as principais contribuições da investigação e sugestões para futuros desenvolvimentos para aprofundamento do conhecimento na temática desta tese de doutoramento.

Adições no betão e corrosão nas armaduras

2.1 Introdução

Este capítulo introduz o tema das adições no betão e da corrosão das armaduras do betão armado. Inicia-se com um pequeno enquadramento histórico da evolução do betão, com ênfase para a incorporação de adições, seguindo-se uma explicação sobre o funcionamento das adições, quais as suas reações, de que forma os seus mecanismos podem alterar algumas propriedades do betão, ou as vantagens e inconvenientes do seu uso. Também são descritas, sucintamente, as características das adições e ligantes abordadas na presente investigação.

Segue-se uma breve descrição da corrosão das armaduras, como se processa, quais os seus mecanismos mais importantes, apontando-se alguns dos tipos de corrosão mais comuns, as suas consequências e como pode ser avaliada.

Finaliza-se com a fundamentação de como o uso de adições poderá potenciar a corrosão, com o auxílio de uma pequena revisão bibliográfica de outras investigações.

2.2 Breve apontamento histórico

O betão é um material de construção utilizado pelo homem há milhares de anos. A sua utilização conhecida mais antiga é um pavimento térreo, encontrado em Lepenski Vir, na Jugoslávia, tendo sido construído com cal parda e data de 5600 a.C. Mas a grande expansão da sua utilização como material de construção só sucedeu a partir de 1807, quando Luís Vicat inventou o betão da época moderna.

Desde esse marco, procurou-se alcançar resistências mecânicas cada vez mais elevadas. Em 1848, Lambot construiu um famoso barco de betão, para a exposição universal de Paris de 1855 e introduziu as armaduras no betão de forma a dota-lo de resistência à tração, inventando e patenteando o betão armado (Coutinho, 2006a). Seguiu-se uma série de patentes consecutivas, desde 1867, muitas, devido

ao famoso jardineiro do palácio de Versalhes, Joseph Monier. Este desenvolveu o betão armado, devido à fraca resistência das caixas de madeira das laranjeiras, substituindo-as por recipientes de betão armado. Mas acabou por executar obras mais importantes, tal como, a primeira ponte de betão armado, para os jardins do palácio, em 1875 (Coutinho, 2006a; Martinéz, 2005). É também a partir desta época que o betão fica suscetível aos problemas de corrosão. Em 1866 surge a primeira fábrica de cimento em Portugal, “Tejo”, em Alcântara (Gouveia, 2004). No ano de 1918, Abrams sugere uma forma para aumentar a resistência, mas no entanto, não conseguiu fabricar um betão com uma razão água/cimento (A/C) inferior a 0.40. Seria necessário mais meio século de desenvolvimentos (Camões, 2002).

De acordo com o relatório do *ACI Committee 232* (Camões, 1996), em 1937, Davis e os seus associados da Universidade de Califórnia, publicam os primeiros estudos sobre a utilização de cinzas volantes, tendo sido introduzida como substituição parcial do cimento, com motivações meramente económicas. Aliás, até à década de 80, o seu uso não foi generalizado, circunscrevendo-se a utilizações pontuais (Teixeira, 2007). Segundo Almeida (1990) citado por Teixeira (2007), foi na Escandinávia, durante os anos 50, que se iniciaram os estudos sobre a utilização de sílica de fumo, como adição do betão. Mas só nos anos 70 é que começou a utilizar-se como substituto do cimento, sendo necessários ainda mais 10 anos para esta prática chegar à América do Norte (Camões, 2002). Em 1962 é usado pela primeira vez o metacaulino, como adição do cimento, na barragem de Jupia, no Brasil (Pinho, 2011).

Na década de 70, com o advento dos superplastificantes, foi finalmente possível produzir betões com uma razão água/ligante (A/L) inferior a 0.40, sem ser necessário alterar as técnicas de produção e obtendo-se, facilmente, resistências mecânicas acima dos 60 MPa e com maior durabilidade (Teixeira, 2007). Com esta novidade, tornou-se possível, também, produzir betões de elevado desempenho (*BED*), com custos atrativos (Camões, 2002), embora, fossem ainda necessárias quase três décadas para a sua generalização. Porque, a resistência mecânica seria ainda o parâmetro mais importante do betão, desenvolvendo-se então, os betões de elevada resistência (*BER*).

Na segunda metade da década de 1980 surgiram os betões de elevado desempenho, com reduzidas razões A/L , com superplastificante e com sílica de fumo, alcançando resistências à compressão acima dos 100 MPa (Bentz e Garboczi, 1991).

De facto, o conceito de *BED* foi durante muito tempo erradamente utilizado, porque apenas era dada importância, quase exclusiva, aos parâmetros de resistência mecânica. Numa publicação de Mehta e Aitcin (1990), citada por Mehta (2008) e Camões (2002) é sugerido, pela primeira vez, a mudança de

paradigma: em vez de classificar os *BED* apenas pela elevada classe de resistência à compressão, estes teriam, também, de possuir alta trabalhabilidade e alta durabilidade. Igualmente, um marco basilar no estudo e desenvolvimento dos *BED* foi, segundo Leming *et al.*(1990) citado por Zia, Leming e Ahmad (1997), uma investigação do *Strategic Highway Research Program (SHRP)*, desenvolvida durante os anos de 1989 a 1994, que deu origem a dois documentos fundamentais. O primeiro, em 1990, com a compilação do estado do conhecimento de 830 referências, publicadas entre 1974 a 1979. O segundo, de 1991, uma investigação com 150 referências selecionadas, com uma visão mais crítica. Foi com base nestes dois primeiros estudos, muito vocacionados para as estruturas rodoviárias, que emergiu um enorme crescimento na utilização dos *BED*, bem como, o seu desenvolvimento tecnológico. O *SHRP* definia então, que os *BED* teriam de apresentar uma resistência mecânica mínima, uma máxima razão *A/C* e um fator de durabilidade mínimo ao gelo/degelo, propondo, ainda, 4 categorias de *BED*, compreendendo 8 características de desempenho, para uma gama de resistências à compressão, desde os 14 MPa em 6 horas até aos 70 MPa em 28 dias (Zia, Leming e Ahmad, 1997).

Pese embora algumas preocupações de durabilidade já estejam presentes, a definição não é ainda adequada, uma vez que segundo o *SHRP* o conceito de *BED* ainda se confunde com *BER* de características especiais. Foi então que, em 1998, o programa nacional de ensaios em tabuleiros de pontes da *Federal Highway Administration (FHWA)*, veio evidenciar as fragilidades ainda existentes. O programa era baseado nas recomendações do *SHRP*, e concluiu-se que estes tabuleiros, produzidos supostamente com um *BED*, estavam muito longe de ser duráveis. Na realidade eram apenas *BER*. Foi com este episódio que a definição de *BED* do *SHRP* foi reformulada: a durabilidade passou a ser um parâmetro fundamental e obrigatório para qualquer *BED*, independente de ser mais resistente (Mehta e Monteiro, 2008).

Entre 1987 a 1992 foi construído o túnel sob a Mancha, com betões B45 e B55, *A/C* de 0.32 e com uma especificação de vida útil de 120 anos. Entre 1993 a 1997 foi construída a Ponte da Confederação no Canadá e entre 1995 a 2000 a ponte-túnel Øresundbron entre a Suécia e a Dinamarca, ambas com uma especificação de vida útil de 100 anos e uma razão *A/C* de 0.34 e 0.40, respetivamente. Entre 2002 a 2004 foi construída a ponte Millau em França, com uma especificação de vida útil de 120 anos, conseguida à custa de um betão B60, com o mínimo de 420 kg/m³ de cimento e uma razão *A/C* efetiva de 0.335 (Baroghel-Bouny, 2004). Outras obras de grande envergadura, que há poucos anos seriam impensáveis contruir em betão, têm batido recordes mundiais, com o mérito adicional de demonstrarem as vantagens dos *BED*. Por exemplo, as Petronas Towers em Kuala Lumpur, construídas entre 1993 a

1998, foram os edifícios mais altos do mundo até 2003, tendo sido edificadas com um betão de elevada resistência (80 MPa), com uma dosagem de apenas 260 kg/m³ de cimento Portland, ao qual foram adicionados 30 kg/m³ de sílica ativa e 230 kg/m³ de outros materiais cimentícios e pozolânicos. Para garantir o seu desempenho, foi ainda preconizado um superplastificante, alcançando-se uma excelente razão A/L , de apenas 0.27 (Mehta e Monteiro, 2008).

Em Portugal, a primeira obra com a utilização de um BED foi a ponte Vasco da Gama, construída em Lisboa no ano de 1998. Entre os parâmetros de desempenho especificados ao produtor, foi exigida uma vida útil de 120 anos. Os 360 kg/m³ de ligante com 20% de cinzas volantes e a reduzida razão A/L de 0.31 a 0.34, atingida com auxílio de superplastificante, permitiu alcançar resistências mecânicas em obra entre 61.9 a 77.3 MPa (Teixeira, 2007; Camões, 2006b). Mas, não foi suficiente para impedir que passados apenas 6 anos, em 2004, fosse alvo de obras de reabilitação e proteção à corrosão. As causas deveram-se a recobrimentos reduzidos, associados às deficiências na execução, mais concretamente na colocação das armaduras (Branco e Paulo, 2012; Baroghel-Bouny, 2004).

Outra obra marcante no nosso país é o edifício do centro de coordenação e controlo do tráfego marítimo e segurança, localizado no porto de Lisboa, concebido para uma vida útil de 50 anos. A superestrutura necessitava, por motivos meramente mecânicos, apenas uma classe de resistência à compressão C32/40. Mas para garantir a durabilidade foi aplicado em obra um betão com 89 MPa, composto por 440 kg/m³ de cimento, 40 kg/m³ de sílica de fumo, e superplastificante, para alcançar uma razão A/L de apenas 0.35 (Camões, 2006b; Appleton, Travassos e Appleton, 2000).

2.3 Consumo de cimento e de adições

O betão é o material de construção mais usado, cujo sucesso deve-se, provavelmente, à sua versatilidade e ao facto de poder ser produzido com materiais disponíveis em quase todo o mundo (Izumi, Iizuka e Ho, 2021; Hache *et al.*, 2020; Monteiro, 2010; Glavind, 2009). O seu uso supera o de materiais historicamente importantes, tais como a madeira e a pedra, estando diretamente relacionado com o desenvolvimento das comunidades, pelo que se espera um aumento do seu consumo, nomeadamente na China e na Índia (Hache *et al.*, 2020; Ali, Saidur e Hossain, 2011). Estimativas da *ONU* (UN, 2019) apontam que em 2050, a população mundial chegará aos 9.7 biliões, com o maior crescimento a verificar-se nos países emergentes. Muito provavelmente, este avanço demográfico deverá ser acompanhado pelo crescimento do consumo de cimento e de betão.

Segundo o relatório anual da *CEMBUREU* (2020), no ano 2018 o consumo mundial de cimento atingiu os 3.99 bilhões de toneladas, sendo a China a maior responsável com 54.5%, seguida da Índia com 8.2%. Os estados membros da Europa (*EU28*) representam apenas 4.4% do consumo, encontrando-se em crescimento desde 2013. Estes dados estão na mesma linha de conclusões da *ERMCO* (2018; 2012), relativos exclusivamente aos seus membros, produtores de betão pronto.

Face a estes dados, é pois fundamental mitigar a dependência do cimento Portland. Glavind e Jepsen (2002) propõem para a produção de um betão ecológico, as seguintes primeiras quatro soluções. O *CEMBUREU* (2012) sugere as duas restantes:

- a) Utilização das adições clássicas em grandes quantidades, tais como as cinzas volantes;
- b) Incorporação de produtos residuais da indústria da construção. Por exemplo, pó de pedra resultante da produção de agregados ou lama de cimento, proveniente da lavagem de betoneiras;
- c) Consideração de produtos residuais de outros sectores diferentes da construção, normalmente não utilizados na tecnologia do betão, tais como as cinzas de biocombustíveis ou de incineração de lodo de esgoto;
- d) Emprego de outros tipos de cimento, como por exemplo, o cimento com filer calcário *CEM II/A-L*, ou cimentos produzidos com combustíveis ecológicos;
- e) Emprego de matérias-primas alternativas para produção de clínquer, tais como resíduos de limpeza de estradas;
- f) Uso de combustíveis alternativos, de forma a reduzir as emissões globais de CO₂, como por exemplo a biomassa;

2.4 Betão de elevado volume de adições

No que diz respeito a este trabalho, interessa fundamentalmente a primeira solução anteriormente referida, ou seja, a incorporação de grandes volumes de cinzas volantes.

O betão de elevado volume de adições, é um *BED* com pelo menos 50% de incorporação de adições. Baseia-se no aumento da resistência e da durabilidade, pela simples transformação dos compostos alcalinos – fracos - por outros mais sólidos (Mehta e Monteiro, 2008), sendo um bom contributo para alcançar desempenhos especiais, na produção de betões de elevada resistência mecânica e de alta compacidade, cujos custos geralmente disparam a partir dos 80 MPa, ou na produção de betões de reduzida razão *A/L*, inferior a 0.25. Proporcionam, também, um meio fácil de alcançar a vida útil de uma estrutura (Wang, 2019; Moffatt, Thomas e Fahim, 2017; Freitas Jr., 2005; Barnes e Bensted, 2002;

Khan, Lynsdale e Waldron, 2000), servindo ainda, o propósito de incorporar subprodutos industriais, que de outra forma seriam poluentes (Moffatt, Thomas e Fahim, 2017; Raisdorfer, 2015; Camões, 2002), resultando em betões mais ecológicos, com muito pouco cimento (Dindi *et al.*, 2019; Singh, Kumar e Goyal, 2019; Raisdorfer, 2015; Torgal *et al.*, 2012; 2011), o que por sua vez, possibilita a diminuição da energia incorporada do betão, entre 4 a 14% (Singh, Kumar e Goyal, 2019; Ochsendorf *et al.*, 2011).

Por exemplo, Mehta (2004; 2002) tem incentivado como solução para um betão durável e eficiente, o betão de elevado volume de cinzas volantes (*BEVCV*), desenvolvido nos anos 80 por Malhotra e os seus associados (Malhotra e Mehta, 2008). Este é alcançado com uma composição de 50 a 60% de cinzas volantes em substituição do cimento em massa, e superplastificante para reduzir a razão *A/L*, conseguindo-se assim, aumentar ainda mais a resistência mecânica e a durabilidade. Este tipo de betão tem tido bons resultados, incluindo uma fundação projetada para durar 1000 anos, livre de fissuras (Mehta e Monteiro, 2008). Note-se que o conceito de *BEVCV* não é estanque, existindo diversos critérios, tal como o do *ACI*, que já considera este tipo de betão com o mínimo de 37% de incorporação de cinzas volantes (ACI, 2014).

Mas este uso de grandes quantidades de adições no betão pode comprometer todas as vantagens de um material com enormes potencialidades, porque, embora o uso de adições seja genericamente favorável para a durabilidade das estruturas, existe um tipo de ação ambiental que é sensível ao volume de adições: trata-se da corrosão induzida por carbonatação (Casudo *et al.*, 2021; Herath *et al.*, 2020; Wang, 2019; Stefanoni, Angst e Elsener, 2018; Moffatt, Thomas e Fahim, 2017; Lee *et al.*, 2012; Isaia e Gastaldini, 2009; Papadakis, 2000b; Swamy, 1990). É, assim, necessário desenvolver o conhecimento tecnológico na utilização do maior volume de adições possível, corrigindo esta fragilidade.

2.5 Funcionamento das adições no betão

Elabora-se uma breve descrição das adições, a sua classificação e explora-se, posteriormente, o funcionamento da hidratação, com destaque para os elementos mais sensíveis no âmbito da carbonatação.

2.5.1 Introdução

Inicialmente, o termo “pozolana” referia-se a um material proveniente de cinzas vulcânicas ou terra calcinada, que em contacto com a água reagiam com a cal. Hoje em dia, esta designação está alargada aos materiais finamente divididos, de base siliciosa ou silicoaluminosa e que, na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio e outros componentes do cimento, formando compostos com

características cimentícias (Bumanis *et al.*, 2020; Hossain *et al.*, 2016; Mehta e Monteiro, 2008; Camões, 2002). Os termos “pozolana” e “adições minerais” referem-se aos mesmos materiais.

2.5.2 Classificação das adições minerais

As adições minerais normalmente têm mais do que uma função. Por esse motivo, é mais fácil a sua classificação de acordo com a sua reatividade. Assim, a *NP EN 206-1* (IPQ, 2007a), classifica as adições em dois grandes grupos:

- Adições *tipo I* – adições quase inertes;
- Adições *tipo II* – hidráulicas latentes ou pozolânicas;

As adições quase inertes, do *tipo I*, referem-se por exemplo, ao filer calcário. As adições *tipo II* dizem respeito, por exemplo, às cinzas volantes, à sílica de fumo, ao metacaulino, ou às cinzas de casca de arroz (Mehta e Monteiro, 2008; Camões, 2002). As adições do *tipo II* também se classificam pelo tipo de reação: as hidráulicas, no caso de reagirem com a água; as pozolânicas, no caso de reagirem com os compostos do cimento hidratado; ou simultaneamente hidráulicas e pozolânicas (Raisdorfer, 2015; Mehta e Monteiro, 2008; Coutinho, 2006a; Dal Ri, 2002).

- Adições hidráulicas:
 - Escória granulada de alto-forno;
- Adições pozolânicas:
 - Cinzas volantes com baixo teor de cálcio (classe F, com $\text{CaO} < 10\%$);
 - Sílica de fumo;
 - Metacaulino;
 - Materiais naturais;
- Adições hidráulicas e pozolânicas:
 - Cinzas volantes com alto teor de cálcio (classe C, com $\text{CaO} > 10\%$);

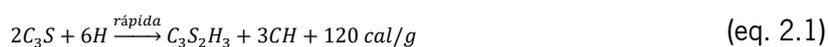
Por fim, é importante assinalar que também é possível classificar as adições minerais pela sua proveniência: naturais ou artificiais. Citam-se como exemplo de adições naturais: o metacaulino, os vidros vulcânicos, os tufos vulcânicos, as argilas ou folhetos calcinados e as terras diatomáceas. São exemplos de adições artificiais: as cinzas volantes, as escórias granuladas de alto-forno, a sílica de fumo, a cinza de casca de arroz e os resíduos da cerâmica vermelha (Adesina e Olutoge, 2019; Jerônimo, 2015;

Pontes, 2011; Mehta e Monteiro, 2008; Coutinho, 2006a; Dal Ri, 2002). Nenhuma destas adições é perfeita, pois apresentam vantagens e inconvenientes. Para um dado objetivo, pode ser encontrada complementaridade de duas ou mais adições, existindo um manancial de potenciais sinergias já usado com vantagens nos dias de hoje, mas ainda com muita potencialidade a explorar (Bumanis *et al.*, 2020; Hossain *et al.*, 2016; Valenza e Scherer, 2007; Khan, Lynsdale e Waldron, 2000).

Para esta investigação, interessam fundamentalmente as adições do *tipo II*, pozolânicas, com ou sem reação hidráulica latente, pois são estas que reagem essencialmente com o hidróxido de cálcio, reduzindo a alcalinidade do betão e abrindo desse modo o caminho para a corrosão das armaduras.

2.5.3 Reações hidráulicas e pozolânicas

Não são conhecidos de forma absolutamente clara os mecanismos de reação das adições, quais os materiais consumidos e os materiais gerados (Papadakis, 2000a; Papadakis, 1999a; Papadakis, 1999b). Este desconhecimento é ainda mais profundo quando se tratam de elevados volumes de adições (Herath *et al.*, 2020; Anjos *et al.*, 2012). De uma forma muito simplificada poderá dizer-se que a reação hidráulica deve o seu nome à reação dos componentes do cimento com a água. Dois dos primeiros compostos a hidratar são o silicato tricálcico, *alite* (C_3S) e o silicato bicálcico, *belite* (C_2S), que reagem com a água, H , formando silicatos de cálcio hidratados (CSH) e hidróxido de cálcio, *portlandite* (CH) (eq. 2.1 e 2.2). A resistência mecânica do betão deve-se essencialmente aos CSH , dos quais os derivados da *alite* são responsáveis pelas resistências nas primeiras idades e os derivados da *belite* pelas resistências nas idades avançadas. Já quanto ao hidróxido de cálcio, este representa cerca de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento Portland hidratada, confere alcalinidade ao betão (Coutinho, 2006a; Sabir, Wild e Bai, 2001), mas não participa na resistência mecânica e, em geral, tem uma influência negativa na defesa aos ataques químicos (Anjos *et al.*, 2012). Nas seguintes equações pode-se concluir que na produção de hidróxido de cálcio, o silicato tricálcico contribuiu cerca de três vezes mais do que o silicato bicálcico (Mehta e Monteiro, 2008; Neville, 1994).



C_3S silicato tricálcico ou alite ($3CaO \cdot SiO_2$)

C_2S silicato bicálcico ou belite ($2CaO \cdot SiO_2$)

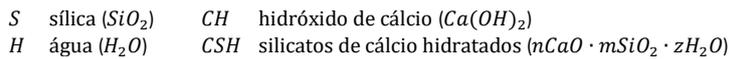
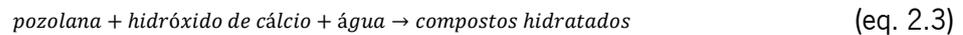
$C_nS_mH_z$ silicatos de cálcio hidratados ($nCaO \cdot mSiO_2 \cdot zH_2O$)

H água (H_2O)

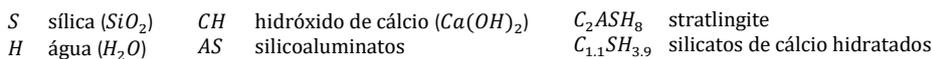
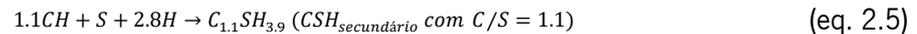
CH hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$)

Contrariamente à ação hidráulica, a ação pozolânica deve-se à reação entre as pozolanas, a água e o hidróxido de cálcio, resultando também na produção de compostos hidratados, nomeadamente silicatos

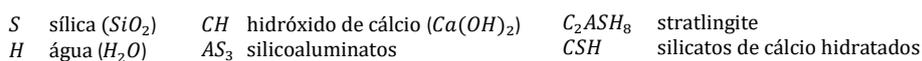
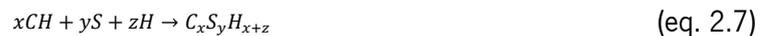
de cálcio hidratados, CSH , da mesma família dos produtos resultantes da hidratação do cimento (eq. 2.3) (Massazza, 1998). Simplificadamente, a sua estequiometria pode ser descrita pela eq.2.4, admitindo também a sílica, S , como reagente (Chancey, 2008; Mehta e Monteiro, 2008; Coutinho, 2006a; Sabir, Wild e Bai, 2001; CPPE, 1995).



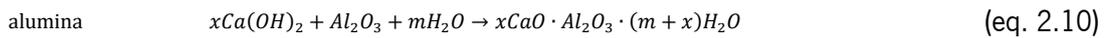
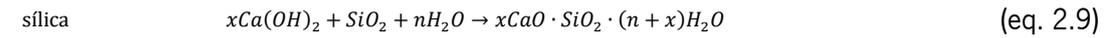
Bentz e Rémond (1997) consideram a produção de silicatos hidratados de cálcio, CSH , com uma razão cálcio/sílica (C/S) de 1.1 (eq. 2.5), bem como, a produção de silicoaluminatos de cálcio hidratados, C_2ASH_8 (*stratlingite*), admitindo silicoaluminatos, AS , como reagente (eq.2.5 e 2.6).



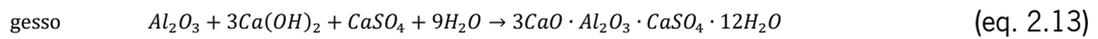
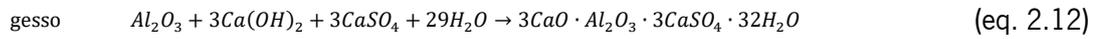
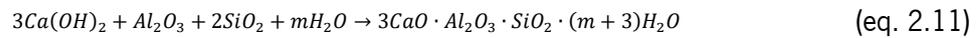
Helmuth (1987) apresenta uma outra proposta, resultando na produção de compostos semelhantes (eq.2.7 e 2.8).



De acordo com Fu *et al.* (2002) quando as cinzas volantes e o cimento entram em contacto com a água (H_2O), o clínquer do cimento é o primeiro a hidratar, formando CH ($Ca(OH)_2$). Depois, os compostos ativos das cinzas volantes - a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) - reagem com o CH , produzindo silicatos de cálcio hidratados, CSH , aluminatos de cálcio hidratados, CAH , ou silicoaluminatos de cálcio hidratados, $CASH$. O que por sua vez, resulta na diminuição do CH ao mesmo tempo que a hidratação do clínquer do cimento é acelerada. As reações com a notação química geral são as seguintes (eq.2.9 a 2.11). No caso da presença de gesso ($CaSO_4$) os CAH reagem “mais adiante”, para produzir sulfoaluminato de cálcio hidratado, *etringite* (Aft) (eq. 2.12) ou monosulfoaluminato de cálcio hidratado (Afm) (eq. 2.13), conforme exposto seguidamente.

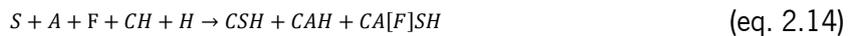


para $x \leq 3$:



SiO_2	sílica		
Al_2O_3	alumina	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot (n + x)H_2O$	silicatos de cálcio hidratados
H_2O	água	$xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot (m + x)H_2O$	aluminatos de cálcio hidratados
CaO	óxido de cálcio	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot (m + 3)H_2O$	silicoaluminatos de cálcio hidratados
$CaSO_4$	sulfato de cálcio	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	sulfoaluminato de cálcio hidratado
$Ca(OH)_2$	hidróxido de cálcio	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	monosulfoaluminato de cálcio hidratado

Filho (2008) descreve, ainda, uma reação entre a sílica, a alumina, A , o ferro, F , o hidróxido de cálcio e a água, originando silicatos de cálcio hidratados, aluminatos de cálcio hidratados e silico-ferro-aluminatos de cálcio hidratados, $CA[F]SH$. No entanto, além de ser uma expressão muito simplificada da realidade, é considerado pelo autor de menor importância (eq. 2.14).



S	sílica (SiO_2)	H	água (H_2O)		
A	alumina (Al_2O_3)	CH	hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$)	CAH	aluminatos de cálcio hidratados
F	ferro (Fe_2O_3)	CSH	silicatos de cálcio hidratados	$CA[F]SH$	silico-ferro-aluminatos de cálcio hidratados

Para que ocorram estas reações pozolânicas, são indispensáveis três requisitos. Primeiro, a disponibilidade de hidróxido de cálcio remanescente (Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003). Segundo, a ativação da sílica da adição, que ocorre quando a solução dos poros possui um pH mínimo de 13, sendo necessário pelo menos 3 dias desde o início da hidratação do cimento. Por este motivo, é fundamental uma cura húmida mais prolongada e cuidada (Valenza e Scherer, 2007). O terceiro requisito, a existência de capacidade reativa por parte da sílica e da alumina, da adição mineral, sendo esta tanto mais elevada quanto menor for a sua cristalinidade (Coutinho, 2006a).

Podem-se então enumerar-se as quatro grandes diferenças, entre a reação hidráulica e a pozolânica. Primeiro, a cinética da reação pozolânica é mais lenta do que a hidráulica. Depois, enquanto a reação hidráulica produz hidróxido de cálcio, na reação pozolânica este é consumido. Também, os produtos da reação pozolânica são mais compactos, originando misturas mais resistentes e menos permeáveis (Mehta e Monteiro, 2008; Valenza e Scherer, 2007; Sabir, Wild e Bai, 2001). Além disso, podem formar-se outros produtos de reação, distintos dos gerados na hidratação do cimento (Chancey, 2008).

2.5.4 Mecanismos das adições

O uso de adições pozolânicas proporciona diversos mecanismos importantes, tanto de origem física, como de origem química.

O efeito filer, o primeiro da lista seguinte, deve-se ao simples preenchimento dos grandes vazios capilares, pelas partículas mais finas das pozolanas, mesmo não havendo reação química (Raisdorfer, 2015; Baroghel-Bouny, 2004; Camões, 2002). Acresce ainda que, uma vez que as adições substituem parte do cimento, há menos quantidade de clínquer e mais espaço para a formação de produtos de hidratação (Belie *et al.*, 2015). Além disso, o melhor empacotamento das partículas reduz o efeito parede na zona de transição pasta-agregado, o que reforça esta zona frágil do betão, melhorando a microestrutura e consequentemente as suas propriedades. Por isso, o efeito filer poderá ser mais importante do que o efeito pozolânico (Sun, Wang e Lee, 2021; Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003).

- Origem física:
 - Efeito filer;
 - Efeito desfloculante;
- Origem química:
 - Reação pozolânica (efeito pozolânico);
 - Transformação do CH em CSH secundário;
 - Refinamento do tamanho dos poros;
 - Refinamento do tamanho do grão;

O efeito desfloculante deve-se ao acréscimo do número de pontos de nucleação e à diminuição do tamanho médio das partículas, originando um aumento da superfície específica em contacto com a água, uma maior quantidade de produtos hidratados, um maior consumo de cimento e de hidróxido de cálcio e, como consequência, melhores parâmetros de durabilidade e desempenho global (Sun, Wang e Lee, 2021; Belie *et al.*, 2015; Chancey, 2008; Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003).

A transformação do hidróxido de cálcio, CH , em silicatos de cálcio hidratados, CSH , refere-se à formação de compostos hidratados, semelhantes aos produzidos na hidratação do cimento, melhorando a microestrutura do betão (Lagerblad, 2005; Filho, 2002a). Os mais importantes são os silicatos de cálcio hidratados, mas também podem formar-se aluminatos de cálcio hidratados, CAH , entre outros (eq. 2.3 à 2.14).

O refinamento do tamanho dos poros ocorre pela transformação de um material com grandes vazios capilares, num produto microporoso com muitos pequenos vazios. Nas reações pozolânicas este efeito é alcançado pelo preenchimento dos grandes vazios capilares existentes na pasta de cimento hidratada, devendo-se essencialmente à produção de *CSH* secundários, de baixa densidade (Mehta e Monteiro, 2008).

O refinamento do tamanho do grão deve-se à transformação de grandes grãos de um composto, em grãos menores. Por exemplo, os grandes cristais de hidróxido de cálcio, orientados, tendem a nuclear em torno das partículas finas das pozolanas, resultando em cristais mais pequenos, numerosos e menos orientados (Mehta e Monteiro, 2008; Slamečka e Škvára, 2002), o que por sua vez acelera ainda mais as reações e aumenta o efeito filer (Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003).

Estes diversos mecanismos são muitas vezes reduzidos ao efeito filer ou outro efeito pozolânico, não apresentando qualquer subdivisão ou explicação muito concreta sobre o fenómeno. Por exemplo, Dal Ri (2002) faz referência ao efeito filer e ao efeito pozolânico, devido à produção de *CSH* secundário. Isaia, Gastaldini e Morae (2003) mencionam o efeito filer, o efeito pozolânico e sugerem o conceito do efeito físico desfloculante. Metha e Monteiro (2008) concebem de forma rigorosa os efeitos pozolânicos, mas não mencionam o efeito desfloculante. Filho (2008) descreve que a ação física possui, além do efeito filer, um efeito nucleador, mas, esse mesmo efeito é considerado como uma ação química por Mehta e Monteiro (2008). Medeiros (2018) refere o refinamento da estrutura de poros e dos produtos de hidratação do cimento, bem como o efeito microfíler. Pillai, Gettu e Santhanam (2020) expõe apenas o refinamento dos poros. Estes factos devem-se, provavelmente, à circunstância de não existirem ainda muitos estudos sobre esta matéria, mas também, porque na realidade estão relacionados uns com os outros.

2.5.5 Efeito sinérgico

As interações dos vários efeitos das adições não são lineares e deverão ser adicionadas aos efeitos da hidratação do cimento. Assim, a ação combinada poderá ser otimizada para maximizar as propriedades mais relevantes, como por exemplo: os efeitos físicos melhoram os efeitos pozolânicos (Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003); ou, o desempenho de uma mistura é superior quando se utiliza simultaneamente uma adição menos reativa com outra mais reativa (Isaia, 1997). Também, o efeito filer é mais expressivo na presença de um superplastificante, geralmente usado na produção de um betão de elevado desempenho (Camões, 2002). Além disso, o efeito filer é potenciado quando incorporado um maior volume de adições

(Berry *et al.*, 1994). Ou ainda, no mesmo contexto, os efeitos físicos tornam-se preponderantes com o incremento das resistências mecânicas, a maturidade, ou com elevados volumes de incorporação de adições (50 a 60%), como substituição do cimento (Wang, Zhang e Sun, 2004).

2.5.6 Vantagens e inconvenientes das adições minerais

Independentemente dos efeitos das adições minerais no betão, estas modificam as suas propriedades e o seu desempenho. De forma sintética, descrevem-se algumas vantagens e inconvenientes das adições minerais no desempenho do betão. Não pretende ser um catálogo detalhado, mas elencar apenas o manancial de possibilidades, sabendo que mediante as circunstâncias algumas das propriedades mencionadas podem ser vantagens ou inconvenientes.

Assim, as adições podem proporcionar: menor fissuração, quando têm baixo calor de hidratação; acelerar ou retardar a presa e a cinética das reações; aumentar ou diminuir a trabalhabilidade e a resistência inicial; desenvolver a hidratação do cimento; gerar produtos da hidratação mais densos; corrigir a granulometria; alterar a permeabilidade; reduzir o tamanho dos poros capilares, o consumo de cimento e os impactos ambientais; reduzir os custos, com a maioria das adições; aumentar a compacidade, o consumo de hidróxido de cálcio e a durabilidade em geral; ou reduzir a durabilidade face à carbonatação (Fantu *et al.*, 2021; Felix, Carrazedo e Possan, 2021; Mohamad *et al.*, 2021; Saillio *et al.*, 2021; Herath *et al.*, 2020; Kara De Maeijer *et al.*, 2020; Otieno, Ikotun e Ballim, 2020; Pillai, Gettu e Santhanam, 2020; Galina, Arce e Ávila, 2019; Stefanoni, Angst e Elsener, 2018; Moffatt, Thomas e Fahim, 2017; Jerônimo, 2015; Chancey, 2008; Filho, 2008; Mehta e Monteiro, 2008; McPolin *et al.*, 2007; Baroghel-Bouny, 2004; Wang, Zhang e Sun, 2004; Camões, 2002; Dal Ri, 2002; Cunha e Helene, 2001; Lagerblad, 2001; Sabir, Wild e Bai, 2001; CPPE, 1995).

2.6 Materiais utilizados nesta tese

Descrevem-se de forma muito sucinta as adições e ligantes usadas nesta investigação: as cinzas volantes, o metacaulino, bem como o a cal hidratada. A atuação do cimento como ligante já foi abordada no início deste capítulo, pelo que não é novamente aqui descrita.

2.6.1 Cinzas volantes

As cinzas volantes são o resultado da combustão de carvão nas centrais termoelétricas, sendo obtidas por precipitação electrostática ou mecânica, das poeiras arrastadas dos gases de combustão da queima de antracites ou de carvões betuminosos pulverizados (Alqahtani *et al.*, 2021; Li, Xu e Shi, 2021;

Monasterio-Guillot *et al.*, 2020; Singh, Kumar e Goyal, 2019; Camões, 2002). São adições do *tipo II*, caracterizadas por reações pozolânicas, geralmente lentas, resultando em compostos hidratados semelhantes aos produtos da hidratação do cimento (Herath *et al.*, 2020; Chancey, 2008; Filho, 2008; Coutinho, 2006a).

Os primeiros estudos sobre a utilização de cinzas volantes remontam a 1937, tendo vindo a generalizar-se (Camões, 1996). Pelo menos, até muito recentemente, antes da decisão do encerramento de algumas centrais de carvão na Europa por motivos ambientais, inclusive no nosso país. De facto, o uso de cinzas volantes em Portugal tinha a sua principal origem nas centrais termoelétricas do Pego e de Sines, cuja produção era escoada praticamente na sua totalidade para a indústria do cimento e do betão pronto, havendo por vezes a necessidade de assumir a importação de cinzas volantes de Espanha.

As cinzas volantes, geralmente, não desenvolvem propriedades mecânicas tão elevadas e tão aceleradas na maturidade, como o cimento, o metacaulino ou a sílica de fumo. No entanto, são globalmente mais baratas e possibilitam um manancial de vantagens relevantes, tais como: a produção de betões ecológicos, bons níveis de durabilidade, reduzida necessidade de água de amassadura e, eventualmente, boas resistências mecânicas a longo prazo (Fantu *et al.*, 2021; Herath *et al.*, 2020; Krithika e Ramesh Kumar, 2020; Dindi *et al.*, 2019; Singh, Kumar e Goyal, 2019; Moffatt, Thomas e Fahim, 2017; Hossain *et al.*, 2016; CIMPOR, 2008; Mehta, 2004; Glavind e Jepsen, 2002; Mehta, 2002).

2.6.2 Metacaulino

O metacaulino resulta da cozedura do caulino, a cerca de 750/800 °C. A sua reatividade pozolânica depende da cristalinidade de origem, da granulometria e do grau de amorfização (Sampaio, Coutinho e Sampaio, 2001). É uma adição do *tipo II*, podendo consumir muito rapidamente o hidróxido de cálcio (Sousa e Rêgo, 2020; Pera, Ambroise e Messi, 1998; Martin-Calle, 1989), favorecendo os ganhos de resistência mecânica nas idades mais jovens, podendo ser apresentado como uma vantagem ou uma complementaridade face às cinzas volantes. Foi usado pela primeira vez em 1962, como adição do cimento na barragem de Jupιά, no Brasil (Pinho, 2011).

A matéria-prima, o caulino, é uma designação que deriva da expressão chinesa “*Kao Ling*”, que significa montanha alta, e que é o nome de uma colina na China central. Foi nessa zona que teve início a exploração deste material e não é por acaso que esta região é reconhecida, desde a antiguidade, como o maior centro cerâmico da China. Posteriormente, comprovou-se que o caulino era constituído maioritariamente por um mineral, designado por “*caulinite*”.

O caulino também pode ter na sua constituição *haloísite*, bem como *quartzos*, *micas* e *feldspatos* finamente pulverizados, em percentagens minoritárias. Note-se que a *haloísite* tem praticamente a mesma composição da *caulinite* mas é mais hidratada, existindo dois tipos (7 Å e 10 Å) que pertencem a um grande grupo de filosilicatos, o grupo 1:1 (sub-grupo di-dioctaédrico), designado por *Grupo da Caulinite-Serepentina* (Carvalho, 2000; Santos, 1989; Gomes, 1988).

Os jazigos de caulino podem ser divididos em depósitos residuais (conhecidos por caulinos primários) ou em sedimentares (também conhecidos por secundários ou detriticos). Os mais importantes encontram-se na China, Espanha, França, Reino Unido, República Checa, Ucrânia, Alemanha e Grécia. Também existem jazigos em Portugal, resultantes da alteração meteórica ou hidrotermal no local dos feldspatos, estando presentes nos granitos alcalinos, pórfiros ácidos, gnaisses e pegmatitos graníticos. Os mais importantes são de origem sedimentar, sendo bastante explorados, enquanto o número de jazigos residuais atualmente explorados são em menor número (com acessos mais difíceis e caulinos com menor brancura em alguns casos). A norte, são encontrados em zonas graníticas no litoral entre Viana do Castelo (jazidas sedimentares de Alvarães, Barqueiros) e Aveiro (jazidas sedimentares de Outeiro-S.Vicente e Vagos), ou nas jazidas residuais de Campados e da Trofa (Carvalho, 2000; Velho, Gomes e Romariz, 1998).

O caulino tem também outras aplicações industriais, como por exemplo: na produção de cerâmica fina, papel *couché*, plásticos, tintas, fertilizantes, medicamentos, colas, detergentes, filtros e até na alimentação animal (Reis, 2009).

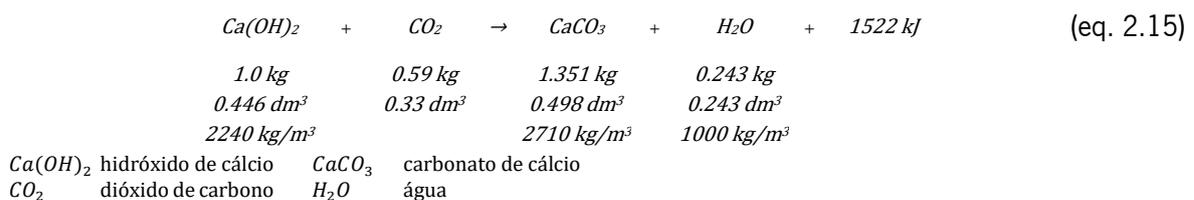
2.6.3 Cal hidratada

A cal é um dos materiais de construção mais antigos (Deng *et al.*, 2020; Kang, Kwon e Moon, 2020; Margalha, 2011), cujas primeiras utilizações conhecidas - em argamassas - remontam ao Paleolítico, na Idade do Fogo (Malinowski, 1979). Algumas das formas conhecidas da utilização de cal são referentes ao período Neolítico. Por exemplo, foram encontrados fragmentos de cal em Nevoli Çori, no Leste da Turquia, referentes a 8000 a 10000 a.C. Também, as mais antigas argamassas fabricadas unicamente com cal encontram-se em Jericó, na Palestina, datadas de 7000 a.C. Identicamente, as primeiras utilizações de cal apagada na construção estão na cidade de Çatal Huyuk, a sul da Anatólia, na Turquia, com data de 6000 a.C. E ainda, conhece-se o uso de estabilização de solos com cal, na construção da Pirâmide de Shersi no Tibete, em 5000 a.C. (Margalha, 2011; Coelho, Torgal e Saíd, 2009; Malinowski, 1979).

Até o século XIX a cal aérea seria o material mais utilizado como ligante, sendo depois substituída pela cal hidráulica e posteriormente pelo cimento. A cal hidratada tem sido usada para melhorar a trabalhabilidade de argamassas de cimento Portland, mas nas duas últimas décadas observou-se a diminuição do seu uso na construção devido à disseminação do uso de superplastificantes, sendo utilizada essencialmente para reabilitação de edifícios antigos ou estabilização de solos (O’Looney e Pavia, 2015; Ciancio, Beckett e Carraro, 2014; Gomes, Pinto e Pinto, 2013; Margalha, 2011). Pelo contrário, como material decorativo, as argamassas à base de cal são um dos materiais mais utilizados devido à sua natureza amiga do ambiente (Deng *et al.*, 2020). Também, no âmbito industrial, a cal é um dos produtos mais usados em todo o mundo, muito devido à sua disponibilidade e baixo custo (Kang, Kwon e Moon, 2020; López-Arce *et al.*, 2011; Commandré, Salvador e Nzihou, 2007). Sabendo que subsistem importantes problemas ambientais ligados à indústria do cimento (Jerônimo, 2015; Toledo *et al.*, 2007; Isaia e Gastaldini, 2004), poderá ser vantajoso o uso da cal, beneficiando das suas propriedades e reduzindo, assim, o uso do cimento no betão (Faria, 2004).

Neste trabalho pretende-se executar betões ecológicos com incorporação de cal hidratada. Esta é obtida a partir da cal viva, apresentando-se como um pó seco, muito fino, constituído essencialmente por hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio ou ambos, sendo um material muito versátil e com ampla gama de aplicações, tais como: construção, tratamento de água, retenção de água, adição asfáltica, estabilização química de solos, fertilizantes, desinfetantes, entre outras (O’Looney e Pavia, 2015; Torgal *et al.*, 2012; Coelho, Torgal e Said, 2009; Faria, 2004).

A cal hidratada pode ser usada em betões e argamassas para melhorar e potenciar as suas propriedades, tais como: o rendimento das misturas, o consumo de cimento, a resistência mecânica, a trabalhabilidade, a resistência à penetração de líquidos, a elasticidade, a retenção de água ou o acabamento superficial (O’Looney e Pavia, 2015; Torgal *et al.*, 2012; Margalha, 2011; Coelho, Torgal e Said, 2009; Tate, 2005; Faria, 2004; Abell e Nichols, 2003). Neste contexto, note-se que o aumento da resistência mecânica deve-se a três mecanismos: a carbonatação, a presença de mais reagentes, ou pelo aumento da solubilidade dos materiais siliciosos da mistura (Tate, 2005).



Além disso, verifica-se que a literatura refere uma outra vantagem que poderá ser bastante relevante. Para a descrever é necessário, primeiro, examinar a reação de carbonatação entre o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e o dióxido de carbono (CO_2), podendo constatar-se que a densidade do produto resultante, o carbonato de cálcio (CaCO_3), é 21% superior à do hidróxido de cálcio (eq. 2.15) (Gomes, Pinto e Pinto, 2013). Além disso, o seu volume aumenta 12%, o que leva a pressupor a ocorrência de uma redução dos vazios (Gomes, Pinto e Pinto, 2013; Margalha, 2011). Por estes motivos, poderá ser espectável que, o uso da cal hidratada aumente a densidade da matriz, a resistência mecânica e a durabilidade (Reis *et al.*, 2016a).

2.7 A corrosão das armaduras

Contrariamente aos metais nobres, tais como o ouro, prata e platina, os restantes encontram-se no seu estado natural associados a outros elementos. Para a sua transformação em substâncias mais puras é utilizado um processo metalúrgico em que é fornecida energia, obtendo-se um produto metálico em equilíbrio metaestável. No caso de se verificarem condições propícias à perda de energia, tal irá ocorrer através de uma reação espontânea, de retorno à composição original, denominada de corrosão (Monteiro, 2010; Polito, 2006).

A corrosão do aço das armaduras pode ser de natureza química, onde um determinado agente atua diretamente sobre o material, não sendo necessária a presença de água. Com a exceção da presença de gases extremamente agressivos, este é normalmente um processo muito lento, resultando apenas na oxidação do aço. Mas, a corrosão também pode ser de natureza eletroquímica, na presença de um meio aquoso, sendo esta a mais importante do ponto de vista da durabilidade (Monteiro, 2010; Polito, 2006; Gulikers, 2005). A corrosão é, então, geralmente um fenómeno eletroquímico que origina a degradação do aço e a consequente degradação do betão, com perdas de secção de material resistente, fendilhação, delaminação do betão, perda de aderência aço-betão e a redução acentuada da durabilidade da construção (Benítez *et al.*, 2008; Helene, 2008; Fontinha e Salta, 2007; Aguiar, 2006; Gulikers, 2005; LNEC, 2005b; Appleton, Costa e França, 2004; Baroghel-Bouny, 2004; Rincón *et al.*, 1997).

2.7.1 Processo da corrosão eletroquímica

A corrosão eletroquímica resulta da combinação de três elementos, sem os quais não é possível desenvolver-se, nomeadamente o oxigénio, a água e uma célula de corrosão eletroquímica (Santos, 2014; Polito, 2006): o oxigénio geralmente é proveniente da atmosfera; a água poderá ter origem na humidade ambiental ou em infiltrações; e a célula de corrosão é resultante das próprias

heterogeneidades do betão armado (Revert *et al.*, 2019; Santos, 2014; Monteiro, 2010; Benitez *et al.*, 2008; Helene, 2008; Gulikers, 2005; Baroghel-Bouny, 2004; Rincón *et al.*, 1997).

Se o acesso a algum destes elementos estiver impedido, não haverá corrosão (Santos, 2014; Polito, 2006), ou, se for apenas restrito, o processo de corrosão poderá ser tão lento que será desprezável. Por este motivo, uma estrutura continuamente submersa apresenta taxas de corrosão extremamente lentas, uma vez que a disponibilidade de oxigénio neste tipo de ambientes é normalmente reduzida. Da mesma forma, uma estrutura que apresente continuamente um betão absolutamente seco, sem acesso de água, terá uma resistividade tão elevada ao ponto da corrosão não ser possível, mesmo sem a existência de uma camada passivante protetora (Rincón *et al.*, 1997), uma vez que não existe eletrólito. É importante salientar ainda, que mesmo com estes três elementos poderá não ocorrer o processo de corrosão, uma vez que a existência de uma célula de corrosão eletroquímica no betão armado só é possível após a despassivação das armaduras (Helene, 2008).

Uma vez que o volume dos produtos da corrosão pode alcançar entre 2.5 a 7 vezes o do metal original, o consequente resultado é a fendilhação do betão, o surgimento de mais fissuras, levando a uma indesejável exposição das armaduras (Lee *et al.*, 2012; Mehta e Monteiro, 2008; Tuutti, 1982). O desenvolvimento destas reações depende da disponibilidade de oxigénio, da humidade e da temperatura (Monteiro, 2010; Tuutti, 1982).

2.7.2 Proteção natural do betão armado face à corrosão das armaduras

O betão confere pelo menos três níveis de proteção às armaduras de aço. Por um lado, é uma barreira física que impede o ingresso de agentes externos. Também, é uma proteção química devido à sua alta alcalinidade, garantindo um pH elevado do betão junto das armaduras (Jerônimo, 2015; Figueiredo e Meira, 2013; Villain, Thiery e Platret, 2007; Gulikers, 2005; Baroghel-Bouny, 2004; Parrott, 1990; Tuutti, 1982). Além disto, o recobrimento das armaduras funciona como um equalizador das condições ambientais envolventes, amortecendo-as, conferindo desta forma uma proteção adicional (Tuutti, 1982).

A alcalinidade é fornecida, principalmente, pelo hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento e, numa maturidade mais avançada, pelo hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, provenientes dos álcalis do cimento (Polito, 2006). Na presença destes compostos alcalinos do betão, a solução aquosa existente nos poros funciona como um eletrólito, formando uma película envolvente das armaduras, protetora, compacta, de elevada aderência, impenetrável e invisível, denominada de *camada passivante*. Esta é constituída por óxidos ou hidróxidos de ferro, com espessura compreendida entre 10^{-3} e 10^{-1} μm

(Baroghel-Bouny, 2004), promovendo uma proteção física e química das armaduras (Monteiro, 2010; Polito, 2006; Gulikers, 2005; Parrott, 1990; Tuutti, 1982).

Com a proteção desta camada passivante, a velocidade de corrosão é extremamente reduzida, cerca de $1 \mu\text{m}/\text{ano}$, considerando-se que o aço fica protegido desde que seja de boa qualidade e que não haja alterações das suas características físico-químicas (Benítez *et al.*, 2008; Broomfield, 1997; Tuutti, 1982). Além disso, quando a camada passivante está ativa, a presença de oxigénio e de humidade servem para engrossar e fortalecer essa mesma camada, mas, pelo contrário, quando a camada passivante é destruída o oxigénio e a água potenciam o ataque (McPolin *et al.*, 2007; Rincón *et al.*, 1997).

2.7.3 Desencadeamento da corrosão

Tuutti (1982) propôs um modelo do processo de corrosão das armaduras do betão armado, que apesar de bastante grosseiro é muito útil na explicação do fenómeno, indicando dois períodos: iniciação e propagação (Figura 2.1). Durante o período de iniciação, geralmente o mais longo, o betão permanece não fissurado, considerando-se a penetração dos agentes agressores como se tratasse de um processo de difusão e convecção. Contrariamente ao que seria de supor, neste período já existe corrosão, mas a sua velocidade é muito reduzida, pelo que é desprezável. A duração do período de iniciação é principalmente determinada pela rapidez com que o betão de recobrimento é alterado, quer seja como resultado da queda do pH devido ao consumo dos seus compostos alcalinos, como a neutralização do betão por carbonatação (CO_2), ou pela elevada concentração de substâncias agressivas, acima de um determinado valor crítico, tal como os cloretos (Cl^-). Segue-se o período de propagação, governado principalmente pela temperatura em torno das áreas de corrosão, T , e a humidade relativa do sistema poroso, HR , sendo caracterizado por uma velocidade de corrosão elevada, a presença de ferrugem e, conseqüentemente, provocando a fissuração do betão de recobrimento.



Figura 2.1 - Modelo de corrosão das armaduras de Tuutti (1982)

A corrosão pode ser desencadeada por diversos fatores, tais como: a contaminação do aço por óxidos resultantes da corrosão atmosférica, elevados esforços de tração do aço em ambientes agressivos, as correntes parasitas, o contacto galvânico entre metais de natureza diferente, as bolsas de ar no interior

do betão em contacto com as armaduras, o contacto do betão com agentes muito básicos, a fissuração do betão, entre outros (Benítez *et al.*, 2008; Figueiredo *et al.*, 2008; Helene, 2008; Medeiros e Grochoski, 2007; Aguiar, 2006; Polito, 2006; Gulikers, 2005; Rincón *et al.*, 1997). Mas os dois mais frequentes, e também por isso mesmo os mais importantes, devem-se à destruição da camada passivante por ataque por carbonatação ou por cloretos (Revert *et al.*, 2018; Jerônimo, 2015; Lee *et al.*, 2012; Polito, 2006; Baroghel-Bouny, 2004; Rincón *et al.*, 1997; Tuutti, 1982).

O ataque por cloretos ocorre quando uma concentração crítica do ião cloreto entra em contacto com o betão armado, perdendo assim a sua camada passivante protetora. Este ataque origina corrosão localizada sob a forma de picadas, sendo um processo autocatalítico, desenvolvendo-se com o decorrer do processo (Figueiredo e Meira, 2013; Polito, 2006; Gulikers, 2005; Baroghel-Bouny, 2004). A concentração crítica necessária para produzir tal efeito depende, por exemplo, de várias características do betão, tais como a humidade, o pH, o teor de aluminato tricálcico, assim como do estado de tensão do aço, mas em condições normais é corrente convencionar-se como cerca de 0.4% de cloretos livres, em massa de cimento (Benítez *et al.*, 2008; Moreno *et al.*, 2004; Alonso *et al.*, 2000).

O ataque por carbonatação inicia-se pela difusão de um gás agressivo, geralmente o dióxido de carbono, que se difunde sob a forma gasosa na solução intersticial do sistema poroso, neutralizando os compostos alcalinos da pasta de cimento, resultando na queda do pH. O betão protegido poderá ter um pH entre os 12 a 14 (Stefanoni, Angst e Elsener, 2018; Rodrigues e Guimarães, 2008; Rodrigues, 1998; Parrott, 1990; Tuutti, 1982), mas quando desce para níveis entre os 10.6 a 11.3, a camada passivante é destruída (Czarnecki e Woyciechowski, 2015), com a consequente corrosão das armaduras de forma generalizada (Figueiredo e Meira, 2013; Hussain e Ishida, 2009; Figueiredo *et al.*, 2008; Villain, Thierry e Platret, 2007; Gulikers, 2005; Baroghel-Bouny, 2004; RILEM, 1988).

É assumido na bibliografia que o ataque por carbonatação origina a formação de microcélulas de corrosão na fração despassivada das armaduras. No entanto, algumas zonas das armaduras permanecerão passivas, quer devido à variação espacial da frente carbonatada, quer devido à disposição da armadura. Este facto leva por sua vez à formação de macrocélulas de corrosão (Revert *et al.*, 2019; Gulikers, 2005). No caso de betões produzidos com apenas cimento, a contribuição dessas macrocélulas é significativa no caso da carbonatação. Mas no caso de betões com adição de cinzas volantes, a pouca informação existente sugere que a contribuição é ainda superior (Revert *et al.*, 2019).

2.7.4 Limite aceitável para a corrosão

Não são necessárias grandes perdas de aço para o aparecimento de fissuras, pois dependendo das características do betão e das armaduras poderão ser suficientes perdas entre 1 a 10% (LNEC, 2005b; Appleton, Costa e França, 2004). Por este motivo não é fácil estabelecer um limite aceitável de corrosão, mas uma das formas de contornar a questão é convencionar-se que o limite aceitável depende da redução da secção de uma armadura de 20 mm de diâmetro, num dado período de tempo (Rincón *et al.*, 1997). Este critério terá ainda de ser avaliado em função do tipo de corrosão em causa, pois caso esta seja localizada a severidade e o risco são muito mais elevados do que uma corrosão generalizada, sugerindo-se por isso, que nos casos de maior risco não deva ser considerado o período de propagação para o cálculo da vida útil. Neste sentido, de acordo com Rincón, *et al.* (1997) a velocidade de corrosão localizada deverá ser 10 vezes superior à generalizada; ou segundo a especificação LNEC E465:2005 (2005b) de apenas 5 vezes superior. Por outras palavras, a corrosão por carbonatação (generalizada) representa menos riscos do que a corrosão por cloretos (localizada).

Os critérios de limite por corrosão podem ser definidos através da intensidade da corrente de corrosão ($i_{corr.}$), balizando-se entre os 0.1 a 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o limite de passividade e, no polo oposto, 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, referente geralmente a um estado de vida útil terminal (Quadro 2.1) (Gulikers, 2005; LNEC, 2005b; Rincón *et al.*, 1997).

Quadro 2.1 - Critérios de limite de corrosão (LNEC, 2005b; Rincón *et al.*, 1997)

$i_{corr.}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Redução de secção de varão Ø20 mm	Nível de corrosão
< 0.1	< 2% em 100 anos	Desprezável
0.1 – 0.5	5% em 50 anos	Baixo
0.5 – 1.0	5% em 25 anos	Moderado
> 1	10% em 50 anos	Elevado

2.7.5 Velocidade da corrosão

Normalmente, quando na bibliografia se refere à velocidade de corrosão, está a considerar-se o período de propagação. Mas, tal como já foi descrito anteriormente, na realidade também existe corrosão no período de iniciação, com velocidade muito reduzida, podendo considerar-se desprezável. No período de propagação a velocidade é já mais acelerada, mas não é constante: pode aumentar localmente devido à migração de iões, ou diminuir localmente devido à formação de uma barreira produzida pelos produtos da corrosão (Gulikers, 2005; Tuutti, 1982).

A velocidade de corrosão pode ser classificada em instantânea ou média: a velocidade instantânea é utilizada, por exemplo, para avaliar um inibidor de corrosão; a velocidade média é utilizada para estimar a vida útil (Polito, 2006), podendo ser obtida pela redução do raio da secção de armadura num determinado período de tempo (eq. 2.16). Também é interessante o conceito de taxa de corrosão, x/t , com a vantagem de fornecer o resultado numa unidade mais simples de utilizar (eq. 2.17) (LNEC, 2005b).

$$x = (\alpha/2) \cdot 0.0115 \cdot I_{corr} \cdot t_p \quad (\text{eq. 2.16})$$

$$x/t_p = (\alpha/2) \cdot 11.5 \cdot I_{corr} \quad (\text{eq. 2.17})$$

x	redução do raio da secção de armadura (mm)	a	parâmetro que considera a influência do tipo de corrosão (-)
I_{corr}	intensidade da corrente da corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\alpha=2$	uniforme
t_p	tempo de propagação (anos)	$\alpha \leq 2$	por picadas

Segundo Rincón, *et al.* (1997) a gama de velocidade de corrosão média poderá situar-se entre: 1 $\mu\text{m}/\text{ano}$ no caso de um betão protegido pela camada passivante, até 1000 $\mu\text{m}/\text{ano}$ no caso de betão contaminado com cloretos. Esta velocidade também depende do tipo de ataque, pois por exemplo, a velocidade é menor no caso de corrosão por carbonatação, 0.1 a 10 $\mu\text{m}/\text{ano}$, face a um ataque proveniente da ação dos cloretos, 1 e os 500 $\mu\text{m}/\text{ano}$ (LNEC, 2005b; Appleton, Travassos e Appleton, 2000). No Quadro 2.2 expõe-se um resumo da velocidade de corrosão em diversas condições.

Quadro 2.2 - Velocidades de corrosão das armaduras do betão

Taxa de corrosão	Condições	Referências
50-100 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Aço exposto ao ar, valor médio	(Tuutti, 1982)
1 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Betão protegido	(Tuutti, 1982)
< 1 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Betão protegido pela camada passivante	(Rincón <i>et al.</i> , 1997)
20-200 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Corrosão, valor médio grosseiro	(Tuutti, 1982)
50 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Betão carbonatado	(Tuutti, 1982)
0.1-10 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Corrosão iniciada por carbonatação	(LNEC, 2005b; Appleton, Costa e França, 2004)
100 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Corrosão iniciada por cloretos (média concentração)	(Tuutti, 1982)
> 1000 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Corrosão iniciada por cloretos (alta concentração) ou combinação de CO_2 com Cl^-	(Tuutti, 1982)
> 1000 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Betão contaminado por cloretos	(Rincón <i>et al.</i> , 1997)
1-500 $\mu\text{m}/\text{ano}$	Corrosão iniciada por cloretos	(LNEC, 2005b; Appleton, Costa e França, 2004)

2.7.6 Consequências da corrosão

Quando se proporciona o fenómeno de corrosão são desencadeados quatro mecanismos (Gulikers, 2005; Appleton, Costa e França, 2004; Rincón *et al.*, 1997):

- Diminuição da secção do aço;
- Pressão no betão exercida pela expansão do aço;
- Redução ou perda da aderência aço-betão;
- Redução da ductilidade;

A diminuição da secção do aço deve-se à sua conversão em óxidos, podendo esta ser parcial ou total. A pressão do betão exercida pela expansão do aço resulta dos produtos da corrosão, óxidos e hidróxidos de ferro, em que o seu volume poderá ser entre 2.5 a 7 vezes o do metal original (Lee *et al.*, 2012). A redução ou perda da aderência aço-betão decorre da conjugação das duas ações anteriores. Finalmente, a redução da ductilidade foi observada experimentalmente por Appleton, Costa e França (2004). Todos estes mecanismos infligem tensões de tração no betão que ultrapassam a sua capacidade resistente, podendo assim resultar em fissuração, escamação e delaminação (Aguiar, 2006; LNEC, 2005b; Appleton, Costa e França, 2004; Tuutti, 1982).

Por estes motivos, embora a fissuração seja a forma mais visível, as consequências são bastante mais sérias. Primeiro, porque a fissuração traduz-se no surgimento de várias patologias, tais como: a redução da durabilidade, a perda de estanquidade, as eflorescências, as manchas de humidade, o desenvolvimento de bolor, a deterioração de revestimentos internos e até a desvalorização estética (Dal Molin, 1988). Segundo, a ausência de recobrimento das armaduras e a perda da camada passivante é uma porta aberta a outras ações e patologias associadas, aumentando gradualmente a severidade dos ataques, resultando no agravamento dos danos.

Este é um processo progressivo e interativo, seguindo uma razão exponencial conforme a *lei de Sitter*, tendo como consequências maiores custos de exploração, de reabilitação ou na segurança estrutural (Lee *et al.*, 2012; Benítez *et al.*, 2008; Helene, 2008; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007). Por outro lado, a perda de aderência das armaduras e a diminuição da secção resistente do aço pode comprometer o desempenho mecânico da peça com dano, ou de toda a estrutura. De acordo com Appleton, Costa e França (2004) a perda de aderência aço-betão é a consequência estruturalmente mais grave, pois a cota parte da perda de resistência por falta de aderência pode ir dos 50 aos 100%, enquanto a perda de secção de armaduras de aço pode variar entre 10 a 20%.

2.8 A carbonatação de betões com adições pozolânicas

Após a breve descrição de como o ataque por carbonatação destrói a camada passivante das armaduras, levando à sua corrosão, é extremamente relevante investigar de que modo as adições pozolânicas podem

potenciar o processo. Tal deve-se ao facto de nas reações pozolânicas o hidróxido de cálcio ser um dos reagentes e, há medida que este é consumido, origina *per sí* a queda da alcalinidade do betão (Herath *et al.*, 2020; Baroghel-Bouny, 2004), mesmo sem a presença de qualquer ataque exterior. Ou seja, verifica-se a neutralização do pH na solução intersticial do sistema poroso, reduzindo a sua resistência à carbonatação (Pillai, Gettu e Santhanam, 2020; Stefanoni, Angst e Elsener, 2018; Hoppe, 2008).

As adições podem consumir todo o hidróxido de cálcio em menos de 90 dias (Filho, 2008), ou mesmo, em menos de 28 dias (Anjos *et al.*, 2012). Por outro lado, havendo menor quantidade de hidróxido de cálcio também será menor a quantidade de dióxido de carbono para o consumir na totalidade (Younsi, 2011). Acresce ainda, que para a produção de betões com adições minerais são necessários alguns cuidados especiais, uma vez que tanto as resistências mecânicas como os parâmetros de durabilidade podem ser governados pelo tipo e cuidado da cura, nas idades jovens (Pillai, Gettu e Santhanam, 2020; Sasatani, Torii e Kawamura, 1995).

De acordo com Filho (2008) esta suscetibilidade à carbonatação é a principal desvantagem da utilização de pozolanas, sendo um problema acrescido com elevados volumes de adições. Também outros investigadores têm corroborado estas dificuldades, descrevendo-se alguns desses exemplos.

Felix, Carrazedo e Possan (2021) levaram a cabo simulações com modelos de redes neurais artificiais, com base em 272 publicações sobre investigações de carbonatação acelerada de betões, fabricados com apenas cimento ou com cinzas volantes como substituição parcial do cimento. Os autores concluíram que a profundidade de carbonatação tinha uma correlação inversa à quantidade de cimento, independentemente do conteúdo de cinzas volantes.

Saillio *et al.* (2021) investigaram pormenorizadamente a caracterização química de pastas submetidas a carbonatação acelerada, produzidas com diversos tipos de cimentos, com ou sem incorporação de cinzas volantes (20 a 40%), com ou sem metacaulino (25%). Os autores observaram após carbonatação que a fase mais presente, em massa, era o carbonato de cálcio, podendo chegar aos 60% e provavelmente não seria todo cristalino. Por outro lado, a presença de todas as outras fases foi mais reduzida. Concluíram, ainda, que o polimorfismo do cristal de carbonato de cálcio dependia das condições de carbonatação, do condicionamento, da duração da exposição, mas também da fase cimentícia a partir da qual foi formado: a calcite poderia ser formada a partir da portlandite; a vaterite a partir dos silicatos de cálcio hidratados.

Otieno, Ikotun e Ballim (2020) avaliaram a carbonatação de provetes de betão expostos a ambientes naturais, urbanos e interiores, produzidos com incorporação de adições como substituição de cimento: escórias granuladas de alto-forno (50%), sílica de fumo (10%) ou uma mistura destas duas últimas (30+10%). Os autores concluíram que pese embora a utilização de adições tenha resultado na densificação da estrutura porosa, a velocidade de carbonatação foi notoriamente mais elevada.

Li *et al.* (2020) executaram estudos de carbonatação em pastas e observaram que a substituição de 20, 30 e 40% de cinzas volantes pela massa de cimento, diminuiu a quantidade de hidróxido de cálcio e dos produtos hidratados, aos 28 dias de idade. Também concluíram que quanto mais elevada a substituição do cimento menor seria o hidróxido de cálcio resultante.

Herath *et al.* (2020) obtiveram conclusões semelhantes ao executar uma extensa revisão da literatura mais atualizada sobre misturas com elevado volume de cinzas volantes ($\geq 50\%$), em betões, argamassas e pastas. Observaram que a incorporação de mais de 50% de cinzas volantes foi responsável pela ausência de hidróxido de cálcio para as reações pozolânicas, pelo aumento da carbonatação e a redução das resistências mecânicas iniciais.

Kara De Maeijer *et al.* (2020) estudaram betões com incorporação de cinzas volantes ultrafinas, na substituição parcial em massa do cimento (15 e 25%), submetidos a carbonatação natural e acelerada. Os autores observaram que o uso deste tipo de adições incrementava substancialmente a profundidade de carbonatação, sendo mais evidente no caso da substituição de 25%.

Anjos *et al.* (2020) avaliaram as propriedades de betões autocompactáveis com elevado volume de adições (60 a 70%), com cinzas volantes, metacaulino e cal hidratada, em misturas binárias, ternárias e quaternárias. Os autores concluíram ser possível produzir betão estrutural com apenas 120 a 200 kg/m³ de cimento, com cinzas volantes e metacaulino. Também observaram que os betões produzidos com cimento, cinzas volantes e cal hidratada eram mecanicamente superiores aos produzidos com cimento e cinzas volantes.

Deng *et al.* (2020) avaliaram as propriedades de rebocos decorativos, produzidos com cimento branco parcialmente substituído por cal hidratada. Os autores observaram que o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento foi rapidamente carbonatado *in situ* porque a estrutura de cimento com cal hidratada era menos coesa e mais porosa, pelo menos numa fase inicial. Além disso, concluíram que a incorporação de cal hidratada gerou mais carbonatação, reduziu a quantidade de silicatos de cálcio hidratados e os produtos da carbonatação refinaram o sistema poroso.

Adesina e Olutoge (2019) estudaram as propriedades de betões com substituição do cimento (0 a 25%) por cinzas de casca de arroz, com e sem cal hidratada, em misturas binárias e ternárias. Os autores observaram lixiviação nos betões com incorporação de cal hidratada.

Carević, Ignjatović e Dragaš (2019) investigaram a carbonatação de betões com elevado volume de cinzas volantes (50%) e com agregados reciclados, concluindo que tanto as cinzas volantes como os agregados reciclados resultaram em betões muito mais carbonatados.

Wang (2019) estudou a carbonatação de misturas com elevado volume de cinzas volantes, com recursos a modelos de algoritmos genéticos, concluindo também que incorporação de cinzas volantes gerava materiais mais carbonatados e com menor capacidade mecânica.

Ergenç e Fort (2018) investigaram a carbonatação de argamassas com cal, muito semelhantes a argamassas Romanas da estação arqueológica de Complutum (Alcalá de Henares, Espanha). Para tal, os provetes foram submetidos a uma concentração de dióxido de carbono de 703 ± 116 ppm, durante 6 meses. Os investigadores concluíram que nas idades iniciais a carbonatação melhorou as propriedades das argamassas. Mas, nas idades posteriores, surgiram fissuras nas argamassas com o consequente agravamento das suas propriedades.

Stefanoni, Angst e Elsener (2018) executaram uma extensa revisão crítica da bibliografia de centenas de publicações, acerca da taxa de corrosão em betão carbonatado, concluindo que quanto maior a incorporação de adições como substituição do cimento, tanto maior era a taxa de corrosão.

Anjos, *et al.* (2012) estudaram pastas com elevado volume de cinzas volantes (50 a 70%), como substituição do cimento Portland, em misturas binárias ou combinadas com metacaulino (20%). Também incluíram o uso de cal hidratada (3 e 5%) para tentar repor a reserva alcalina e, observaram que o teor de hidróxido de cálcio remanescente decresceu com o teor de adições. Concluíram, ainda, que a introdução de elevados teores de hidróxido de cálcio fragilizava o betão, uma vez que a portlandite era suscetível ao ataque de agentes deletérios.

Nos seus estudos sobre betões, Younsi (2011) verificou após carbonatação acelerada, que a profundidade de carbonatação aumentou com a incorporação de cinzas volantes (30% a 50%) ou de escórias granuladas de alto-forno (30% a 75%), em substituição do cimento.

Siddique (2011) estudou betões autocompactáveis, com adições de cinzas volantes siliciosas (15 a 35%), submetidos à carbonatação natural, concluindo que tanto as resistências mecânicas como a profundidade de carbonatação eram agravados com a incorporação de adições.

Hoppe (2008) estudou betões com incorporação de cinzas de casca de arroz (15 e 25%) como substituição do cimento, moídas e em estado natural, concluindo que após ensaio acelerado a profundidade de carbonatação aumentou com a incorporação de adições. Concluiu, também, que as cinzas moídas obtiveram melhor desempenho à carbonatação face às naturais, uma vez que apresentavam maior quantidade de hidróxido de cálcio remanescente, nas razões A/L mais reduzidas. O autor ainda identificou uma boa correlação entre a carbonatação e o teor de hidróxido de cálcio remanescente.

Casore (2008) estudou betões com misturas ternárias, substituindo 90% do cimento, com 20% de cinzas volantes e 70% de escória granulada de alto-forno. Avaliou, também, a incorporação de cal hidratada (20%) como substituição do agregado fino, confirmando que a incorporação de adições originou uma maior profundidade de carbonatação. No entanto, também concluiu que o uso de cal hidratada foi eficiente na reposição da reserva alcalina, melhorando a resistência à carbonatação.

Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) investigaram argamassas e betões com adições de cinzas calcárias e siliciosas, incorporadas como substituição do cimento (até 60%). Após exposição a diversos ambientes, em ensaios naturais e acelerados, concluíram que a profundidade de carbonatação foi crescente com o teor das adições. Além disso, observaram que com incorporações acima dos 50%, o aumento na profundidade de carbonatação chegava a ser 2 a 3 vezes superior ao das amassaduras sem adições, sendo apenas registada uma exceção no caso de 10% de substituição, observando-se uma ligeira melhoria. Segundo os autores, os melhores resultados poderiam dever-se à primazia da maior compacidade fornecida pelas cinzas volantes, sobre a diminuição da alcalinidade.

Sulapha (2003) citado por Hoppe (2008) concluiu que as consequências da perda de alcalinidade eram dominantes sobre o efeito de refinamento dos poros. Por esse motivo, o betão não conseguia manter a resistência à carbonatação.

Papadakis (1999a) executou estudos em argamassas, onde substituiu até 30% do cimento por cinzas siliciosas, observando um decréscimo do hidróxido de cálcio remanescente com a incorporação de adições, após 14 dias de idade. Demonstrou, ainda, que a partir de uma certa maturidade o hidróxido

de cálcio foi consumido pelas cinzas. Um ano mais tarde repetiu a investigação com cinzas calcárias, com os mesmos resultados (Papadakis, 2000a).

Papadakis (2000b) e Siddique (2003) concretizaram estudos analíticos e práticos, sobre a forma de incorporar adições minerais no betão. Concluíram que para melhorar a resistência à carbonatação as adições deveriam ser incorporadas como substituição do agregado fino e não como substituição do cimento. Este método não permitia, no entanto, a redução do consumo do cimento.

Sasatani, Torii e Kawamura (1995) executaram estudos em betões com misturas binárias, em idades prolongadas de 5 anos, preconizando diferentes tipos de adições como substituição do cimento: 30% de cinzas volantes, 10% de sílica de fumo ou 50% de escórias granuladas de alto-forno. Os resultados obtidos permitiram concluir que a sua utilização aumentava a profundidade de carbonatação.

Carbonatação do betão

3.1 Introdução

Este capítulo dedica-se inteiramente à compreensão do fenómeno de carbonatação no betão armado, nas suas diversas vertentes. Numa primeira parte explora-se o fenómeno da carbonatação, como se processa, como pode resultar na corrosão das armaduras, descrevem-se os processos físico-químicos mais prováveis e os produtos da carbonatação. Detalham-se, também, os parâmetros mais importantes no controlo da cinética da carbonatação e as suas consequências nas propriedades do betão.

Numa segunda parte analisam-se as metodologias mais comuns na avaliação experimental e numérica da carbonatação, finalizando com um estudo sobre a mitigação da carbonatação, nomeadamente na intervenção da composição inicial do betão.

3.2 A carbonatação do betão

A carbonatação poderá não ser considerada *per se* como um processo de degradação, uma vez que é um fenómeno natural (CEN, 2015), no qual a pasta de cimento irá transformar-se - mais cedo ou mais tarde - nos seus componentes iniciais (Lagerblad, 2005). É, no entanto, considerado um caso de ataque químico, cujos agentes agressivos são os gases constituintes da atmosfera, nomeadamente o dióxido de carbono (CO₂), o dióxido de enxofre (SO₂) e o gás sulfídrico (H₂S) (Casore, 2008; Hoppe, 2008; Polito, 2006). Estes normalmente difundem-se sob a forma gasosa na solução intersticial do sistema poroso, pelas fissuras do betão ou na interface pasta-agregado, neutralizando os compostos alcalinos da pasta de cimento, o que pode originar uma redução acentuada do pH, destruindo-se assim a proteção passiva de forma generalizada (Figueiredo e Meira, 2013; Figueiredo *et al.*, 2008; Villain, Thiery e Platret, 2007; Baroghel-Bouny, 2004b; RILEM, 1988). Se a carbonatação atinge a zona de armaduras e se verificar a existência de humidade adequada é provável que ocorra a corrosão (Parrott, 1990). Por isso, geralmente, a carbonatação não é em primeira instância nociva para o betão, podendo até ser benéfica. Mas, é um

ataque que pode corroer as suas armaduras, traduzindo-se conseqüentemente na posterior degradação do betão (McPolin *et al.*, 2007; Baroghel-Bouny, 2004b).

Este ataque pode apresentar-se com outras variantes, como por exemplo, dever-se à lixiviação dos elementos alcalinos que carbonatam em contacto com os agentes exteriores (Helene, 2008), ou pelo contacto de água contendo dióxido de carbono (Polito, 2006), podendo ter outros agentes agressivos associados (Malheiro, 2018). Mas, como o principal agente é o dióxido de carbono, o fenómeno ficou conhecido como carbonatação.

A carbonatação é uma das patologias mais frequentes e graves que ocorrem nas estruturas de betão (Rodrigues *et al.*, 2021; Otieno, Ikotun e Ballim, 2019; Lee *et al.*, 2012; Torgal *et al.*, 2012; Gonen e Yazicioglu, 2007; Polito, 2006; Thiery, 2005; Baroghel-Bouny, 2004b; Basheer, Chidiact e Long, 1996; Tuutti, 1982), representando o principal mecanismo de neutralização do sistema poroso do betão exposto ao ar (Tuutti, 1982). Conseqüentemente é o dano dominante em zonas urbanas, industriais ou locais com elevadas concentrações de dióxido de carbono (Papadakis, 2000b). Contrariamente a outras classes de exposição, a carbonatação é um processo comum a todos os edificios ou construções de betão, pois estão quase sempre sob a sua ação (Younsi, 2011; LNEC, 2005a).

Em determinadas circunstâncias, o processo de carbonatação também poderá ser responsável pela melhoria de algumas propriedades dos betões ou do ambiente onde estão inseridos, tais como por exemplo: o aumento da resistência mecânica (Baroghel-Bouny, 2004b) e da densidade (Lee *et al.*, 2012; Villain, Thiery e Platret, 2007), a redução da porosidade (Younsi, 2011) ou a captura de CO₂ ambiental (Lagerblad, 2005). No entanto, atualmente, o balanço entre os efeitos negativos e positivos resulta geralmente na diminuição da vida útil das estruturas de betão armado (Wang *et al.*, 2013).

3.3 Processo químico da carbonatação

Na bibliografia, é muitas vezes referido que o dióxido de carbono (CO₂) reage diretamente com os componentes do betão, principalmente o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), resultando na formação de carbonato de cálcio (CaCO₃) e na libertação de água (H₂O) (eq. 3.1) (CEMBUREU, 2020; Shu *et al.*, 2013; He e Jia, 2011; Casore, 2008; Hoppe, 2008; Polito, 2006; Tam, Gao e Tam, 2005; Teir, Eloneva e Zevenhoven, 2005; Lo e Lee, 2002; Houst, Roelfstra e Wittmann, 1983). Tal pode ser considerada uma visão simplista, podendo apenas ser admitida como uma descrição grosseira do fenómeno, uma vez que ignora a carbonatação de outros compostos do betão e mascara algumas etapas intermédias muito relevantes. (Figueiredo e Meira, 2013; Younsi, 2011; Hyvert, 2009; Lagerblad, 2005; Thiery, 2005).



$Ca(OH)_2$ hidróxido de cálcio CO_2 dióxido de carbono
 $CaCO_3$ carbonato de cálcio H_2O água

De facto, em teoria, o processo de carbonatação é bastante simples, mas a realidade demonstra tratar-se de um fenómeno muito complexo (Raisdorfer, 2015; Lagerblad, 2005). Primeiro, porque o dióxido de carbono tem de entrar na textura do betão, num processo de difusão. Depois, uma vez que não sendo possível ao dióxido de carbono reagir diretamente com os hidratos da pasta de cimento (Lagerblad, 2005), é necessário que este se combine com a água, formando ácido carbónico e outros carbonatos. Finalmente, são estes carbonatos que reagirão com os iões cálcio, carbonatando o betão (Lagerblad, 2005). Assim, o processo de carbonatação desenvolve-se em três etapas (Hyvert, 2009):

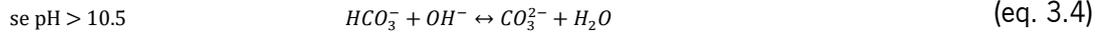
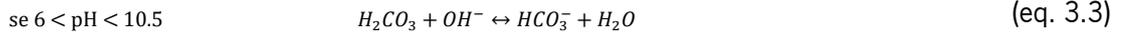
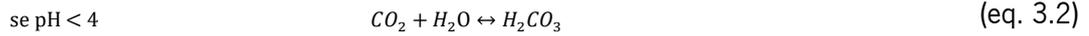
1. Difusão do dióxido de carbono;
2. Reação do dióxido de carbono com a água;
3. Reação dos carbonatos com os compostos hidratados do betão;

Mesmo perante a inevitabilidade de todas estas etapas, Thiery (2005) demonstra que a concentração de dióxido de carbono em fase gasosa, para a equação da carbonatação (eq. 3.1) em equilíbrio a 20 °C, é de apenas $3.0E^{-15}$ mol.L⁻¹, o que é largamente inferior às concentrações mínimas observadas na atmosfera. Por esse motivo, o contacto entre o ambiente e o hidróxido de cálcio do betão leva inevitavelmente à sua carbonatação.

3.3.1 Difusão do dióxido de carbono e reação com a água

Primeiro, é necessário que o dióxido de carbono se difunda na água. Este mecanismo de transporte ocorre devido a um gradiente de concentração, permitindo que o dióxido de carbono seja difundido na solução intersticial do sistema poroso, dissolvendo-se (Figueiredo e Meira, 2013; Lagerblad, 2005; Houst e Wittmann, 2002).

Depois, o dióxido de carbono reage com a água, transformando-se em ácido carbónico (H_2CO_3) (eq. 3.2), que é um composto extremamente instável, comportando-se como um diácido (Hyvert, 2009). Posteriormente, formam-se dois tipos de carbonatos, dependendo do nível de pH da solução: iões carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) (eq. 3.3 e 3.4) (Younsi, 2011; Hyvert, 2009; Lagerblad, 2005). O resumo deste processo é descrito por Younsi (2011) da seguinte forma:



CO_2 dióxido de carbono H_2CO_3 ácido carbónico CO_3^{2-} ião carbonato
 H_2O água OH^- ião hidróxido HCO_3^- ião bicarbonato

Admitindo as frações molares a 20 °C e em equilíbrio (Figura 3.1), constata-se que a acidez dos iões carbonato e bicarbonato apresentam áreas de predominância disjuntas: para um pH maior do que 10.3, predomina o ião carbonato (CO_3^{2-}); para um pH entre 6.2 a 10.3, predomina o ião bicarbonato (HCO_3^-). Tal significa que durante a carbonatação, o pH da solução intersticial passa de um valor muito básico, próximo dos 13, para um valor inferior a 9, o que demonstra a importância da existência destes domínios disjuntos (Thiery, 2005). Repare-se que estes limites de pH são muito semelhantes aos propostos por Younsi (2011) (eq. 3.2 a 3.4).

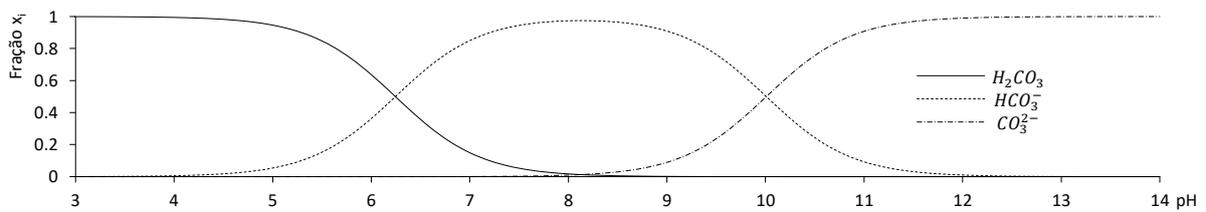


Figura 3.1 - Frações molares do H_2CO_3 , HCO_3^- e do CO_3^{2-} , a 20 °C em equilíbrio (Thiery, 2005)

Note-se ainda, que o coeficiente de difusão do dióxido de carbono no ar é cerca de 10^4 vezes superior do que na água (Quadro 3.1) (Thiery, 2005; Cunha e Helene, 2001; Bellmunt *et al.*, 2000; Chaussadent, 1999). Assim, após esta fase líquida da carbonatação, a evolução do agente agressor para o interior do betão é muito mais lenta. Por estes motivos, muitos autores consideram a difusão como um dos elementos mais importantes, se não o mais importante no processo de carbonatação (Lagerblad, 2005; Liang, Qu e Liang, 2002). Como é demonstrado mais adiante, a velocidade de carbonatação é muitas vezes controlada pela maior ou menor facilidade de difusão.

Quadro 3.1 - Características do CO_2 na fase gasosa e na fase líquida (Chaussadent, 1999)

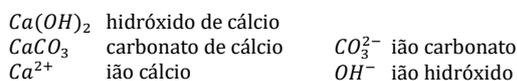
Diâmetro da molécula CO_2 no estado gasoso	[nm]	0.426		
Caminho livre médio moléc. CO_2 no estado gasoso a 0 °C	[nm]	63	Coef. difusão H_2CO_3 a 20 °C	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$ 7.2×10^{-10}
Viscosidade dinâmica CO_2 no estado gasoso a 20 °C	[Pa.s]	1.48	Coef. difusão HCO_3^- a 20 °C	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$ 11.8×10^{-10}
Coef. difusão CO_2 no estado gasoso a 20 °C	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$	1.6×10^{-5}	Coef. difusão CO_3^{2-} a 20 °C	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$ 9.6×10^{-10}

3.3.2 Carbonatação do hidróxido de cálcio pelo CO₂

O hidróxido de cálcio, ou *portlandite* se cristalizado, é o composto hidratado mais solúvel de uma pasta de cimento endurecido (Benítez *et al.*, 2008; Baroghel-Bouny, 2004b; Houst e Wittmann, 2002; Lagerblad, 2001). Além disso, os hidróxidos de potássio e de sódio, passíveis de carbonatar, encontram-se em reduzidas quantidades na pasta de cimento (Monteiro, 2010). Por isso a reação de carbonatação do hidróxido de cálcio é a mais importante.

De acordo com Hyvert (2009), a maioria dos autores considera que a carbonatação do hidróxido de cálcio processa-se simultaneamente às dos silicatos hidratados de cálcio. Mas para Younsi (2011) e Lagerblad (2005), a *portlandite* é o primeiro hidrato do betão a ser carbonatado e só depois do pH cair é que reagem os restantes hidratos do betão.

Quando o ião hidróxido (OH⁻) é consumido (eq. 3.4), o pH desce criando um desequilíbrio na solução intersticial e, para se restabelecer o equilíbrio, dá-se a dissolução do hidróxido de cálcio (eq. 3.5). Os iões cálcio libertados (Ca²⁺) precipitam com os iões carbonatos (CO₃²⁻), formando carbonato de cálcio (CaCO₃) (eq. 3.6), criando assim um desequilíbrio químico que favorece a dissolução de mais hidróxido de cálcio (Younsi, 2011; Thiery, 2005). Uma vez que as reações do hidróxido de cálcio são irreversíveis (Hyvert, 2009), estas continuam até ser consumido todo o hidróxido de cálcio. Por isso, pode considerar-se a existência de um mecanismo de difusão bidirecional: o agente agressor avança até ao interior do betão, enquanto os iões cálcio deslocam-se desde o interior até à frente carbonatada. Nestes processos, a água tem um papel fundamental, controlando a velocidade de difusão do dióxido de carbono - como se demonstrará mais adiante - mas também como produto de reação da carbonatação (Lagerblad, 2005).



Os iões de cálcio (Ca²⁺) também podem reagir com os iões bicarbonatos (HCO₃⁻) para formar compostos mais complexos, tais como CaHCO₃⁻ e Ca(HCO₃)₂ (bicarbonatos de cálcio), o que sucede, principalmente, quando os iões bicarbonatos (HCO₃⁻) são preponderantes, ou seja, quando o pH é inferior a 10.3 (Figura 3.1) (Thiery, 2005). Contudo, estes são compostos minoritários no material carbonatado (Gentil, 2003). As três fases da carbonatação do hidróxido de cálcio estão resumidas na Figura 3.2.

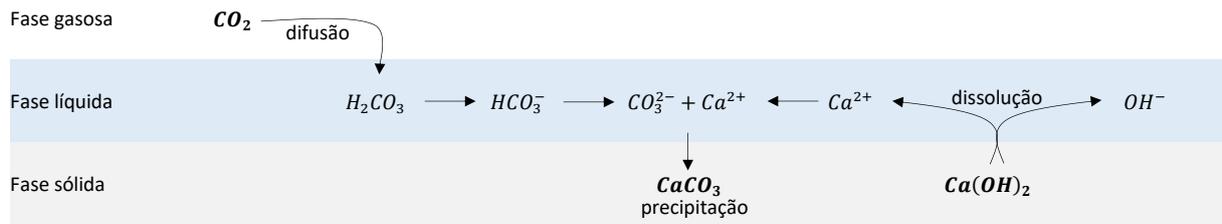


Figura 3.2 - As três fases da carbonatação do hidróxido de cálcio

No Quadro 3.2 confrontam-se algumas das propriedades do carbonato de cálcio e do hidróxido de cálcio, podendo constatar-se que a densidade e o volume do carbonato de cálcio é 21 e 12% superior à do hidróxido de cálcio, respetivamente. Observa-se, também, que as dimensões dos cristais de hidróxido de cálcio variam com a quantidade de água na amassadura e com a idade, mas, regra geral, as suas dimensões são bem superiores às do carbonato de cálcio. Por todos estes motivos, é espetável que a carbonatação ocorra com uma redução dos vazios (Gomes, Pinto e Pinto, 2013; Margalha, 2011). Uma outra característica relevante é a solubilidade destes cristais, pois contrariamente ao hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio é pouco solúvel em água (Lagerblad, 2005; Teir, Eloneva e Zevenhoven, 2005). Além disso, a *aragonite* e a *vaterite* podem ser mais solúveis do que a forma de *calcite*, em cerca de 20% e 90% respetivamente (Plummer e Busenberg, 1982).

Quadro 3.2 - Características do carbonato de cálcio e do hidróxido de cálcio

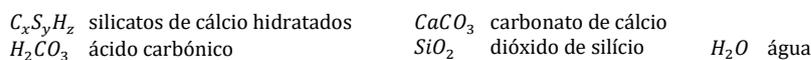
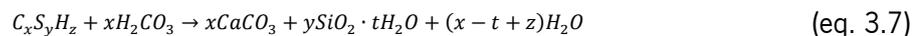
Propriedades	Carbonato de cálcio			Hidróxido de cálcio	Referências
Estequiometria	CaCO ₃			Ca(OH) ₂	
Massa molecular [u]	100.1			74.1	
Volume molar [m ³ /mol]	36.93			31.66	
Massa [kg]	1.351			1	(Gomes, Pinto e Pinto, 2013)
Volume [dm ³]	0.498			0.243	(Gomes, Pinto e Pinto, 2013)
Densidade [kg/m ³]	2710			2240	(Gomes, Pinto e Pinto, 2013)
Vol. sólidos pasta cimento	Reduzido			20 a 25%	(Mehta e Monteiro, 2008)
Forma cristalina	Calcite	Aragonite	Vaterite	Portlandite	
Estrutura possível	Trigonal	Ortor.	Hexag.		
Solubilidade [em 100 partes]	0.0014	0.0012		0.185 a 0 °C	(Perry, 1999)
		20% >	90% >		(Plummer e Busenberg, 1982)
Valor médio	9.95.E ⁴			0.99.E ⁵	(Lagerblad, 2005)
Dim. média cristais [µm]	1-3			A/C* 1 mês 2 anos	(Feng, Yong e An, 2007)
	4-12			0.25 4-10 8-15	(Cheng <i>et al.</i> , 2004; Yu <i>et al.</i> , 2004)
				0.35 10-20 10-30	(Chaussadent, 1999)*
				0.45 10-30 20-40	
				0.60 80-100 100-120	
				A/L	(Slamečka e Škvára, 2002)
				reduzida 10	
				alta 100	

O carbonato de cálcio é um material abundante na natureza, representando cerca de 4% da crosta terrestre, podendo possuir três formas cristalinas: *calcite*, *aragonite* e *vaterite* (Younsi, 2011; Thiery, 2005). A *calcite* é a mais estável e também a mais comum, enquanto a *aragonite* e a *vaterite* são meta-estáveis, transformando-se facilmente em *calcite* (Melo, 2010). Na presença de adições no betão, observam-se algumas modificações. Por exemplo, Plummer e Busenberg (1982) verificaram que em betões com adições de escórias granuladas de alto-forno, o carbonato de cálcio tende a cristalizar principalmente na forma de *aragonite* e *vaterite*.

3.3.3 Carbonatação de outros hidratos do betão pelo CO₂

3.3.3.1 Carbonatação dos CSH

A transformação mais complexa do processo de carbonatação é a transformação dos silicatos de cálcio hidratados, *CSH* (Lagerblad, 2005), que reagem com o ácido carbónico, resultando na produção de carbonato de cálcio, dióxido de silício e água (eq. 3.7) (Younsi, 2011; Thiery, 2005). Outros autores propõem expressões semelhantes, com mais ou menos simplificações, mas o conceito mantém-se (Hyvert, 2009; Tam, Gao e Tam, 2005).



Dunster (1989) descreve que o dióxido de carbono dissolvido retira dos *CSH* iões cálcio e aniões silicato: os iões cálcio precipitam com os iões carbonato, enquanto os aniões silicato condensam-se com outros silicatos dos *CSH*. Assim, estes novos *CSH* são compostos intermediários, que podem por sua vez, condensar-se com outros aniões silicato e, em última análise, levar à formação de cadeias de *CSH* progressivamente mais longas e pobres em cálcio, até que se transformam em compostos amorfos. Por outras palavras, a carbonatação dos *CSH* leva à polimerização dos silicatos, originando um gel de sílica. Esta teoria é corroborada pelo trabalho de Groves *et al.* (1991), que obtiveram conclusões análogas.

Lagerblad (2005) apresenta uma proposta semelhante. Durante o processo de carbonatação do hidróxido de cálcio, a quantidade de iões cálcio (Ca²⁺) na solução porosa vai diminuindo (eq. 3.6). O que será compensado pela libertação de iões cálcio do *CSH*, resultando em sucessivas modificações na composição do *CSH*, nomeadamente na redução do seu rácio *Ca/Si*. Quando este rácio desce para valores inferiores a 1 e o pH for cerca de 10, então o *CSH* já está transformado em gel de sílica.

Entretanto, os iões cálcio são convertidos em hidróxido de cálcio, pelo que serão também carbonatados. A próxima expressão (eq. 3.8) descreve sucintamente este tipo de ocorrência.

$$CSH(1) = CSH(2) + CH \quad \text{com } Ca/Si(2) < Ca/Si(1) \quad (\text{eq. 3.8})$$

<i>CSH</i>	silicato de cálcio hidratado	<i>Ca</i>	cálcio
<i>CH</i>	hidróxido de cálcio	<i>Si</i>	sílica

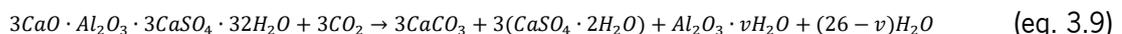
Com a queda do pH e dos iões cálcio, os *CSH* deixam de ser estáveis, acabando por ser dissolvidos: embora permaneça algum cálcio ligado ao gel de sílica resultante, a maior parte do cálcio ficará combinado em carbonato de cálcio (Lagerblad, 2005). A este propósito, Bary e Sellier (2004) referem que os rácios *Ca/Si* dos *CSH* balizam-se entre os 1.65 em zonas não carbonatadas, e os 0.85 em zonas totalmente carbonatada. Morandeu e White (2015) observaram esta descalcificação em silicatos de cálcio hidratados, sintetizados artificialmente.

Os *CSH* têm uma capacidade de tamponamento no pH da solução intersticial mais fraca do que o hidróxido de cálcio. Portanto, de acordo com a opinião de Thiery (2005) a sua inclusão no mecanismo de carbonatação não é essencial.

3.3.3.2 Carbonatação do *AFt* e *Afm*

Num betão saudável, não carbonatado, o sulfoaluminato de cálcio hidratado, *etringite (AFt)*, bem como o monosulfoaluminato de cálcio hidratado (*Afm*), estão em equilíbrio e estabilizados, porque a solução porosa está sobre domínio de um pH muito alcalino e com um teor de iões cálcio elevado. Quando o pH cai para cerca de 11.6, o *Afm* é decomposto em *AFt* e compostos de aluminatos. Se o pH desce entre 10.6 a 9.2, também o *AFt* é decomposto, resultando iões sulfato e compostos de hidróxido de alumínio. Os iões sulfato libertados precipitam como gesso ou reagem com os compostos de aluminatos, formando uma nova *etringite*, sendo provável que, no final, a maioria dos iões cálcio das fases aluminatos formem carbonatos, enquanto as fases aluminatos e de ferro formem hidróxidos metálicos estáveis. Este fenómeno deve-se essencialmente à queda do pH, sendo idêntico ao que sucede na lixiviação (Lagerblad, 2005).

Nishikawa *et al.* (1992) corroboram uma boa parte deste modelo de decomposição do *AFt*, propondo a seguinte expressão (eq. 3.9):



CO_2	dióxido de carbono	H_2O	água	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	sulfato de cálcio di-hidratado
$CaCO_3$	carbonato de cálcio	Al_2O_3	alumina	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	sulfoaluminato de cálcio hidratado

Pese embora os *Aft* e *Afm* sejam carbonatados, a sua participação na carbonatação do betão pode ser negligenciada, uma vez que são geralmente compostos minoritários (Hyvert, 2009) e também porque a sua velocidade de carbonatação é elevada (Thiery, 2005).

3.3.3.3 Carbonatação dos hidróxidos de sódio e de potássio

A par da reação do hidróxido de cálcio, a carbonatação também pode incidir sobre outros compostos alcalinos, tais como o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (Figueiredo e Meira, 2013; Monteiro, 2010; Houst e Wittmann, 2002; Rincón *et al.*, 1997) mas, no entanto, estes compostos encontram-se em quantidades diminutas na pasta de cimento (Monteiro, 2010), circunscrevendo assim a sua importância.

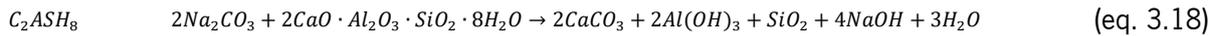
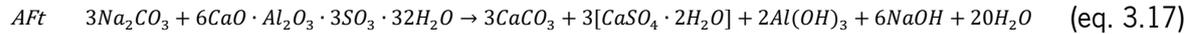
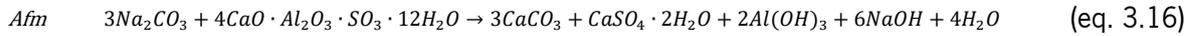
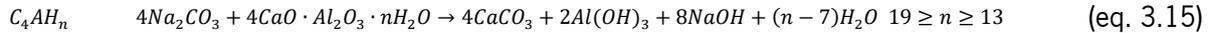
Rincón *et al.* (1997), bem como Figueiredo e Meira (2013), explicam as reações de carbonatação destes compostos de forma muito simplificada. Houst e Wittman (2002) reforçam o conceito, descrevendo-as com mais detalhe e repartindo o processo em duas etapas, tal como se expõe a seguir. Assim, no caso da carbonatação do hidróxido de sódio (NaOH), primeiro este reage com o dióxido de carbono (CO₂), originando água (H₂O) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) (eq. 3.10). Depois, este carbonato reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), resultando na precipitação de carbonato de cálcio (CaCO₃) e na formação de hidróxido de sódio (eq. 3.11). No caso do hidróxido de potássio (KOH), o processo é muito semelhante, iniciando-se com a reação do dióxido de carbono e originando carbonato de potássio (K₂CO₃) (eq. 3.12). Depois, este reage também com o hidróxido de cálcio, levando igualmente à precipitação de carbonato de cálcio e na formação de hidróxido de potássio (eq. 3.13).



<i>NaOH</i>	hidróxido de sódio				
<i>KOH</i>	hidróxido de potássio	<i>CO</i> ₂	dióxido de carbono	<i>Na</i> ₂ <i>CO</i> ₃	carbonato de sódio
<i>CaCO</i> ₃	carbonato de cálcio	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	água	<i>K</i> ₂ <i>CO</i> ₃	carbonato de potássio

Simultaneamente à reação de carbonatação do hidróxido de sódio, Houst e Wittman (2002) mostram que o carbonato de sódio resultante (eq. 3.10) reage com vários compostos hidratados, carbonatando-os, resultando também na precipitação de carbonato de cálcio e na libertação de água, continuamente, enquanto houver cálcio disponível. Assim, processa-se adicionalmente e de outro modo, a carbonatação dos silicatos de cálcio hidratados, *C*₃*S*₂*H*₄ (eq. 3.14); aluminatos de cálcio hidratados, *C*₂*AH*₆ (eq. 3.15);

monosulfoaluminatos de cálcio hidratados, Afm (eq. 3.16); sulfoaluminatos de cálcio hidratados, Aft (eq. 3.17) e silicoaluminatos bicálcicos hidratados, C_2ASH_8 (eq. 3.18).

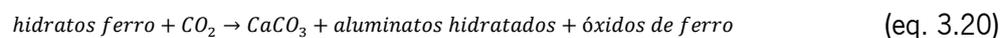
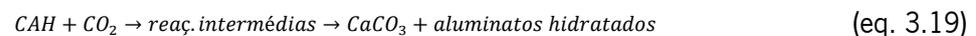


$NaOH$	hidróxido de sódio	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	$C_3S_2H_4$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$	C_4AH_n
Na_2CO_3	carbonato de sódio	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	sulfato de cálcio di-hidratado	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$	Afm
$CaCO_3$	carbonato de cálcio	$Al(OH)_3$	hidróxido de alumínio	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	Aft
SiO_2	dióxido de silício	H_2O	água	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$	C_2ASH_8

3.3.3.4 Carbonatação de outros hidratos do betão

É muito provável que todos os compostos do betão sejam carbonatados e desse modo destruídos (Hoppe, 2008; Tam, Gao e Tam, 2005). Neste contexto, Lagerblad (2005) vai mais longe, evidenciando que não se coloca a questão de quais os compostos do betão que serão carbonatados, mas quando serão carbonatados.

Por exemplo, os aluminatos de cálcio hidratados, CAH , além de serem carbonatados pela reação com o hidróxido de sódio (Houst e Wittmann, 2002), como já foi referido, também podem ser carbonatados diretamente pelo dióxido de carbono (Hyvert, 2009; Thiery, 2005). Outro exemplo é a carbonatação dos hidratos de ferro em contacto direto com o dióxido de carbono, podendo a decomposição destes compostos ser explicada de forma muito simplificada com as seguintes expressões (eq. 3.19 e 3.20) (Tam, Gao e Tam, 2005):



CAH	aluminatos de cálcio hidratados	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
CO_2	dióxido de carbono		

3.3.4 Carbonatação por outros gases agressivos

Até ao momento foram descritos processos de carbonatação iniciados pelo contacto com dióxido de carbono, mas também é possível observar o processo de carbonatação devido à presença de outros gases agressivos, tais como o dióxido de enxofre, o gás sulfídrico ou óxidos de azoto. No entanto, uma

vez que a concentração destes gases na atmosfera é cerca de 10 000 vezes inferior à do dióxido de carbono (PROCLIRA, 2007), um bom recobrimento do betão será, normalmente, o suficiente para negligenciar o seu ataque.

Contudo, verifica-se que o dióxido de enxofre e os óxidos de azoto são responsáveis pela erosão e microfissuração da superfície do betão, originando uma sinergia patológica que agrava ainda mais a carbonatação (Gouveia, 2004).

3.3.5 Queda do pH

Com o decorrer do processo de carbonatação, o consumo dos compostos alcalinos tem como consequência a redução do pH do betão, passando de forte alcalinidade para valores neutros, motivo pelo qual se denomina processo de neutralização (Lee *et al.*, 2012).

O betão protegido poderá ter um pH entre os 12 e os 14 (Rodrigues e Guimarães, 2008; Rodrigues, 1998; Parrott, 1990; Tuutti, 1982), mas quando desce para níveis entre os 10.6 a 11.3, a camada passivante é destruída (Czarnecki e Woyciechowski, 2015), com a consequente corrosão das armaduras, que ocorre de forma generalizada (Figueiredo e Meira, 2013; Figueiredo *et al.*, 2008; Villain, Thierry e Platret, 2007; Baroghel-Bouny, 2004b; RILEM, 1988).

Os valores de pH não são consensuais na bibliografia: é possível encontrar para o betão saudável (*normal*), um pH de 12 a 13 (Rodrigues e Guimarães, 2008; Rodrigues, 1998; Parrott, 1990) ou entre 13 a 14 (Tuutti, 1982); no caso do betão carbonatado o leque é ainda mais largo, cerca de 8 (Figueiredo e Meira, 2013; Bellmunt *et al.*, 2000; Rincón *et al.*, 1997; Houst, Bazant e Carol, 1993) ou acima dos 11 (Saeki, Takada e Fujita, 1984); alguns investigadores associam vários intervalos de pH à quantidade de betão carbonatado (Janotka, Bačuvčík e Paulík, 2018; Valíková, 2010; Chang e Chen, 2006); ou segundo outro conceito, o pH do betão protegido pela camada passivante pode balizar-se entre os 10.5 a 13 (Simas, 2007) ou 14 (Meier *et al.*, 2005).

Todas estas discrepâncias podem dever-se, por exemplo, às diferentes constituições das amassaduras, às condições de ensaio, ou mesmo às técnicas usadas para medição do pH. Por estes motivos, elaborou-se um levantamento de várias investigações, com a balização de todos estes limites e a respetiva referenciação bibliográfica (Quadro 3.3).

Quadro 3.3 - Levantamento de valores limite de pH

pH	Referências	pH	Referências
Betão normal		Betão protegido pela camada passivante	
13-14	(Tuutti, 1982)	14	(Meier <i>et al.</i> , 2005)
≈13.5	(Villain, Thiery e Platret, 2007)	≥12	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
13	(Simas, 2007; Thiery, 2005)	>11.5	(Figueiredo e Meira, 2013; Chang e Chen, 2006)
12.5-14	(Monteiro, 2010)	10.5-13	(Simas, 2007)
12.5-13.5	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Polito, 2006; Gouveia, 2004)	Perda camada passivante	
>12.5	(Valcuende e Parra, 2010; Hoppe, 2008; Bellmunt <i>et al.</i> , 2000; Rincón <i>et al.</i> , 1997; Parrott, 1990)	≈10.6-11.3	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
12-13	(Rodrigues e Guimarães, 2008; Rodrigues, 1998; Parrott, 1990)	≈< 12	(Helene, 2008)
Betão carbonatado		sob tensão	
>11*	(Saeki, Takada e Fujita, 1984) *com cloretos	Iniciação da corrosão	
≈11	(Saeki, Takada e Fujita, 1984)	<13	(Tuutti, 1982)
<11	(Liang e Lin, 2003)	<11.5	(Figueiredo e Meira, 2013)
≈10	(Alexander, Mackechnie e Yam, 2007)	≈10.4	(Pourbaix, 1974)
<10	(Parrott, 1990)	≈10	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
≈9	(Baroghel-Bouny, 2004b; Lo e Lee, 2002)	Betão carbonatado	
<9	(Medeiros, Raisdorfer e Filho, 2017; Figueiredo e Meira, 2013; Wang <i>et al.</i> , 2013; Figueiredo <i>et al.</i> , 2008; Villain, Thiery e Platret, 2007; RILEM, 1988)	10-11.5	55% carb (Janotka, Bačuvčík e Paulík, 2018)
≈8.5	(Hoppe, 2008)	9-10	55-65% carb
<8.5	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)	8-9	65-80% carb
8.3-9	(Helene, 1993)	<8	>80% carb
≈8.3	(Valcuende e Parra, 2010)	Betão carbonatado	
<8.3	(Filho, 2008)	10.8	< 55% carb (Valíková, 2010)
≈8	(Figueiredo e Meira, 2013; Bellmunt <i>et al.</i> , 2000; Rincón <i>et al.</i> , 1997; Houst, Bazant e Carol, 1993)	9.6-10.8	55-73% carb
>11.5	normal (Chang e Chen, 2006)	8-9.6	73-85% carb
9-11.5	50% carb	<8	>85% carb
7.5-9	50-100% carb		
<7.5	100% carb		

3.3.6 Lixiviação

A lixiviação pode ser considerado um ataque ácido (Lagerblad, 2001), que ocorre quando um fluido, geralmente água, percola através do betão. Os sais presentes no betão são desta forma conduzidos (lixiviados) para o exterior, podendo eventualmente cristalizar na superfície do betão sob a forma de eflorescências, após a evaporação do líquido de transporte (Benítez *et al.*, 2008).

O betão está em equilíbrio tendo a solução intersticial do sistema poroso um pH entre os 12 a 14 (Rodrigues e Guimarães, 2008; Parrott, 1990; Tuutti, 1982). Quando em contacto com um fluido exterior, com pH entre 6 a 8 por exemplo, ou até mesmo em contacto com determinados tipos de iões, tais como os cloretos, criam-se desequilíbrios. Dado que a pasta de cimento hidratada é instável com estes gradientes de pH ou de concentração, o equilíbrio tenta ser promovido pelo movimento de iões para fora da pasta e dentro da própria pasta (Delagrave *et al.*, 1996).

Uma vez que o hidróxido de cálcio é o composto mais solúvel do betão ($s=1.36 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, T=25 °C e pH=13) é também o primeiro a ser dissolvido, diminuindo o pH da solução intersticial. Com a redução da alcalinidade do betão também poderá dar-se a decomposição de outros compostos, que são normalmente estáveis em solução de hidróxido de cálcio. Por isso, segue-se a dissolução dos monosulfoaluminatos de cálcio hidratados, *Afm* (pH=11.6), dos silicatos de cálcio hidratados, *CSH* (pH=11.5) e dos sulfoaluminatos de cálcio hidratados, *AFt* (pH=10.7) (Baroghel-Bouny, 2004b), formando-se principalmente carbonatos de cálcio, mas também sulfatos, carbonatos de sódio e de potássio (Benítez *et al.*, 2008; Rincón *et al.*, 1997). Consequentemente, a queda do pH poderá resultar na destruição da camada passivante, abrindo caminho para a corrosão.

Se existir uma face exposta à evaporação, a quantidade de depósito de sais será maior, ampliando o efeito da corrosão. No caso de o fluido estar sujeito a gradientes de pressão, ou haver disponibilidade de renovação do agente químico, ou até em zonas com betão fissurado, o fenómeno de lixiviação é mais intenso porque a penetração de soluções nocivas é facilitada (Aguiar, 2006). O mesmo ocorre para os casos onde o fluido está mais frio, pois sabe-se que a lixiviação é mais ativa com a diminuição da temperatura do meio, porque a solubilidade do hidróxido de cálcio aumenta (Benítez *et al.*, 2008; Figueiredo *et al.*, 2008).

Por estes motivos, a lixiviação - a par da carbonatação - reduz a alcalinidade do betão, com a destruição da camada passivante (Baroghel-Bouny, 2004b), mas com a agravante de remover os seus compostos, deixando ficar vazios e aumentando a porosidade do betão (Lagerblad, 2001; Delagrave *et al.*, 1996), resultando num material de menor desempenho e permitindo um acesso mais facilitado aos agentes exteriores. A partir da lixiviação de 20% do hidróxido de cálcio, o betão tende a ficar seriamente danificado (Rincón *et al.*, 1997), sendo conhecidos casos em que a lixiviação de 25% do hidróxido de cálcio resultou na diminuição da resistência mecânica em 50% (Benítez *et al.*, 2008).

3.3.7 Eflorescências

Quando os constituintes lixiviados cristalizam na superfície do betão, após a evaporação do líquido de transporte, dá-se o fenómeno de eflorescência. É uma acumulação dos compostos precipitados sob a forma de manchas brancas ou mesmo estalactites, nas zonas de maior grau de lixiviação e porosidade (Lee *et al.*, 2012; Benítez *et al.*, 2008).

É, no entanto, possível que em zonas de betão fissurado as eflorescências aí depositadas possam contribuir para a cicatrização autógena dessas mesmas fissuras, resultando no abrandamento ou estancamento do processo de lixiviação (Figueiredo *et al.*, 2008).

3.3.8 Carbonatação em ambiente marítimo

Também poderá suceder um ataque por carbonatação em ambiente marítimo, devido ao contacto com águas agressivas, com elevada concentração de dióxido de carbono, principalmente se combinado com outros tipos de ataque. É possível, nestes casos, que o produto da carbonatação seja o bicarbonato de cálcio em detrimento do carbonato de cálcio. Como a solubilidade do bicarbonato de cálcio (1890 mg/l) é muito superior à do carbonato de cálcio (13 mg/l), a deterioração do betão pode ser mais elevada (Mehta e Monteiro, 2008; Polito, 2006).

3.4 Cinética da frente de carbonatação

A velocidade da frente de carbonatação depende de múltiplos fatores e na bibliografia não existe unanimidade sobre quais são os mais importantes, pese embora existam alguns pontos de contacto comuns.

Coligindo os vários autores analisados, no Quadro 3.4 expõem-se os fatores fundamentais que afetam a cinética da carbonatação, admitindo-se três grandes categorias: externos, tecnológicos e internos. Também, está indicada uma avaliação qualitativa sobre a influência de cada um dos fatores na velocidade de carbonatação (positivo, negativo ou neutro), bem como as respetivas referências bibliográficas. Um resumo semelhante foi executado por Czarnecki e Woyciechowski (2015), mas é bem menos extensivo,

A cinética da frente de carbonatação é, regra geral, reduzida (Hyvert, 2009; Parrott, 1990) e à medida que se desenvolve o processo torna-se ainda mais lenta, devido às alterações na microestrutura do betão (Lagerblad, 2005; Tam, Gao e Tam, 2005). Mesmo os betões que se encontram em água ou enterrados, têm muito provavelmente um processo de carbonatação a decorrer, mas com uma velocidade desprezável, ou, por outras palavras, todos os betões carbonatam (Lagerblad, 2005).

Quadro 3.4 - Influência dos vários fatores na velocidade da carbonatação

Categoria	Fator	Resultado	Referências
Externos	Concentração de CO ₂	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Hyvert, 2009; Casore, 2008; Hoppe, 2008; Eglinton, 2006; Lagerblad, 2005; Gouveia, 2004; Monteiro, 2004; Wei <i>et al.</i> , 1997)
	Duração da exposição	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; He e Jia, 2011; Younsi, 2011; Monteiro, 2010; Valcuende e Parra, 2010; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; McPolin <i>et al.</i> , 2007; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006; Houst e Wittmann, 2002; Khan e Lynsdale, 2002; LCPC, 2002; Liang, Qu e Liang, 2002; Rincón <i>et al.</i> , 1997)
	>80%*	●	(Rincón <i>et al.</i> , 1997) * betão carbonatado
	65-80%	●	(Baroghel-Bouny, 2004b)
	50-80%	●	(Rincón <i>et al.</i> , 1997)
	40-80%	●	(Rodrigues, 1998)
	50-75%	●	(Lee <i>et al.</i> , 2012; Lo e Lee, 2002)
	HR do ar	●	(Villain, Thiery e Platret, 2007)
	65%	●	(Hyvert, 2009)
	60% **	●	(Alexander, Mackechnie e Yam, 2007) ** melhor do que 75%
	0-50%	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	50-80%	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	80-100%	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	Fissuração	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Figueiredo e Meira, 2013; Monteiro, 2010; Figueiredo <i>et al.</i> , 2008; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Simas, 2007; Villain, Thiery e Platret, 2007; Baroghel-Bouny, 2004b; Houst e Wittmann, 2002; Khan e Lynsdale, 2002; RILEM, 1988)
	Tração	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Helene, 2008; Medeiros e Grochoski, 2007; Polito, 2006; Rincón <i>et al.</i> , 1997)
	Compressão	●	(Medeiros, Raisdorfer e Filho, 2017; CEN, 2015; Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Neves <i>et al.</i> , 2015; Lo e Lee, 2002)
	Gelo-degelo	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	Temperatura ambiente	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Monteiro, 2010; Hyvert, 2009; Feng, Yong e An, 2007; Houst e Wittmann, 2002)
	Proteção da chuva	●	(Helene, 2008)
Tecnológ.	Cloretos	●	(CEN, 2015; Lee <i>et al.</i> , 2012; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Gouveia, 2004; Neville, 2003; Houst e Wittmann, 2002; Tuutti, 1982)
	Tempo de cura	●	(Alexander, Mackechnie e Yam, 2007)
	Temperatura de cura	●	(Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006)
	Cura mais húmida	●	(Gonen e Yazicioglu, 2007; Houst e Wittmann, 2002)
	Compactação	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Sulapha <i>et al.</i> , 2003; Lo e Lee, 2002)
	W/C ou W/B	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Lee <i>et al.</i> , 2012; He e Jia, 2011; Hyvert, 2009; Hoppe, 2008; Serrano e Moreno, 2006; Lagerblad, 2005; Tam, Gao e Tam, 2005; Sulapha <i>et al.</i> , 2003; Houst e Wittmann, 2002; LCPC, 2002; Lo e Lee, 2002; Houst, Roelfstra e Wittmann, 1983; Tuutti, 1982)
	Teor de cimento	●	(Medeiros, Raisdorfer e Filho, 2017; Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Houst e Wittmann, 2002)
	Teor de C ₃ S no clínquer	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	Sup. específica cimento	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	Permeabilidade ao ar	●	(Neves <i>et al.</i> , 2015; Monteiro <i>et al.</i> , 2012; Basheer, Chidiact e Long, 1996)
Internos	Agentes introdut. ar	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	Presença polímeros	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	pH	●	(Anjos <i>et al.</i> , 2012; Monteiro, 2010; Filho, 2008; Hoppe, 2008; Chang e Chen, 2006; Dal Ri, 2002; Rincón <i>et al.</i> , 1997)
	Porosidade	●	(Baroghel-Bouny, 2004b) (Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Lagerblad, 2005; Baroghel-Bouny, 2004a; Rincón <i>et al.</i> , 1997)
	Pequenos poros	●	(Walton <i>et al.</i> , 1997)
	Grandes poros	●	(Walton <i>et al.</i> , 1997)
	Adições tipo I	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
	Adições tipo II	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Anjos <i>et al.</i> , 2012; Siddique, 2011; Younsi, 2011; Casore, 2008; Filho, 2008; Hoppe, 2008; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006; Baroghel-Bouny, 2004b; Siddique, 2003; Sulapha <i>et al.</i> , 2003; Papadakis, 2000b; Papadakis, 1999a)

● positivo; ● negativo; ● neutro

De acordo com Rincón *et al.* (1997) depende essencialmente de três fatores: a humidade presente nos poros do betão, a porosidade do betão e a quantidade de material alcalino carbonatável. Para Neville (1994) são quatro os elementos: a humidade relativa, a concentração de dióxido de carbono, a pressão de ingresso e a temperatura ambiente. Atiş (2003) ou Ngala e Page (1997) referem nos seus trabalhos que a cura também é um fator predominante. Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) descrevem apenas a concentração de dióxido de carbono, a humidade relativa do ar, a temperatura ambiente, bem como a natureza da precipitação.

Gonen e Yazicioglu (2007) enfatizam como fator principal a difusão das espécies agressivas no betão, mas também mencionam o grau de compactação e a humidade relativa. Alexander, Mackechnie e Yam (2007) indicam a porosidade, a cura, a compactação, a humidade relativa, a concentração de dióxido de carbono, a natureza de precipitação e a fissuração. Houst e Wittmann (2002) mencionam além da cura, a concentração de dióxido de carbono, o teor de humidade, a temperatura, a presença de fissuras, a razão A/L , o tipo de cimento e o teor de álcalis. Gouveia (2004) propõe uma extensa lista, mas não indica quais são os mais importantes. Para (Lagerblad, 2005) a velocidade depende da quantidade de dióxido de carbono, do tamanho e geometria da porosidade, do grau de saturação, do tipo de ligante, da temperatura, entre outros parâmetros. Finalmente, Baroghel-Bouny (2004b) aponta como fatores principais, o volume de material livre para a difusão, a porosidade e a saturação ou quantidade de minerais suscetíveis de reagir com o dióxido de carbono.

3.4.1 Concentração de dióxido de carbono

O teor de dióxido de carbono (CO_2) existente na atmosfera é muito reduzido, mas em níveis suficientes para promover a carbonatação e, além disso, a sua concentração tem estado nas últimas décadas em contínuo crescimento, não mostrando tendência para abrandamento. Existem registos históricos, desde pelo menos quatro períodos glaciares, observando-se que antes da era pré-industrial a concentração fixava-se perto dos 278 ppm. Em 2015, atingiu os 400 ppm e em 2020 já havia registos de 413 ppm, ou seja, um crescimento de cerca de 1.5 vezes face à era pré-industrial (NOAA, 2020; WMO, 2015; Barnola *et al.*, 2003).

Estes dados estão vertidos de forma esclarecedora na Figura 3.3. À esquerda (A), apresentam-se os registos históricos da concentração de CO_2 na atmosfera terrestre, obtidos pelo estudo de carotes de gelo na estação Russa de Vostok localizada no Antártico (Barnola *et al.*, 2003), contendo dados com mais de 400 000 anos, permitindo concluir que o último grande pico correspondente a 128 000 IAA (idade do

ar aprisionado no gelo) já foi largamente ultrapassado na era moderna. À direita (B), expõe-se a *curva de Keeling*, sendo o registo contínuo mais antigo da concentração de CO₂ na atmosfera, obtido com leituras no topo do vulcão Mauna Loa, no Hawai (NOAA, 2020).

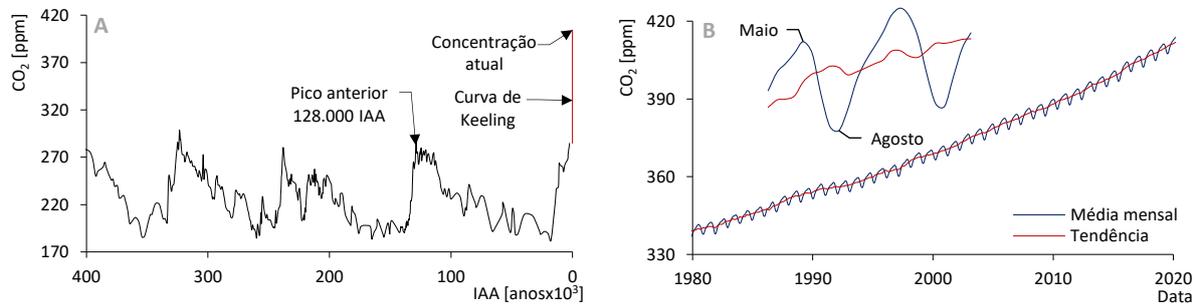


Figura 3.3 - Histórico da concentração do CO₂ na atmosfera (Barnola *et al.*, 2003) (A) e curva de *Keeling* (NOAA, 2020) (B)

Concluiu-se que a atividade humana tem afetado em muito a presença de CO₂, com registos de concentração cada vez mais expressivos, devendo-se por esse motivo considerar prudentemente uma concentração mínima de 0.04%, correspondente a 400 ppm. Mesmo considerando que está descrito em diversas publicações deste século que a concentração de CO₂ em condições normais será semelhante à encontrada em zonas rurais, com o valor de 0.03% (Valcuende e Parra, 2010; Thiery, 2005; Neville, 2003).

Liu *et al.* (2016) executaram durante a primavera medições a 2 metros do solo, na cidade Chinesa de Shangai com 11 milhões de habitantes e clima subtropical húmido, apurando várias leituras heterogêneas conforme a ocupação do solo, tendo como valor médio os 409 ± 20.8 ppm.

Kishore Kumar (2015) analisaram a concentração de CO₂ ao nível do solo, no verão e em três zonas de ocupação distinta (residencial, comercial e industrial), numa grande cidade Indiana com cerca de 9 milhões de habitantes e com clima tropical. Obtiveram valores médios de 467 ± 35 ppm para a zona de ocupação comercial, 464 ± 31.68 ppm para a zona de ocupação industrial e de 448 ± 33.45 ppm para a zona de ocupação habitacional. Os autores também investigaram outras publicações em várias partes do mundo, concluindo que as zonas centrais das cidades registavam concentrações mais elevadas do que a periferia.

Com resultados semelhantes, Górka e Lewicka-Szczebak (2013b) também conduziram medições a 2 metros do solo, no inverno, na cidade Polaca de Wrocław com 633 mil habitantes, registando uma média

de 469 ± 71 ppm, com um pico máximo de 778 ppm, tendo concluído que as heterogeneidades dos resultados se devem à atividade e à ocupação do solo.

Os valores anteriores obtidos por medição no exterior, não são muito elevados, pautando-se por registos médios de 0.05%. No entanto, em caso de espaços mais confinados as concentrações podem ser bem mais elevadas, dependendo da ocupação e do tipo de ventilação: 0.10% num laboratório sem ventilação; 0.03% em zonas urbanas (Valcuende e Parra, 2010; Thiery, 2005; Neville, 2003); 0.27% de valor médio com picos de concentração até aos 0.50%, em salas de aula com ventilação natural (Schibuola, Scarpa e Tambani, 2016); ou mesmo, excepcionalmente poderão atingir registos até 1% (Neville, 1994). No Quadro 3.5 resume-se as concentrações de CO₂ por locais típicos e por autores.

Quadro 3.5 - Concentrações típicas de dióxido de carbono

Ambiente		Concentração	Referência
Média no ar		0.03%	(Hyvert, 2009)
		0.03-0.04%	(Houst, 1997)
		0.03-0.1%	(Tuutti, 1982)
		0.036%	(LNEC, 2005b)
		0.04%	(NOAA, 2020)
		0.05%	(Rodrigues, 1998)
Zonas rurais/ar não poluído		0.030%	(Valcuende e Parra, 2010; Thiery, 2005; Neville, 2003)
		0.035%	(Houst e Wittmann, 2002)
Laboratório sem ventilação		0.10%	(Valcuende e Parra, 2010; Thiery, 2005; Neville, 2003)
Sala aula com ventilação natural	(média)	0.27%	(Schibuola, Scarpa e Tambani, 2016)
	(máximo)	0.50%	(Schibuola, Scarpa e Tambani, 2016)
Zonas urbanas		0.03%	(Valcuende e Parra, 2010; Thiery, 2005; Neville, 2003)
	(média no exterior)	0.04%	(Liu <i>et al.</i> , 2016)
		0.05%	(Kishore Kumar e Shiva Nagendra, 2015; Górka e Lewicka-Szczebak, 2013b)
		0.20%	(Hyvert, 2009)
	(máximo)	0.80%	(Górka e Lewicka-Szczebak, 2013b)
		1.00%	(Neville, 1994; Tuutti, 1982) (Thiery, 2005; Neville, 2003)

A concentração de CO₂ é um parâmetro extremamente relevante, pois quanto mais elevada maior será a difusão e conseqüentemente a velocidade de carbonatação (Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Casore, 2008; Lagerblad, 2005; Monteiro, 2004; Wei *et al.*, 1997). Neste contexto, cita-se por exemplo a investigação de Hyvert (2009), que executou ensaios de carbonatação acelerada em argamassas com três tipos de cimento, confirmando esta tendência. Como também o trabalho de Gouveia (2004), que analisou a carbonatação de seis edifícios representativos da cidade de Lisboa, concluindo que as maiores

profundidades de carbonatação ocorreram precisamente nas zonas com maior concentração de dióxido de carbono.

Para explicar os motivos, sugerem-se duas possibilidades inclusivas. Por um lado, como a carbonatação é um fenómeno de difusão, um teor mais elevado do agente agressivo favorece o seu transporte para o interior do betão (Hoppe, 2008). Por outro lado, o incremento da concentração do CO₂ resulta no aumento da sua solubilidade: por exemplo, a uma temperatura de 18 °C e com um teor de 0.03% de CO₂, a solubilidade é de 0.00054 g/L; mas se o teor de CO₂ for de 0.3%, a solubilidade sobe para os 0.0054 g/L (Eglinton, 2006).

3.4.2 Razão A/L

Muitos estudos concluíram que quanto maior a razão A/L , maior a carbonatação, geralmente de forma diretamente proporcional (Lee *et al.*, 2012; He e Jia, 2011; Hoppe, 2008; Lagerblad, 2005; Tam, Gao e Tam, 2005; Sulapha *et al.*, 2003; Houst e Wittmann, 2002; LCPC, 2002; Lo e Lee, 2002; Houst, Roelfstra e Wittmann, 1983). De facto, quanto mais água for utilizada na amassadura maior será a quantidade de água evaporável, agravando a retração por secagem, resultando num maior volume de vazios capilares, que favorecem a difusão dos agentes externos e a saída da água decorrente da degradação dos compostos alcalinos (Lee *et al.*, 2012; Hyvert, 2009).

Por estes motivos, são inúmeras as propriedades do betão influenciadas pela razão A/L , muitas bem conhecidas, tais como: a porosidade, a resistência mecânica, a durabilidade, o módulo de elasticidade, a fendilhação, entre outras. No que respeita à carbonatação, a redução da porosidade com a diminuição da água da mistura tem, logo à partida, efeitos benéficos, mas não é de descurar outro tipo de modificações mais complexas devido ao grau de hidratação e morfologia da microestrutura.

A carbonatação depende da hidratação dos compostos, que por sua vez dependem da razão A/L (Houst e Wittmann, 2002), o que pode explicar algumas incongruências. Por exemplo, Lee *et al.* (2012) estudaram em carbonatação acelerada, betões, argamassas e pastas com diversas razões A/L , obtendo resultados contraditórios: embora a profundidade de carbonatação fosse mais elevada com o aumento da razão A/L , esse resultado apenas foi evidente nos betões. Além disso, nas argamassas e pastas observaram que a partir de uma dada quantidade de água na amassadura ($A/L=0.45$), a profundidade de carbonatação não se alterava, admitindo por isso, a possibilidade da existência de um limite ou uma razão A/L crítica a partir da qual a velocidade de carbonatação não seria influenciada.

Uma outra investigação poderá trazer alguma luz sobre esta matéria. Slamečka e Škvára (2002) executaram ensaios em pastas de cimento, com o intuito de avaliar a influência da razão A/C e observaram que à medida que esta decrescia a resistência mecânica à compressão aumentava – o que é de todo o esperado. No entanto, a ocorrência de hidratos, CSH , CAH e CH diminuiu, acompanhado do aumento de fases não hidratadas, tais como dos silicatos tricálcicos (C_3S). Estas incongruências foram explicadas pelas alterações morfológicas da microestrutura, avaliadas por espectroscopia de energia dispersiva (EED) e difração de raios X (DRX): a redução da água resultou numa maior homogeneidade e densidade dos hidratos, bem como, na redução drástica do tamanho dos cristais de CH . Segundo os autores, estes normalmente possuem uma dimensão de 10 μm e em misturas com elevado teor em água, podem chegar aos 100 μm ou mais. E pelo contrário, em misturas de baixo teor em água podem ser tão pequenos que não podem ser observados com algumas técnicas convencionais, tornando-se amorfos na observação por EED ou DRX .

Estas últimas conclusões vão de encontro ao trabalho de Chaussadent (1999), onde observou que a dimensão dos cristais de hidróxido de cálcio é diretamente proporcional à idade e à razão A/L (Quadro 3.2), ou seja, havendo menos água na amassadura poderá resultar em menor quantidade de hidróxido de cálcio para a reação de carbonatação e com dimensões muito reduzidas.

3.4.3 Porosidade

A porosidade, nomeadamente a porosidade acessível à água, é um dos indicadores mais importantes de durabilidade (Baroghel-Bouny, 2004b), estando intimamente relacionada com a razão A/L (Hyvert, 2009): quanto menor a razão A/L , menor a porosidade e a profundidade de carbonatação.

Além disso, como os poros capilares mais pequenos estão permanentemente saturados, a difusão do dióxido de carbono é dificultada, ficando por isso mesmo fora do alcance da carbonatação. Assim, um betão pouco poroso, com poros mais reduzidos e fabricado com uma baixa razão A/L , terá uma menor suscetibilidade à carbonatação. Pelo mesmo motivo, em geral, um betão mais resistente também apresenta menor suscetibilidade a carbonatar (Rincón *et al.*, 1997).

Acresce ainda o papel desempenhado pela zona da interface pasta-agregado, que ocupa entre $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$ da pasta de cimento hidratada (Gouveia, 2004; Neville, 1994). Neste capítulo, Houst e Wittmann (2002) sugerem a hipótese do dióxido de carbono poder percolar através desta interface, e por esse motivo, havendo menor quantidade de ligante esta zona pode ficar por preencher, potenciando o efeito da carbonatação.

3.4.4 Humidade presente nos poros do betão

A humidade afeta a maioria das propriedades do betão, tais como: a resistência à compressão (maior em ambiente seco, entre 40 a 70%), a resistência à tração (pode duplicar em secagem completa), a condutibilidade térmica (aumenta linearmente com a humidade), ou a permeabilidade e a difusão (variam em função da distribuição da humidade no interior do betão) (Baroghel-Bouny, 2004b). Ademais, uma vez que a carbonatação é essencialmente um fenómeno de difusão, esta é controlada pela água presente no sistema poroso (Lagerblad, 2005), o que pode explicar a relevância da humidade em todo o processo.

A presença de humidade no betão pode ser dividida em três grandes conjuntos de diferentes situações relevantes para o processo da carbonatação. No primeiro, com os poros completamente secos, o dióxido de carbono penetra profundamente no betão (difusão atmosférica), mas não existe água para a sua difusão neste meio, bem como, não é possível a dissolução do oxigénio na água para que a corrosão ocorra. No segundo, se os poros estiverem saturados, a velocidade de carbonatação é muito lenta devido à baixa solubilidade do dióxido de carbono (Lee *et al.*, 2012; Lagerblad, 2005; LCPC, 2002; Lo e Lee, 2002; Parrott, 1990), movendo-se apenas o ião carbonato (Lagerblad, 2005). No terceiro e último, numa situação intermédia, com os poros parcialmente preenchidos, a frente de carbonatação é maximizada, observando-se as condições ideais (Figueiredo e Meira, 2013; Monteiro, 2010; Lagerblad, 2005; Rincón *et al.*, 1997), o que pode ser explicado pelo facto do coeficiente de difusão do dióxido de carbono no ar ser cerca de 10^4 vezes superior do que na água (Quadro 3.1) (Thiery, 2005; Cunha e Helene, 2001; Bellmunt *et al.*, 2000; Chaussadent, 1999).

A humidade nos poros é função das condições de exposição ambiental e de abrigo do betão, sendo possível maximizar a velocidade de carbonatação com os poros parcialmente saturados, correspondendo a uma humidade relativa do ambiente aproximadamente entre 0 a 80%, dependendo dos autores (Quadro 3.6).

Quadro 3.6 - Humidade relativa ambiental que maximiza a velocidade de carbonatação

HR ambiental	Referências	HR ambiental	Referências
>80*	(Rincón <i>et al.</i> , 1997)	50-70%	(Villain, Thiery e Platret, 2007)
65-80%	(Baroghel-Bouny, 2004b)	65%	(Hyvert, 2009)
50-80%	(Rincón <i>et al.</i> , 1997)	60%**	(Alexander, Mackechnie e Yam, 2007)
40-80%	(Rodrigues, 1998)	0-50%	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
50-75%	(Lee <i>et al.</i> , 2012; Lo e Lee, 2002)	* betão carbonatado; ** melhor do que 75%	

No caso da humidade relativa ser muito variável, como em ciclos de molhagem-secagem devido ao humedecimento periódico, a velocidade de carbonatação poderá ser reduzida, uma vez que a saturação

permanente ou quase permanente dos poros impede a difusão do dióxido de carbono (Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Neville, 2003). No entanto, de acordo com (Lee *et al.*, 2012), se os ciclos forem muito rápidos a velocidade de carbonatação pode ser elevada.

Pode-se admitir, grosseiramente, que a humidade relativa ambiental (*HR*) é semelhante à do betão do revestimento, pese embora existam diferenças significativas. Primeiro, a variação da *HR* do ar é amortecida no betão. Além disso, o efeito conjunto da *HR* e da temperatura no ar é diferente no betão: enquanto no ar as mudanças de temperatura implicam alterações na *HR*, no betão pode não suceder necessariamente com a mesma amplitude, devido a fenómenos de condensação e de evaporação nos poros, sendo este aspeto mais relevante quanto mais afastado da superfície do betão. Por todos estes motivos, o grau de saturação é mais elevado nos elementos de betão não protegidos, nos países frios e nos locais com mais chuva (LNEC, 2005b).

3.4.5 Grau de exposição do betão

A grande maioria das evidências sugerem que as estruturas não protegidas da chuva direta apresentam profundidades de carbonatação menos elevadas. Tal pode dever-se ao contacto da água da chuva, que poderá remover os agentes agressivos da superfície do betão (Neville, 2003), ou, outra hipótese, aos diferentes graus de saturação do betão (Lee *et al.*, 2012; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Neville, 2003).

Com conclusões semelhantes, Gouveia (2004) estudou a carbonatação de 6 edifícios representativos da cidade de Lisboa e observou que os provetes localizados nas zonas não protegidas apresentavam profundidades de carbonatação inferiores, face aos que estavam protegidos.

Houst e Wittmann (2002) concluíram o mesmo, em ensaios de carbonatação natural em argamassas, observando que tanto a profundidade de carbonatação como a quantidade de carbonatos formados foi inferior nas amostras não protegidas.

Similarmente, um documento do CEN (2015) sobre a captura de dióxido de carbono distingue, ambientes protegidos e não protegidos, uma vez que considera que o coeficiente de carbonatação poderá ser 2.5 vezes inferior em ambientes não protegidos.

Outros estudos são mais ambíguos, tais como os de Alexander, Mackechnie e Yam (2007), que analisaram a taxa de carbonatação em 90 pontes na África do Sul, com o objetivo de interpretar a

influência dos principais fatores ambientais sobre as taxas de carbonatação, concluindo que o tipo de exposição foi pouco influente.

Em sentido contrário, Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) realizaram um extenso estudo em 40 composições de betões e argamassas, com elevado volume de cinzas volantes calcárias e siliciosas, para várias condições de exposições reais. Os autores concluíram que a exposição à ação da chuva aumentou a profundidade de carbonatação. Mas, no entanto, os não especificaram o grau de proteção à chuva.

3.4.6 Temperatura

Os mecanismos de influência da temperatura sobre a velocidade de carbonatação não são totalmente consensuais. De acordo com Hyvert (2009) e Monteiro (2010) a profundidade de carbonatação é superior com o aumento da temperatura. Houst e Wittmann (2002) corroboram com esta tese, avançando duas possíveis explicações: por um lado, a difusão do dióxido de carbono aumenta com a temperatura, traduzindo-se numa maior quantidade de ácido carbónico (H_2CO_3) (eq. 3.2); por outro lado, o teor de humidade no betão é menor, proporcionando mais espaço para que ocorra a difusão do dióxido de carbono.

Feng, Yong e An (2007), no mesmo sentido, sugerem que o aumento de temperatura traduz-se numa maior velocidade de reação de carbonatação com o hidróxido de cálcio, bem como, uma consequente queda mais abrupta do pH da solução intersticial.

Em contradição com estes resultados, Helene (2008) propõe que a elevação da temperatura reduz a solubilidade do hidróxido de cálcio, resultando numa reação de carbonatação mais lenta.

3.4.7 Cura

O tipo de cura tem uma grande influência na durabilidade do betão e na velocidade de carbonatação, pois promove uma maior hidratação dos compostos, principalmente na parte externa do betão, resultando num material com menor porosidade, mais compacto e mais resistente ao ingresso dos agentes exteriores (Neves *et al.*, 2015; Younsi, 2011; Parrott, 1990). Este efeito é ainda mais importante quanto mais elevado for o teor de adições (Casore, 2008).

Atiş (2003) corroborou esta tendência, através de ensaios de carbonatação acelerada sobre misturas binárias com alto teor de cinzas (até 70%). Os provetes submetidos a uma cura húmida (100% *HR*), obtiveram melhor desempenho do que cura seca (65% *HR*), concluindo o autor que um maior grau de

hidratação proporcionou uma menor porosidade, e conseqüentemente, menos propensão para a difusão do dióxido de carbono.

No mesmo contexto, Lo e Lee (2002) estudaram as conseqüências da cura de betões, na profundidade de carbonatação. Após ensaios de carbonatação acelerados, concluíram que os provetes com cura em água, durante 28 e 90 dias, atingiram maiores resistências à compressão e apresentavam apenas 53 e 72% da profundidade de carbonatação, respetivamente, face aos provetes curados ao ar. Os autores atribuíram estes resultados à maior taxa de hidratação da cura húmida.

Sulapha (2003) citado por Hoppe, (2008) estudou a cura de betões com incorporação de cinzas volantes e escórias granuladas de alto-forno e observou, também, que a profundidade de carbonatação diminuiu com o prolongamento da cura em água.

Ngala e Page (1997) foram um pouco mais longe, ao sugerir que submeter pastas a uma cura seca (65% *HR*), teria as mesmas conseqüências na porosidade do que a carbonatação, embora de forma menos intensa.

Também a temperatura da cura é importante, uma vez que segundo Czarnecki e Woyciechowski (2015) a profundidade de carbonatação é superior com uma temperatura mais elevada.

3.4.8 Compactação

As investigações de Gonen e Yazicioglu (2007) demonstraram que a compactação interfere decisivamente na permeabilidade e, conseqüentemente, com o grau de carbonatação. Os autores fabricaram betões com reduzida A/L e mal compactados, que evidenciaram maiores profundidades de carbonatação do que betões bem compactados e com razões A/L mais elevadas.

Houst e Wittmann (2002) obtiveram resultados idênticos em argamassas, propondo duas possibilidades. A primeira, devido à formação de uma zona de hidratação incompleta, originando um sistema poroso adicional dilatado e carbonatado (sistema biporoso), por onde ingressam os agentes agressivo. A segunda, devido à secagem autogénea das argamassas, com conseqüente criação de uma rede de microfissuras por onde os agentes agressivos podem-se deslocar.

3.4.9 Teor de hidróxido de cálcio

Muitas vezes, na bibliografia é referido que a quantidade de material alcalino carbonatável é um dos parâmetros mais importantes, uma vez que é fundamental para garantir a alcalinidade na solução

intersticial, mantendo o funcionamento da camada passivante. Mas, como já foi abordado neste capítulo, a carbonatação do hidróxido de cálcio é a mais relevante, uma vez que os restantes compostos - por motivos vários - têm uma importância muito circunscrita, se não negligenciável (Lee *et al.*, 2012; Monteiro, 2010; Hyvert, 2009; Hoppe, 2008; 2005; Baroghel-Bouny, 2004b).

3.4.10 Difusão

A difusão é um dos indicadores mais importantes de durabilidade (Baroghel-Bouny, 2004b), que depende, por sua vez, de outros parâmetros, alguns dos quais já detalhados: da quantidade de cimento, da porosidade, do tempo de cura, do tipo e da quantidade de adições pozolânicas (Gonen e Yazicioglu, 2007).

3.4.11 Fissuração

No caso de o betão estar fissurado, a difusão do dióxido de carbono será mais rápida, pelo que a velocidade de carbonatação será superior (Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Houst e Wittmann, 2002), podendo ser explicado pelo facto das fissuras aumentarem a área de exposição aos agentes externos, ao mesmo tempo que estes têm acesso direto a uma zona mais interna do betão (Monteiro, 2010).

3.4.12 Resistência mecânica

A taxa de carbonatação, em geral, é inversamente proporcional à sua resistência à compressão (CEN, 2015; Lo e Lee, 2002), muito provavelmente porque um betão mais resistente poderá, também, ser mais compacto, com menor quantidade de vazios, oferecendo mais obstáculos ao ingresso dos agentes agressores.

3.4.13 Cloretos

A presença de cloretos poderá potenciar a velocidade de carbonatação por dois mecanismos: primeiro, porque sobe o limite de pH, a partir do qual a camada passivante é destruída (Saeki, Takada e Fujita, 1984); segundo, pelo aumento da solubilidade do hidróxido de cálcio (Lagerblad, 2001).

3.4.14 Estado de tensão do aço

Tal como sucede com a presença de cloretos, quando o aço está sujeito a elevados esforços de tração na presença de um meio agressivo propício à corrosão, esta poderá surgir com níveis de pH mais elevados do que o normal. Ou seja, a corrosão pode suceder com um ataque de menor intensidade ou

de forma muito mais rápida. Este tipo de corrosão ocorre frequentemente em elementos de betão armado pré e pós-esforçados, ou em peças em que a solicitação do aço é permanente e no seu limite de resistência, como por exemplo nas consolas (Helene, 2008; Medeiros e Grochoski, 2007; Polito, 2006; Rincón *et al.*, 1997).

3.5 Modificação das propriedades do betão pela carbonatação

Além da perda da alcalinidade do sistema poroso, observa-se a modificação de outras propriedades do betão devido ao processo de carbonatação. No Quadro 3.7 expõe-se um resumo destas alterações, acrescido de uma análise qualitativa das suas consequências (positivo, negativo e neutro) e com referência aos respetivos investigadores. Este quadro teve como ponto de partida um resumo mais simplificado de Czarnecki e Woyciechowski (2015).

Nos próximos parágrafos descrevem-se com mais pormenor as seis modificações das propriedades do betão pela carbonatação, que poderão ser mais relevantes, nomeadamente: o teor de água livre, a retração por carbonatação, a porosidade, a difusão, a permeabilidade e a resistência mecânica.

Quadro 3.7 - Modificação das propriedades do betão pela carbonatação

Fator	Resultado	Referências
Passivação das armaduras	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Figueiredo e Meira, 2013; Benítez <i>et al.</i> , 2008; Figueiredo <i>et al.</i> , 2008; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; Villain, Thiery e Platret, 2007; Baroghel-Bouny, 2004b; Liang e Lin, 2003; Lo e Lee, 2002; Rincón <i>et al.</i> , 1997; Parrott, 1990; RILEM, 1988; Saeki, Takada e Fujita, 1984)
	Superficial	● (Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Resistência à compressão	Global	● (Younsi, 2011; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006; Baroghel-Bouny, 2004b; Atiş, 2003; Sulapha <i>et al.</i> , 2003; Khan e Lynsdale, 2002) ● (Houst, 1992) ● (Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Retração	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Younsi, 2011; Houst, 1996)
Fissuração	●	(Houst e Wittmann, 2002; Houst, 1996)
Microfissuração no ITZ	●	(Houst, 1996)
Absorção de água	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Prof. da penetração de água sob pressão	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Densidade (aumento)	●	(Lee <i>et al.</i> , 2012; Younsi, 2011; Villain, Thiery e Platret, 2007; Ngala e Page, 1997)
Porosidade	●	(Lee <i>et al.</i> , 2012; Younsi, 2011; Hyvert, 2009; Villain, Thiery e Platret, 2007; Khan e Lynsdale, 2002; Khan, Lynsdale e Waldron, 2000; Ngala e Page, 1997; Houst, 1996; Ngala <i>et al.</i> , 1995) ● (Casore, 2008; Hoppe, 2008)
Macroporos (> 0.05 µm)	●	(Casore, 2008; Hoppe, 2008)
Microporos (< 0.05 µm)	●	(Hoppe, 2008)
Capilaridade	●	(Khan e Lynsdale, 2002; Khan, Lynsdale e Waldron, 2000; Ngala <i>et al.</i> , 1995)
Resistência ao gelo	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Suscetibilidade ao ataque por cloretos	●	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Suscetibilidade estado de tensão elevado	●	(Helene, 2008; Medeiros e Grochoski, 2007; Polito, 2006; Rincón <i>et al.</i> , 1997)
Captura do CO ₂ ambiental	●	(Lagerblad, 2005)

● positivo; ● negativo; ● neutro

3.5.1 Teor de água livre

Nas reações de carbonatação do hidróxido de cálcio e dos hidratos é necessário a libertação de água para o sistema poroso. É muito difícil prever qual o papel desta água no processo de carbonatação, pois tem funções contraditórias: por um lado, pode atrasar o processo de carbonatação, caso sature o sistema poroso; por outro lado, pode participar no transporte de agentes agressivos (Hoppe, 2008; Thiery, 2005).

3.5.2 Retração por carbonatação

Pese embora a carbonatação aumente a fase sólida do betão, verifica-se também uma retração do betão (Czarnecki e Woyciechowski, 2015; Houst, 1996) e que de acordo com Younsi (2011) poderão coexistir as seguintes três explicações para este fenómeno: dissolução dos cristais de *portlandite* ao mesmo tempo que experimentam tensões de compressão; redução da água quimicamente combinada; ou ainda a polimerização dos silicatos de cálcio hidratados, *CSH* (eq. 3.7 e 3.8).

3.5.3 Porosidade

À medida que ocorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio deposita-se na estrutura interna do betão, aumentando a sua densidade (Quadro 3.2), resultando na diminuição da porosidade (Lee *et al.*, 2012; Villain, Thiery e Platret, 2007; Ngala e Page, 1997).

Younsi (2011) estudou e compilou o estado do conhecimento, concluindo que a carbonatação dos hidratos do betão resulta no aumento da fase sólida entre 3 a 19%, dependendo se a cristalização do carbonato de cálcio se apresenta na forma de *aragonite* ou *vaterite*, originando uma grande redução da porosidade. O autor alerta, no entanto, que a porosidade não pode representar *per si* o desempenho face à carbonatação, principalmente para elevados volumes de adição e em ensaios acelerados.

Valcuende e Parra (2010) realizaram um estudo sobre betões, confirmando que o coeficiente de carbonatação poderia ser explicado pela porosidade, propondo o seguinte modelo (eq. 3.21) com elevada fiabilidade ($R^2=0.95$).

$$K = -0.23 + 4.47 \cdot d_{th} + 7.92 \cdot V_{0.065} \quad (\text{eq. 3.21})$$

K coeficiente de carbonatação (mm/mês^{0.5})

d_{th} diâmetro limite dos poros (μm)

$V_{0.065}$ volume dos poros superiores a $0.065 \mu\text{m}$ (cm^3/g)

A porosidade total varia conforme o tipo de adição e a sua proporção. Algumas investigações sugerem que existe uma tendência para a porosidade total aumentar e a porosidade capilar diminuir, com as

adições. Mas, se a pasta estiver carbonatada, com ou sem adições, os resultados tendem a ser opostos, com a porosidade total a diminuir e a porosidade capilar a aumentar (Khan e Lynsdale, 2002; Khan, Lynsdale e Waldron, 2000; Ngala *et al.*, 1995).

Hyvert (2009) sugere que a rede de ligação entre os poros fica obstruída com o processo de carbonatação, possivelmente devido ao facto do hidróxido de cálcio e os silicatos de cálcio hidratados ficarem cobertos com camadas de carbonato de cálcio, atrasando a degradação destes compostos.

Hoppe (2008) estudou betões com incorporação de cinzas de casca de arroz (15 e 25%), moídas ou em estado natural, como substituição do cimento, não tendo sido observadas melhorias na porosidade total. Mas, também concluiu que a carbonatação resultou no aumento dos microporos ($< 0.05 \mu\text{m}$) e na diminuição dos macroporos ($> 0.05 \mu\text{m}$).

Com resultados semelhantes, Casore (2008) estudou betões com adições como substituição de 90% do cimento (20% de cinzas volantes mais 70% de escória granulada de alto-forno), com e sem cal hidratada como substituição do agregado fino (20%), não observando diferenças na porosidade total, mas confirmando o refinamento dos poros por carbonatação, para as idades mais avançadas (300 dias).

3.5.4 Difusão e permeabilidade

De acordo com Thiery (2005) um dos aspetos positivos da carbonatação é a obstrução dos poros, pela deposição dos cristais de carbonato de cálcio, incrementando, dessa forma, a resistência à difusão no betão, incluindo ao dióxido de carbono. Younsi (2011), para além da difusão, admite que a carbonatação também diminuiu a permeabilidade do betão, embora não seja visível na carbonatação natural.

Esta tese também é corroborada por Basheer, Chidiact e Long (1996), que executaram ensaios *in situ* sobre 5 pontes de autoestradas e 6 pontes em estradas para camiões, concluindo ser possível correlacionar a permeabilidade ao oxigénio com a profundidade de carbonatação.

3.5.5 Resistência mecânica

De um modo geral, o processo de carbonatação promove um aumento das resistências mecânicas. Segundo Baroghel-Bouny (2004b), tal deve-se principalmente à diminuição da porosidade.

De acordo com Younsi (2011) os microcristais de carbonato de cálcio formados no processo de carbonatação colmatam parcialmente os poros do betão, incrementando as resistências mecânicas (compressão, tração e flexão), considerando, por isso mesmo, que o carbonato de cálcio gerado pela

carbonatação da *portlandite* pode ser considerado como um bom ligante. O autor também compilou alguns estudos que corroboram este comportamento, mas alerta para a tese de doutoramento de Houst (1992), na qual se verificou que quando o teor em clínquer foi diminuído em 40% por via da incorporação de adições, as resistências mecânicas após carbonatação também diminuíram.

Atiş (2003) realizou ensaios de carbonatação acelerada sobre betões, com adição de cinzas volantes como substituição do cimento, até 70%, observando uma forte correlação linear entre a resistência à compressão e a profundidade de carbonatação. O autor sugere mesmo, ser possível prever a profundidade de carbonatação a partir da resistência à compressão, com um coeficiente de correlação de 0.90.

Sulapha (2003) citado por Hoppe (2008) estudou betões com incorporação de cinzas volantes e escórias granuladas de alto-forno, verificando também uma grande correlação entre a profundidade de carbonatação e a resistência à compressão.

Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) investigaram betões e argamassas com incorporação de cinzas calcárias e siliciosas, obtendo também a mesma conclusão.

Khan e Lynsdale (2002) observaram, também, este comportamento, realizando estudos em betões com misturas binárias e ternárias, com adições em substituição do cimento por cinzas volantes (0 a 40%) e sílica de fumo (0 a 15%), sugerindo que à medida que o processo de carbonatação avançava o betão endurecia, incrementando as resistências mecânicas.

3.6 Avaliação experimental da carbonatação

3.6.1 Métodos de exposição experimental da carbonatação

Os ensaios de carbonatação podem ser efetuados com dois tipos de exposição: natural ou acelerada. A exposição natural reflete melhor a realidade, no entanto, o ensaio terá de ser muito longo, porque a velocidade de carbonatação em ambiente natural é lenta devido à baixa temperatura e à reduzida concentração de dióxido de carbono. Na exposição acelerada os provetes são submetidos a uma câmara climática, hermética, com regulação da concentração de dióxido de carbono, humidade e temperatura, sendo muito útil e conveniente para estudar a carbonatação num prazo relativamente reduzido (Younsi, 2011; Monteiro, 2010; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006).

Mas, como é evidente, os ensaios em câmara climática são diferentes do fenómeno natural (Lee *et al.*, 2012). Como, provavelmente, também são diferentes as modificações nas características da

microestrutura do betão, como por exemplo, a difusão do dióxido de carbono e a permeabilidade (Younsi, 2011).

Mas, mesmo assim, é possível relacionar os dois ensaios. Casore (2008) observou uma boa correlação entre o ensaio acelerado e natural, com idades até aos 300 dias ($R^2 > 0.84$). Num contexto semelhante, Ho e Lewis (1987) relacionaram os dois tipos de ensaios com o seguinte modelo (eq. 3.22), mas subsiste a dificuldade da obtenção de dois parâmetros ambientais, que podem ser considerados numa primeira aproximação conservativa: $\alpha = 7.2$ com temperatura a 20 °C e humidade relativa a 50%; $\beta = 1.4$.

$$K_a = \alpha \cdot \beta \cdot K_n \quad (\text{eq. 3.22})$$

K_a coeficiente de carbonatação acelerada (mm/ano^{0.5}) α coeficiente que depende da diferença da concentração de CO₂ (-)
 K_n coeficiente de carbonatação natural (mm/ano^{0.5}) β coeficiente que depende das condições ambientais (-)

Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) propuseram uma outra expressão, independente do volume de adições ou do tipo de cinzas volantes incorporadas no betão (eq. 3.23). Contudo, mantêm-se as dificuldades para afinar um parâmetro ambiental, A , que depende das condições ambientais reais, tais como: a concentração de dióxido de carbono, a humidade relativa do ar, a temperatura ambiente, a possibilidade de chuva, entre outros. Como ponto de partida, poderá usar-se a expressão eq. 3.24.

$$D_{n,t} = A \cdot D_a \cdot \sqrt{t} \quad (\text{eq. 3.23})$$

$$A = 0.22 \cdot \frac{C^{0.56}}{RH} \quad (\text{eq. 3.24})$$

$D_{n,t}$ prof. de carbonatação em ambiente natural (mm) A coef. que depende das condições ambientais reais (-)
 D_a prof. de carbonatação acelerada, durante 1 mês (mm) t duração da exposição natural (meses)
 C concentração de CO₂ ambiental (ppm) RH humidade relativa ambiental (%)

Além destes obstáculos, é extremamente relevante dar nota que os diversos trabalhos experimentais sobre o fenómeno de carbonatação não possuem uma base normativa sólida. No Quadro 3.8 apresenta-se um pequeno levantamento - nada exaustivo - dos procedimentos e parâmetros adotados por diversos investigadores, podendo-se constatar: nem sempre é indicado o acondicionamento efetuado ou executado o isolamento dos provetes, o teor de dióxido de carbono pode ir desde a exposição natural até aos 90%, a humidade relativa também é preconizada com diversos critérios, entre outras diferenças flagrantes. Por isso, falta um fio condutor que permita uma melhor comparação dos diversos trabalhos, ou seja, um conjunto de normas e procedimentos mais robustos. Apenas para dar o exemplo nacional, o documento normativo mais recente é a *NP EN 12390* (CEN, 2020a), mas antes de 2020 era possível o uso da especificação *LNEC E 391* (1993a), mas também as pré-normas

FprCEN/TS 12390-12:2010 (CEN, 2010) e EN 12390-x:2012 (CEN, 2012a), conjuntamente com a CPC-18 (RILEM, 1988).

Quadro 3.8 - Parâmetros dos ensaios de carbonatação

Precondicionamento		Câmara climática						Norma	Referência
Meio	T	HR	Tempo	Isolamento	CO ₂	T	HR		
[-]	[°C]	[%]	[dias]	[S/N]	[%]	[°C]	[%]		
Estufa	60	ND	2d	N	20±3	20±2	70±5	ND	(Li <i>et al.</i> , 2017)
Estufa	23±3	55±5	20d	S	5±1	ND	60±5	ND	(Medeiros, Raisdorfer e Filho, 2017)
-	-	-	-	N	1	20	60	EN 13295 (UNE, 2005)	(Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
Câmara	20	65	28d	S	5	20	65	E 391 (LNEC, 1993a)	(Neves <i>et al.</i> , 2015)
-	-	-	-	S	5	20	65	E 391 (LNEC, 1993a)	(Aguiar e Júnior, 2013)
ND	ND	ND	ND	N	5	20	60	ND	(Lee <i>et al.</i> , 2012)
-	-	-	-	S	20	23	70	ND	(Chang e Chen, 2006)
Estufa	ND	65	14d	S	10	25±5	63±5	ND	(Song <i>et al.</i> , 2006)
-	-	-	-	S	2	21	ND	ND	(Lo e Lee, 2002)
-	-	-	-		Natural	20-25	<50	ND	(Houst e Wittmann, 2002)
-	-	-	-		80-90	ND	76	ND	(Houst, 1996)

ND - não disponível

3.6.2 Indicador ácido-base

O método mais utilizado para avaliar a frente de carbonatação do betão é a medição do seu pH com um indicador de fenolftaleína (Torgal *et al.*, 2012; Younsi, 2011; McPolin *et al.*, 2007; Simas, 2007; Villain, Thiery e Platret, 2007; Chang e Chen, 2006; Rincón *et al.*, 1997). A fenolftaleína, tal como outros indicadores ácido-bases, não mede a carbonatação diretamente, mas sim o pH (Lee *et al.*, 2012; Neville, 2003) e apresenta uma gama de viragem entre um pH de 8.2 a 10 (incolores a violeta), não sendo no entanto um dado absolutamente consensual na bibliografia. A título de exemplo, o Quadro 3.9 expõe intervalos de viragem do pH da fenolftaleína e timolftaleína, de acordo com diversos autores.

Quadro 3.9 - pH de viragem da fenolftaleína e timolftaleína

Fenolft. Referências	Timolft. Referências
8.3-10 (Thiery, 2005; Cunha e Helene, 2001)	9.3-10.5 Lee <i>et al.</i> , 2012; Thiery, 2005; Rincón <i>et al.</i> , 1997)
8.2-9.8 (Neville, 2003)	
8.3-9.5 (Lee <i>et al.</i> , 2012)	10.5 (Czarnecki e Woyciechowski, 2015)
> 9 (Lo <i>et al.</i> , 2016; Aguiar e Júnior, 2013; Simas, 2007; Chang e Chen, 2006)	
≈9.5 (Younsi, 2011; Valíková, 2010; McPolin <i>et al.</i> , 2007; Rodrigues, 1998)	
9 (Medeiros, Raisdorfer e Filho, 2017; Siddique, 2011; Baroghel-Bouny, 2004b; Tuutti, 1982)	
8.5 (Czarnecki e Woyciechowski, 2015)	

Alguns investigadores apontam insuficiências na utilização deste indicador. De acordo com Lo e Lee (2002) a frente de carbonatação é mais profunda do que a registada pela fenolftaleína, subsistindo uma zona parcialmente carbonatada, sem possibilidade de ser avaliada pela fenolftaleína. Para Houst e Wittmann (2002) a profundidade de carbonatação medida com a fenolftaleína não corresponde ao perfil de carbonatação, uma vez que os seus mecanismos de propagação são complexos, não podendo ser descritos por um método tão simples. Segundo Torgal *et al.* (2012) a fenolftaleína é um indicador pobre para estimar a profundidade de carbonatação, considerando ainda que a sua utilização generalizada na investigação da carbonatação poderá ter enviesado algum conhecimento adquirido. No mesmo alinhamento, Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat (2006) admitem que o início da corrosão das armaduras é uma das fases críticas para a determinação da vida de serviço de uma estrutura de betão armado e, por isso mesmo, seria conveniente utilizar uma ferramenta mais precisa do que a fenolftaleína, para antecipar os resultados face aos métodos tradicionais. Lee *et al.* (2012) acrescentam ainda que os novos materiais não cimentícios, com pH situado abaixo dos 9, não podem ser avaliados por fenolftaleína.

É importante acrescentar a estes inconvenientes que a fenolftaleína consta da lista de candidatos da *European Chemicals Agency (ECHA)*, devido aos seguintes riscos: R45 carcinogénico (categoria 2); R68 mutagénico (categoria 3); e R62 tóxico para a reprodução (categoria 3) (CEN, 2012a).

Existem outras possibilidades, tais como: o vermelho de cresol (pH=7.2-8.8), o amarelo de alizarina (pH=10.0-12.1), a tropaeolina-0 (pH=11.1-12.7) ou a timolftaleína (pH=9.3-10.5) (Lee *et al.*, 2012; Thiery, 2005; Rincón *et al.*, 1997) (Quadro 3.9). A timolftaleína é o indicador preconizado na pré-norma *EN 12390-x:2012* (CEN, 2012a), sendo também uma das possibilidades indicadas na mais recente norma, *NP EN 12390* (CEN, 2020a), mas não são encontradas ainda muitas investigações com o seu uso.

A vantagem dos indicadores de pH está na facilidade e rapidez na avaliação de uma fronteira, onde de um lado estará o betão saudável e do outro lado, o betão carbonatado. Mas, o grande inconveniente é que essa linha não é perfeitamente coerente, pois apenas diferenciam betões totalmente carbonatados e inalterados: poderá suceder, por exemplo, um betão 90% carbonatado apresentar-se como inalterado perante um indicador ácido-base. Por este motivo, pode-se então admitir que a frente de carbonatação não é abrupta, mas sim gradual, com três zonas notáveis: uma primeira zona perto da superfície, completamente carbonatada, ou carbonatada de forma homogénea; uma segunda zona de transição, denominada frente de carbonatação, onde o grau de carbonatação decresce até zero; e uma terceira zona que não apresenta qualquer vestígio de carbonatação (Monteiro, 2010; Houst e Wittmann, 2002).

Alguns autores relacionam ainda a evolução do pH com o grau de carbonatação (Janotka, Bačuvčík e Paulík, 2018; Valíková, 2010; Chang e Chen, 2006) (Quadro 3.3).

Além destes aspetos, deve-se acrescentar o rigor sobre a concentração dos indicadores, pois embora não tenha de ser obrigatoriamente rigorosa, deveria ser a mesma para todas as investigações, de modo que os ensaios fossem comparáveis (Neville, 2003). Segundo a especificação do *LNEC* (1993a) ou Polito (2006), bastará uma solução alcoólica de fenolftaleína a 0.1%. De acordo com a pré-norma *FprCEN/TS 12390* (CEN, 2010) é descrito de forma mais estrita que deverá ser utilizado uma solução de 1 g de pó de fenolftaleína, dissolvida numa solução de 100 ml contendo 70 ml de etanol e 30 ml de água destilada. Também, a pré-norma *EN 12390-x: 2012* (CEN, 2012a) refere 1% de timolftaleína em 70% de etanol. A *NP EN 12390* (CEN, 2020a) prescreve a diluição de 0.8 g de pó de fenolftaleína numa solução de 70 ml de etanol e 30 ml de água deionizada. Num sentido semelhante, Rincón *et al.* (1997) descrevem que os indicadores deverão ser produzidos a partir de 1 g de fenolftaleína, adicionada a 49 g de álcool e 50 g de água, ou em alternativa, poderá ser utilizado 1 g de timolftaleína adicionado a 99 g de água.

3.6.3 Análises termogravimétricas

A metodologia quantitativa mais simples e a mais usada para avaliar a carbonatação é análise termogravimétrica (*TG*) associada à análise termogravimétrica diferencial (*DTG*), ou análise termo-diferencial (*ATD*), entre outras variantes (Villain, Thiery e Platret, 2007; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006). A termogravimetria mede continuamente a variação da massa de uma pequena amostra, submetida a um progressivo aumento da temperatura (normalmente a uma taxa de aquecimento fixa), permitindo observar para determinados intervalos de temperatura a alteração de massa dos seus compostos e, conseqüentemente, permite a sua identificação e quantificação. Precisamente por esse motivo, é uma técnica de análise muito usada para avaliação da decomposição das seguintes substâncias: hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, ou água quimicamente combinada com os hidratos, *CSH* ou *CAH* (Anjos *et al.*, 2012; Younsi, 2011; Hyvert, 2009).

A vantagem desta metodologia é a rapidez do ensaio e a utilização de amostras extremamente reduzidas (Juraitis *et al.*, 1989b), sendo também de salientar a sua sensibilidade para quantificação dos cristais de hidróxido de cálcio (*portlandite*) quando possuem dimensões muito reduzidas ($\leq 10 \mu\text{m}$), o que sucede quando são produzidas amassaduras de baixa razão *A/L*. Nestes casos, estes cristais podem ser amorfos para outras técnicas, tais como a difração de raios X (*DRX*) ou a espectroscopia de energia dispersiva (*EED*) (Slamečka e Škvára, 2002; Chaussadent, 1999).

Esta metodologia, porém, apresenta algumas dificuldades, como a falta de consenso relativamente às faixas de temperatura em que ocorrem determinadas reações de decomposição, ou mesmo, as complicações que surgem com eventuais sobreposições dessas mesmas reações (Anjos *et al.*, 2012; Younsi, 2011; Villain, Thiery e Platret, 2007; Thiery, 2005).

3.6.4 Microscópio eletrônico de varrimento

O microscópio eletrônico de varrimento (*MEV*) possibilita a observação da carbonatação dos hidratos e as respetivas alterações na microestrutura (Delmi, 2004), sendo um poderoso meio de avaliação, possuindo uma capacidade de ampliação que pode balizar-se desde as 10x às 18000x, com uma boa profundidade de campo na ordem dos 30 μm . Alguns microscópios permitem ainda a análise simultânea por espectroscopia de energia dispersiva (*EED*), proporcionando a quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras. Estas técnicas são geralmente complementadas com a difração de raios X (*DRX*).

3.6.5 Difração de raios X

A difração de raios X (*DRX*) é uma técnica que proporciona a caracterização cristalográfica de sólidos, as fases presentes, o estado policristalino, a orientação e tensão do material (Monteiro, 2004), permitindo determinar a proporção quantitativa dos vários elementos cristalizados - como por exemplo o carbonato de cálcio – bem como a distinção das suas formas cristalizadas: *calcite*, *aragonite* ou *vaterite* (Younsi, 2011; Hyvert, 2009). No entanto, tem o inconveniente de não identificar os compostos amorfos ou semicristalinos (Hyvert, 2009).

3.6.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*) possibilita a quantificação do tamanho médio dos poros, o volume total de poros ou a sua distribuição, sendo um ensaio fundamental para o estudo das alterações da microestrutura devido à carbonatação (Hyvert, 2009).

3.6.7 Gamadensímetro

O gamadensímetro baseia-se na absorção de gaios γ emitidos por uma fonte radioativa ^{137}Cs . Permite executar ensaios não destrutivos, construindo perfis de carbonatação no mesmo provete ao longo do tempo de exposição ao dióxido de carbono. (Younsi, 2011; Hyvert, 2009; Villain, Thiery e Platret, 2007; Thiery, 2005).

3.6.8 Variação da massa

É possível correlacionar o aumento da massa dos provetes com a profundidade de carbonatação, admitindo-se que a sua compactação é igual. Esta tendência é sustentada por algumas investigações, tais como: os estudos em argamassas de Hyvert (2009) com diferentes concentrações de CO₂ (natural até 50%) para diversas idades (28 aos 296 dias); a investigação sobre betões de Younsi (2011) executada em ensaios acelerados e naturais (até dois anos); ou o trabalho de Gonen e Yazicioglu (2007) em betões submetidos a ensaios acelerados e naturais (até aos 575 dias).

3.7 Avaliação numérica da carbonatação

Estão disponíveis diversos modelos para avaliar a carbonatação (Wang *et al.*, 2013), podendo classificar-se de macro, meso ou micro: os mais simples são macro, os que descrevem fenómenos físicos e químicos são micro, enquanto os meso estão num estágio intermédio (Nilsson e Fridh, 2009). Nesta tese são apresentados apenas os modelos mais simples e tradicionais, com algumas variações.

Os modelos são sempre simplificações da realidade, devendo ser interpretados como tal e, por esse motivo, a experiência mostra que dependendo do modelo utilizado a previsão da vida útil pode ser diferente (Baroghel-Bouny, 2004b). Note-se ainda que a maioria dos modelos são expressões válidas apenas numa direção, mas na realidade, a geometria das peças de betão tem influência na profundidade e carbonatação (Nilsson e Fridh, 2009), como por exemplo, a profundidade de carbonatação nos cantos das peças de betão é superior às restantes áreas das estruturas em cerca de 40% (Liang, Qu e Liang, 2002). Além disso, os modelos atuais necessitam ser adaptados aos novos ligantes e em diferentes condições ambientais (Nilsson e Fridh, 2009).

3.7.1 Modelo t

Em condições naturais de exposição, a velocidade da frente de carbonatação tem início na superfície do betão - incluindo a superfície das fissuras - avançando para o interior a uma velocidade geralmente proporcional à raiz quadrada do tempo, com uma evolução cada vez mais lenta à medida que os produtos da reação de carbonatação ficam depositados no sistema poroso (Khan e Lynsdale, 2002). Esta velocidade pode ser descrita pela seguinte expressão (eq. 3.25), mas como só tem um parâmetro é também muito limitada, não sendo capaz de descrever convenientemente o fenómeno (Wang *et al.*, 2013).

$$v = \sqrt{t} \quad (\text{eq. 3.25})$$

v velocidade de propagação da carbonatação (mm.ano⁻¹) t tempo (anos)

3.7.2 Modelo k-0.5

De forma a ter em consideração as propriedades do betão, vários autores propõe uma expressão mais completa, sendo adotado um coeficiente, K , denominado de coeficiente de carbonatação (Valcuende e Parra, 2010; Alexander, Mackechnie e Yam, 2007; McPolin *et al.*, 2007; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006; LCPC, 2002; Rincón *et al.*, 1997). Este depende do material, da dosagem de ligante, da razão A/L , entre outros parâmetros, podendo admitir-se que um betão de baixa resistência é representado por um coeficiente de 6 mm/ano^{0.5} e, pelo contrário, um betão resistente à carbonatação durante 50 a 70 anos com um recobrimento entre 30 a 40 mm é representado por um coeficiente entre 3 a 4 mm/ano^{0.5} (LCPC, 2002).

$$x = K \cdot t^{0.5} \quad (\text{eq. 3.26})$$

x profundidade da frente carbonatada (mm)
 K coeficiente de carbonatação (mm/ano^{0.5}) t tempo (anos)

Mas, provavelmente, estes coeficientes poderão não ser conservativos, considerando o estudo alargado de Monteiro (2010) que recolheu e analisou uma década de dados de profundidade de carbonatação, oriundos de inspeções executadas pelo *ICIST* entre 1998 a 2008, a 35 estruturas com idades compreendidas entre 4 a 65 anos e recobrimento médio de 24.7 mm. Com estes registos, o autor obteve com o modelo $k-0.5$ um coeficiente de carbonatação médio de 3.40 ± 0.8 mm/ano^{0.5}, mas a maioria das estruturas apresentava níveis médios ou elevados de fendilhação e uma menor fração apresentava destacamento ou corrosão.

3.7.3 Modelo k-n

Alexander, Mackechnie e Yam (2007) propõem uma expressão mais genérica, com a introdução do fator de potência, n , que depende das condições ambientais e do betão (eq. 3.27). De facto, o fator de potência é normalmente 0.5, representando condições de difusão ideais (eq. 3.26). Mas quando as condições de difusão não são ideais o valor de n deverá ser diferente, podendo variar entre 0.3 a 0.6, no caso de o betão estar sujeito a ciclos de molhagem e secagem, porque a difusão do dióxido de carbono pode ser mais lenta. Pelos mesmos motivos, no caso do betão se apresentar fissurado ou mesmo microfissurado, a difusão do dióxido de carbono será mais rápida, pelo que n deve ser superior a 0.5. Nos estudos destes investigadores os valores de n variaram entre 0.4 a 0.5.

$$x = K \cdot t^n \quad (\text{eq. 3.27})$$

x profundidade da frente carbonatada (mm) t tempo (anos)
 K coeficiente de carbonatação (mm/ano^{0.5}) n fator de potência (-)

3.7.4 Modelo fundamental baseado na 1ª Lei de Fick

Diversos autores, tais como Younsi (2011), Houst e Wittmann (2002), Liang, Qu e Liang (2002) ou ainda He e Jia (2011), admitem que a cinética da reação de carbonatação pode ser entendida como um processo de difusão de um gás (CO_2) através de um sistema poroso, podendo por isso mesmo, ser aplicada a *1ª lei de Fick* (eq. 3.28) (Shu *et al.*, 2013). Esta pode ainda ser reescrita conforme as equações 3.29 e 3.30, observando-se semelhanças com as expressões dos modelos anteriores, inclusivamente, contendo também um parâmetro, A , que depende de vários fatores ambientais ou do próprio material, nem sempre de fácil interpretação. No entanto, de acordo com Houst e Wittmann (2002) estas incertezas, tal como as heterogeneidades da hidratação ou o efeito parede, esbatem-se com o tempo.

$$x = \sqrt{\frac{2 \cdot D \cdot c}{a}} \cdot t^{0.5} \quad (\text{eq. 3.28})$$

$$x = A \cdot t^{0.5} \quad (\text{eq. 3.29})$$

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot D \cdot c}{a}} \quad (\text{eq. 3.30})$$

x	profundidade da frente carbonatada (m)	t	tempo (anos)
D	coeficiente de difusão do CO_2 no betão (m^2/s)	a	concentração de compostos reativos/ CO_2 absorvido ou carbonatável (kg/m^3)
c	concentração de CO_2 na atmosfera (kg/m^3)	A	parâmetro que depende das características ambientais e do betão (-)

3.7.5 Modelos mais avançados

Não são detalhados modelos mais complexos, mas descrevem-se muito sucintamente outras propostas que explicam o fenómeno da carbonatação.

Wang (2013) manipulou o modelo $k-n$ com resultados prévios de profundidades de carbonatação, propondo dois modelos otimizados: $k-m-CS$ (*compressive strength*) para diferentes resistências à compressão; $k-m-RF$ (*replacing ratio of fly ash*) para o caso de incorporação de cinzas volantes.

He e Jia (2011) propõem uma expressão validada para substituição do cimento por cinzas volantes, até 25%, que depende do volume de substituição e da constituição do betão.

Liang, Qu e Liang (2002) sugerem um modelo estatístico de forma a ultrapassar as dificuldades de avaliação das variáveis ambientais e do betão. Este é indicado para a previsão da profundidade de carbonatação de estruturas existentes, mas poderá ser adotado na investigação em laboratório, desde que se disponha de um conjunto alargado de provetes.

Alexander, Mackechnie e Yam (2007) elaboraram um modelo baseado no método dos mínimos quadrados, para conjuntos de betões que se considerem semelhantes ou que estejam sujeitos a ambientes semelhantes, permitindo prever a profundidade de carbonatação no tempo, em função da profundidade de carbonatação medida *in situ*.

Papadakis (2000b) propõe uma forma analítica para investigar a evolução da carbonatação acelerada no tempo, válida quando existe hidratação completa do cimento e das adições, para uma humidade relativa superior a 50%.

Outros investigadores não têm apenas em consideração os aspetos mais simples do material e do ambiente. Por exemplo, o modelo de Bakker exprime a profundidade de carbonatação em função dos ciclos de molhagem e secagem (Younsi, 2011; Monteiro, 2010; Hyvert, 2009; Nilsson e Fridh, 2009). Ou a expressão unidimensional de Liang e Lin (2003) que descreve o transporte do dióxido de carbono no betão, bem como os fenómenos físicos e químicos envolvidos. Outros modelos têm abordagens probabilísticas (Hyvert, 2009) ou a consideração dos períodos de iniciação e corrosão (LNEC, 2005b).

Também se encontram disponíveis modelos bem mais complexos, que incorporam a cinética das reações e a hidratação de vários compostos do betão, como por exemplo os modelos de Saetta *et al.* (2004), Delmi (2004), Bary e Sellier (2004), Thiery (2005), ou de Hyvert (2009).

3.8 Mitigação da carbonatação

A proteção do betão perante a carbonatação pode ser efetivada por diversos mecanismos, como por exemplo, com a redução da razão A/L , resultando na diminuição da porosidade, dificultando assim o acesso do agente agressivo. Com menos garantias, a proteção também pode ser alcançada pelo aumento da resistência mecânica, uma vez que geralmente é acompanhado da redução da porosidade. Outras soluções incluem revestimentos, tais como pinturas, rebocos, elementos cerâmicos, ou outras barreiras contra os agentes agressivos (Parrott, 1990), ou ainda, a utilização de revestimentos alcalinos atuando como proteção química (Reis *et al.*, 2018a; Soares, 2015).

No âmbito desta investigação, interessam as soluções que intervêm na composição inicial do betão, tal como a incorporação de hidróxido de cálcio, que poderá ser introduzido como substituto do cimento ou do agregado fino.

De acordo com Casore (2008) a adição de cal hidratada poderá ser eficiente na proteção frente à carbonatação, devido a duas vantagens: reposição da reserva alcalina do betão; e o aumento da formação de iões OH^- , auxiliando a formação de mais silicatos de cálcio hidratados, *CSH*.

Anjos *et al.* (2012) conduziram estudos de pastas com elevado volume de cinzas volantes como substituição do cimento Portland (50 a 70%), em misturas binárias combinadas com metacaulino (20%) ou com cal hidratada (3 e 5%). Os autores observaram que a adição de cal hidratada elevou substancialmente o teor de hidróxido de cálcio remanescente, para valores próximos dos das pastas de cimento Portland.

Filho (2008) estudou a carbonatação de misturas com incorporação de cinzas volantes, com adição artificial de hidróxido de cálcio, concluindo que o hidróxido não deu origem a uma variação significativa na composição química da matriz, mas resultou na aceleração da cinética das reações devido à maior disponibilidade inicial de hidróxido de cálcio.

Dal Ri (2002) experimentou a aplicação de cal hidratada, como adição ao cimento, em betões com diversas adições: cinzas volantes, cinzas de casca de arroz e escórias granuladas de alto-forno. A autora não estudou a carbonatação, mas observou que a introdução de cal hidratada resultou no aumento das resistências mecânicas e do pH.

Capítulo
4
Materiais

4.1 Introdução

Neste capítulo são caracterizados detalhadamente todos os materiais de fabrico dos betões, argamassas e pastas: agregados, cimento, cinzas volantes, cal hidratada, metacaulino, superplastificante, e por fim, a água da amassadura. Também é coligido um resumo das principais características dos agregados e dos ligantes, facilitando a sua comparação. As análises, qualitativas e quantitativas, incidem sobre os atributos que se consideram mais importantes para esta investigação. Por vezes são realizados mais do que um tipo de ensaio para compreensão de determinadas propriedades dos materiais. Tal não deverá ser observado de uma forma meramente redundante, mas sim, como uma confirmação recorrendo a diferentes metodologias, ou mesmo, como uma perceção diferenciada de um determinado parâmetro a estudar.

É ainda executada uma análise aprofundada sobre os procedimentos de ensaios de dissolução seletiva por ataque com ácido fluorídrico, nas cinzas volantes, mobilizando-se meios suplementares para comprovação dos resultados, tais como: fluorescência de raios X (*FRX*), difração de raios X (*DRX*) e microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) combinada com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*).

Ainda neste capítulo é incorporada uma pequena secção com a descrição dos conceitos mais utilizados de estatística descritiva, na análise de resultados da investigação.

A grande maioria dos ensaios foram executados no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil, inserido no *Laboratório Professor Júlio Barreiros Martins*, da Universidade do Minho, localizado no Campus de Azurém, da Cidade de Guimarães. Os restantes foram executados na Unidade de Investigação & Desenvolvimento em Materiais (*UIDM*), da Escola de Tecnologia e Gestão, do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (*ESTG - IPVC*).

4.2 Estatística

Como é a primeira abordagem experimental da investigação, incluiu-se uma pequena secção referente aos conceitos estatísticos mais utilizados na análise de resultados. Praticamente todos os ensaios foram alvo de análise estatística mais ou menos complexa, em função dos próprios dados obtidos ou dos objetivos pretendidos.

Numa primeira instância os resultados obedeceram a procedimentos normalizados, o que *per si* já incorpora um enquadramento estatístico. Além disso, a maioria dos resultados finais é gerada de uma média aritmética de resultados unitários, que pode ser facilmente descrita pela eq. 4.1. Esta média é muitas vezes acompanhada do coeficiente de variação (*c.v.*), com a vantagem de exprimir o erro sob a forma de percentagem (eq. 4.2 e 4.3). Finalmente, um outro parâmetro estatístico recorrente nesta tese é o índice de atividade (*IA*), que compara diretamente duas variáveis de forma percentual (eq. 4.4). Quando não especificado, a comparação é relativamente à mistura de referência (*mistura I*).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{eq. 4.1})$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{eq. 4.2})$$

$$c. v. = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (\text{eq. 4.3})$$

$$IA = \frac{x - y}{y} \quad (\text{eq. 4.4})$$

\bar{x} média aritmética	s desvio padrão	$c. v.$ coeficiente de variação (%)	
x_i resultados	n número de	IA índice de atividade de x em função de y (%)	x, y resultados

4.3 Agregados

Foram usados três tipos de agregados diferentes: uma areia rolada do Rio Douro, extraída na localidade de Entre-os-Rios, com designação comercial de *areia 0/4* e duas britas graníticas provenientes da pedreira “*Sorte do Mato do Monte das Lagedas*”, no distrito de Guimarães, com a designação comercial de *brita 4/8* e *brita 6/12*. Estes materiais foram analisados quanto à sua granulometria, densidade, baridade, absorção de água e teor de humidade.

4.3.1 Análise granulométrica

Realizou-se o ensaio de análise por peneiração com lavagem, seguida de peneiração a seco, de acordo com a *NP EN 933-1: 2000* (IPQ, 2000). Utilizaram-se três amostras, cada uma representativa de cada tipo de agregado. Estas foram lavadas em água corrente, com recurso a um peneiro de 0.063 mm, até que a água que as atravessava ficasse absolutamente límpida. Descartaram-se assim as partículas mais

finas. Posteriormente, secaram-se as amostras em estufa ventilada a 110 ± 5 °C, até se obter uma massa constante, que foi definida quando a diferença de duas pesagens sucessivas efetuadas com 1 hora de intervalo não fosse superior a 0.1%. Adquiriram-se por este processo provetes secos, com as massas aproximadas de 0.52 kg de *areia 0/4*, 1.23 kg de *brita 4/8* e 1.65 kg de *brita 6/12*. A série de peneiros utilizados apresentava as aberturas quadradas de 0.063, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6.35, 8, 12.7 e 16 mm, montados numa coluna de peneiros, que foram agitados mecanicamente.



Figura 4.1 - Ensaio granulométrico da areia: coluna de peneiros (1)(2), pesagem (3) e resultado (4)

Após agitação completa, pesou-se o material retido em cada peneiro (R_i), incluindo o material peneirado no fundo (P), como representado na Figura 4.1. Calcularam-se as massas retidas como percentagem da massa da amostra original, seguido do cálculo das respetivas massas cumulativas e percentagem de finos (eq. 4.5). Os resultados foram validados com recurso a uma expressão analítica (eq. 4.6). Para o cálculo do módulo de finura (μ) procedeu-se de acordo com Coutinho (2006a), mas adaptado à série de peneiros utilizada, conforme a seguinte expressão (eq. 4.7).

$$f = \frac{(M_1 - M_2) + P}{M_1} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.5})$$

$$\frac{M_2 - \sum(R_i + P)}{M_2} \cdot 100 < 1\% \quad (\text{eq. 4.6})$$

$$\mu = \frac{\sum \% \text{ retidos acum. peneiro } 0.125 \text{ ao } 63\text{mm}}{100} \quad (\text{eq. 4.7})$$

f	percentagem de finos que passa no peneiro 63 μm (%)	M_1	massa seca do provete do ensaio (kg)
R_i	massa retida no peneiro i (kg)	M_2	massa seca do material com granulometria $> 63 \mu\text{m}$ (kg)
μ	módulo de finura (-)	P	massa do material peneirado retido no fundo (kg)

Considerando que o módulo de finura representa a dimensão média ponderada do peneiro, do qual é retido o material (Coutinho, 2006a), determinou-se o diâmetro médio correspondente ao módulo de finura. Também calculou-se o diâmetro médio das partículas, correlacionado com o parâmetro d_{50} , sendo definido como o diâmetro teórico pelo qual passam 50% das partículas. Ainda para caracterização dimensional, foram determinadas as dimensões máximas e mínimas dos agregados, de acordo com dois critérios: a máxima dimensão do agregado, como a menor abertura do peneiro através do qual passam

mais de 90% do material; a mínima dimensão do agregado, como a maior abertura do peneiro através do qual passam menos de 5% do material (Coutinho, 2006a; ASTM, 2001). Paralelamente, considerou-se o critério de *Faury*, com interesse para o cálculo das composições de betão, de acordo com a seguinte expressão (Coutinho, 2006b).

$$D = d_1 + (d_1 - d_2) \cdot \frac{x}{y} \tag{eq. 4.8}$$

- | | | | |
|-------|--|-------|--|
| D | máxima dimensão do agregado (mm) | d_2 | abertura do peneiro seguinte a d_1 (mm) |
| d_0 | abertura do primeiro peneiro que deixa passar todo o material (mm) | x_i | peso das partículas retidas em d_1 (%) |
| d_1 | depois de d_0 , maior abertura do peneiro no qual já se recolhe as maiores partículas (mm) | y | peso das partículas que passam em d_1 e que ficam retidas em d_2 (%) |

Os resultados de todas estas análises encontram-se na Figura 4.2 e no Quadro 4.1. Verificam-se algumas disparidades entre o nome comercial das duas britas e a máxima dimensão do agregado, bem como, entre a *brita 6/12* e o seu diâmetro mínimo. Admite-se, no entanto, que estas diferenças se podem dever à série de peneiros utilizada. Concluiu-se, também, que a areia é constituída maioritariamente por partículas finas, sendo mais evidente quando comparado o diâmetro médio (inferior a 0.8 mm) com a dimensão máxima do agregado (4.2 mm). A percentagem de finos dos agregados é relativamente baixa, estando compreendida entre 0.2 a 0.4% e foi removida na lavagem dos agregados no início do ensaio.

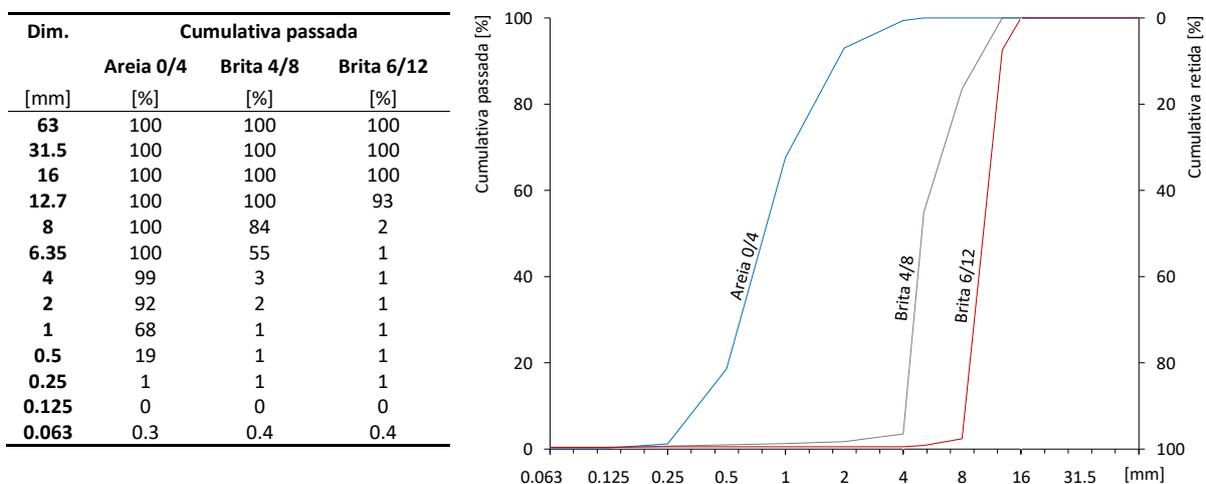


Figura 4.2 - Curva granulométrica dos agregados

Quadro 4.1 - Resumo das características geométricas dos agregados

Nome comercial		Areia 0/4	Brita 4/8	Brita 6/12
Finos f	[%]	0.2	0.4	0.3
Módulo Finura (μ)	[-]	3.2	6.5	8.0
Diâm. médio (d_{μ})	[mm]	0.6	5.3	8.0
Diâm. médio (d_{50})	[mm]	0.8	6.1	10.5
Dmáx D (ASTM)	[mm]	2.0	12.7	12.7
Dmáx D (Faury)	[mm]	4.2	10.3	13.1
Dmín. d (ASTM)	[mm]	0.3	4.0	8.0

4.3.2 Massa volúmica das partículas e absorção de água

A análise da massa volúmica e absorção dos agregados foi dividida em dois tipos de metodologias, dependendo da granulometria do material, conforme descrição na *NP EN 1097-6: 2000/A1:2010* (IPQ, 2003b): o *método do picnómetro* para a análise da areia e o *método do cesto de rede metálica* para a análise das britas.

Para o *método do picnómetro* (Figura 4.3) foi recolhida uma amostra representativa da areia, com cerca de 1000 g. Esta foi sujeita a lavagem com água corrente, utilizando os peneiros de 0.063 e 4 mm como recipientes. O provete ficou apenas com a granulometria contida nestas aberturas. Colocou-se de seguida esta amostra dentro de um picnómetro com água e retirou-se qualquer vestígio de ar, ficando a repousar 24 horas em banho-maria, a 22 ± 3 °C. Após este período, voltou a retirar-se algum eventual ar aprisionado.

Depois, colocou-se a tampa no picnómetro, encheu-se com água à temperatura de 12 °C até transbordar, secou-se o exterior do picnómetro e pesou-se (M_2). Imediatamente, retirou-se a água e colocou-se o provete húmido sobre um recipiente amplo. Encheu-se o picnómetro com água até à tampa, secou-se por fora e pesou-se novamente (M_3). Após, distribuiu-se o provete numa camada ampla para que, com recurso a um secador e uma espátula, fosse possível realizar uma secagem uniforme, até à obtenção da condição de agregado saturado com superfície seca, pesando-o de seguida (M_4).

Finalmente, colocou-se o provete numa estufa ventilada a 110 ± 5 °C, até se obter massa constante (M_1), com os mesmos critérios do ensaio de granulometria. As massas volúmicas e a absorção de água foram calculadas e conferidas pelas seguintes expressões (eq. 4.9 à 4.13).

$$\rho_a = \frac{M_4}{\frac{M_4 - (M_2 - M_3)}{\rho_w}} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.9})$$

$$\rho_{rd} = \frac{M_4}{\frac{M_1 - (M_2 - M_3)}{\rho_w}} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.10})$$

$$\rho_{ssd} = \frac{M_1}{\frac{M_1 - (M_2 - M_3)}{\rho_w}} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.11})$$

$$WA_{24} = \frac{100 \cdot (M_1 - M_4)}{M_4} \quad (\text{eq. 4.12})$$

$$\text{Confirmação: } \rho_{ssd} = 1 + \rho_{rd} \frac{\rho_{rd}}{\rho_a} \quad (\text{eq. 4.13})$$

ρ_a	massa v. material impermeável (kg/m ³)	M_1	massa amostra sat. com sup. Seca, pesada ao ar (g)
ρ_{rd}	massa v. partículas secas em estufa (kg/m ³)	M_2	massa picnómetro com areia saturada e água (g) ou massa amostra saturada e cesto, pesada na água (g)
ρ_{ssd}	massa v. partículas saturadas com superfície seca (kg/m ³)	M_3	massa picnómetro com água (g)
ρ_w	massa v. água, à temp. registada na determ. de M_2 (kg/m ³)	M_4	massa provete seco em estufa, pesada ao ar (g)
WA_{24}	absorção água, após imersão de 24 horas (%)		



Figura 4.3 - Ensaio de massa volúmica das partículas e absorção de água da areia: equipamento (1), secagem (2) e condição final (3)

Para o *método do cesto de rede metálica*, foram recolhidas amostras representativas das britas, com cerca de 1200 e 2000 g, referentes à *brita 4/8* e *brita 6/12*, respetivamente. Para cada amostra, realizou-se um ensaio, que se iniciou com a lavagem do provete com água corrente, utilizando o peneiro de 0.063 mm como recipiente. Imediatamente, o provete foi depositado em água até à obtenção de massa constante, seguindo-se a transferência do provete para o cesto metálico e, após retirar eventuais vestígios de ar, pesou-se o conjunto provete e cesto, imerso em água à temperatura de 12 °C (M_1). Retirou-se o conjunto da água, permitindo a sua drenagem durante cerca de 5 minutos.

Depois, extraiu-se o provete do cesto para cima de um pano húmido e secou-se a superfície das partículas de forma a retirar toda a água superficial, pesando-se de seguida (M_2). Posteriormente, colocou-se o cesto vazio dentro de água, retirou-se novamente eventuais vestígios de ar e pesou-se o cesto vazio imerso em água (M_3). Finalmente, levou-se o provete para uma estufa ventilada a 110 ± 5 °C, até à obtenção de massa constante e voltou a pesar-se (M_4). Calcularam-se as massas volúmicas e a absorção de água, pelas mesmas fórmulas usadas no método do picnómetro mas com alteração do conceito do M_2 e M_3 , (eq. 4.9 à 4.13).

Quadro 4.2 - Massa volúmica das partículas e absorção de água dos agregados

Propriedade	Descrição	Un.	Areia 0/4	Brita 4/8	Brita 6/12
M_1	massa da amostra saturada com a superfície seca, pesada ao ar	[g]	964.8	1248.0	2031.9
M_2	massa do picnómetro, com areia e água	[g]	2064.6		
	massa da amostra saturada e do cesto, pesada na água	[g]		1778.3	2268.4
M_3	massa do picnómetro, com água	[g]	1475.4		
	massa da amostra saturada e do cesto, pesada na água	[g]		1007.1	1007.1
M_4	massa da amostra seca na estufa, a massa constante	[g]	958.1	1232.6	2014.5
ρ_s	massa volúmica do material impermeável	[kg/m ³]	2.60	2.67	2.67
ρ_{ra}	massa volúmica das partículas secas em estufa	[kg/m³]	2.55	2.58	2.61
ρ_{sd}	massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca	[kg/m ³]	2.57	2.61	2.63
WA₂₄	absorção de água	[%]	0.7	1.2	0.9

Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro 4.2, onde se pode facilmente observar que a massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca é tanto maior quanto maior a máxima dimensão do agregado. Por outro lado, constata-se também que a absorção de água é superior nas britas, principalmente para a *brita 4/8*.

4.3.3 Teor de humidade

Para avaliar o teor de humidade procedeu-se de acordo com a *NP EN 1097-5: 2000* (IPQ, 2002b). Os agregados foram armazenados em bidões dentro do laboratório, donde se retirou uma amostra representativa e colocada dentro de um tabuleiro, cuja massa era conhecida (M_2). Pesou-se o tabuleiro com a amostra e pela subtração da massa do tabuleiro obteve-se a massa do provete (M_1). Esta amostra foi colocada numa estufa ventilada a 110 ± 5 °C, até à obtenção de massa constante, com os mesmos critérios do ensaio de granulometria. Depois, determinou-se o teor de humidade pela seguinte equação (eq. 4.14). Repetiu-se o ensaio para o universo de agregados a ensaiar.

$$w = \frac{M_1 - M_3}{M_3} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.14})$$

w teor de humidade (%)
 M_1 massa do provete (g) M_3 massa constante do provete seco (g)

No Quadro 4.3 exhibe-se o resumo dos cálculos elaborados, podendo observar-se que a areia apresenta um teor de humidade elevado, congruente com a sua recolha no ambiente exterior, em dia de chuva.

Quadro 4.3 - Teor de humidade dos agregados

Propriedade	Descrição		Areia 0/4	Brita 4/8	Brita 6/12
M_1	massa do provete	[g]	827.0	1382.0	1491.2
M_2	massa constante do provete	[g]	800.1	1371.4	1482.5
w	teor humidade	[%]	3.4%	0.8%	0.6%

4.3.4 Baridade e volume de vazios

Elaboraram-se os ensaios para determinação da baridade e do volume de vazios, com suporte na *NP EN 1097-3: 2002* (IPQ, 2002a). Iniciou-se com a seleção duma amostragem representativa de três provetes para a areia e quatro provetes para cada uma das britas. Estes foram secos em estufa ventilada a 110 ± 5 °C, permanecendo até à obtenção de massa constante (M_2), definida com os mesmos critérios anteriores. Posteriormente, para cada provete, pesou-se um recipiente (m_2) cujo volume era conhecido (V), seguido do seu enchimento com o agregado, até transbordar. Com auxílio de uma régua, nivelou-se a superfície sem provocar compactação, retirando-se depois com um pincel qualquer eventual excesso

(Figura 4.4). Finalmente, pesou-se o recipiente cheio (m_2). Com a aquisição destes dados, determinou-se para cada provete a baridade (eq. 4.15), o respetivo volume de vazios, (eq. 4.16) e por fim, calculou-se a média aritmética dos resultados individuais por agregado.

$$\rho_b = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.15})$$

$$v = \frac{\rho_p - \rho_b}{\rho_p} \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.16})$$

v percentagem de vazios (%) V volume do recipiente (L)
 m_1 massa do recipiente vazio (kg) ρ_b baridade (Mg/m³)
 m_2 massa do recipiente e do provete (kg) ρ_p massa volúmica real do agregado seco em estufa (Mg/m³)



Figura 4.4 - Ensaio de baridade e de volume de vazio: enchimento (1), nivelamento (2) e resultado (3)

Apresenta-se no Quadro 4.4 os resultados dos vários provetes e por tipo de agregado, concluindo-se que as duas britas exibem valores semelhantes para a baridade e para o volume de vazios. A baridade da areia foi substancialmente superior às das britas, enquanto o seu volume de vazios foi bastante inferior, como seria de esperar.

Quadro 4.4 - Baridade e volume de vazios dos agregados

Provetes	Dados				Unit.	Baridade ρ_b		V. vazios
	m_1 [g]	m_2 [g]	V [litros]	ρ_p [Mg/m ³]		Média [Mg/m ³]	c.v. [%]	v [%]
Areia 0/4	1	1186.0	2659.1	1.000	2.50	1.48	0.6%	40.6%
	2	1186.1	2671.0		1.48			
	3	1186.2	2681.1		1.49			
Brita 4/8	1	1186.1	2516.8	1.000	2.58	1.31	1.0%	49.3%
	2	1186.1	2492.3		1.31			
	3	1186.1	2479.4		1.29			
	4	1186.2	2497.1		1.31			
Brita 6/12	1	8650.9	15670	5.301	2.61	1.34	0.9%	48.8%
	2	8651.5	15753		1.34			
	3	8651.5	15728		1.33			
	4	8651.5	15845		1.36			

4.3.5 Resumo das propriedades dos agregados

Além dos ensaios realizados, foram obtidos outros elementos sobre as britas ensaiadas pelo produtor, tais como as características geométricas e petrográficas (Britaminho, 2013). Todos os elementos adquiridos foram coligidos e introduzidos no seguinte quadro resumo (Quadro 4.5).

Quadro 4.5 - Resumo das características dos agregados

Nome comercial			Areia 0/4	Brita 4/8	Brita 6/12	Referência
Granulometria*				Gc85/20	Gc85/20	(CEN, 2012b)
Origem			Rio Douro	Pedreira	Pedreira	
D _{max} (ASTM)	<i>D</i>	[mm]	2.0	12.7	12.7	(ASTM, 2001)
D _{max} (Faury)	<i>D</i>	[mm]	4.2	10.3	13.1	(Coutinho, 2006b)
D _{min} (ASTM)	<i>d</i>	[mm]	0.3	4.0	8.0	(ASTM, 2001)
Teor finos		[%]	0.2	0.4	0.3	(IPQ, 2000)
Teor finos*				f1.5	f1.5	(CEN, 2012b)
Módulo Finura	<i>μ</i>	[-]	3.2	6.5	8.0	(Coutinho, 2006a)
Diâmetro médio (d _μ)	<i>dμ</i>	[mm]	0.6	5.3	8.0	(Coutinho, 2006a)
Diâmetro médio (d ₅₀)	<i>d₅₀</i>	[mm]	0.8	6.1	10.5	
Massa volúmica						(IPQ, 2003b)
Material impermeável	<i>ρ_s</i>	[kg/m ³]	2.60	2.67	2.67	
Part. secas estufa	<i>ρ_{rd}</i>	[kg/m ³]	2.55	2.58	2.61	
Part. saturadas e sup. seca	<i>ρ_{sst}</i>	[kg/m ³]	2.57	2.61	2.63	
Baridade seca s/ comp.	<i>ρ_b</i>	[Mg/m ³]	1.48	1.31	1.34	(IPQ, 2002a)
Volume vazios	<i>v</i>	[%]	40.6%	49.3%	48.8%	(IPQ, 2002a)
Absorção de água	<i>WA_a</i>	[%]	0.7%	1.2%	0.9%	(IPQ, 2003b)
Teor humidade	<i>w</i>	[%]	3.4%	0.8%	0.6%	(IPQ, 2002b)
Índice achatamento*			-	SI15	SI15	(CEN, 2012b)
Índice forma*			-	SI20	SI20	(CEN, 2012b)
Resistência fragmentação*			-	LA40		(CEN, 2012b)
Resistência desgaste*			-	MDE12	LA40	(CEN, 2012b)
Resistência polimento*			-	PSV50	PSV50	(CEN, 2012b)
Teor cloretos*		[%]	-	0.0%		(CEN, 2012b)
Teor húmus*			-	mais clara	mais clara	(CEN, 2012b)
Contaminante org. leves*			-	LPC0.0	LPC0.0	(CEN, 2012b)
Enxofre total*		[%]	-	0.04%	0.04%	(CEN, 2012b)
Retração secagem*		[%]	-	0.045%	0.045%	(CEN, 2012b)
<i>Descrição petrográfica*</i>						
Estrutura			-	Compacta		
Textura			-	Holocristalina, fanerítica, de grão médio, com tendência porfiróide		
Alteração			-	Sã a pouco alterada (W1-2)		
Superfície			-	Áspera		
Porosidade			-	Baixa		
Forma			Rolada	Angulosa		
Anisotropia			-	Isotrópica		
Vesicularidade			-	Não apresenta		
Outras propriedades			-	Cor cinza claro, predominância de biotite. Apresenta fenocristais de		
Minerais presentes						
Quartzo			-	1 a 5 mm (45%)		
Feldspato			-	1.5 a 18 mm (45%)		
Mica			-	0.5 a 2 mm (9%)		
Outros			-	(1%)		
Modo de jazida			-	Batólito e / ou lacólito		
Idade geológica			-	Hercínica		
Classificação geológica			-	Rocha ígnea plutônica: granito		

*Fornecido por Britaminho (Britaminho, 2013)

4.4 Cimento

O cimento utilizado foi do tipo CEM I 42.5 R, produzido pela *SECIL* na sua fábrica de Maceira-Liz, de acordo com a norma *NP EN 197-1* (IPQ, 2011). Trata-se de um cimento constituído essencialmente por clínquer, sendo o seu teor superior a 95%, com desenvolvimento rápido de resistências, de aplicação corrente em obras de engenharia civil ou obras com requisitos especiais. Por exemplo, é um cimento indicado em trabalhos onde se pretenda resistências elevadas nos primeiros dias após betonagem, ou betões resistentes à carbonatação, peças betonadas com tempo frio, caldas de selagem e injeção, pré-fabricação, etc. (SECIL, 2014).

4.4.1 Análise química e mineralógica

De acordo com análises do fabricante, a composição em óxidos do cimento corresponde, essencialmente, a 65.06% de óxido de cálcio e 17.85% de dióxido de silício. Também, em menores quantidades, 4.15% de alumina, 3.71% de sesquióxido de ferro e 3.44% de sulfatos (trióxido de enxofre). A perda ao fogo é de 2.15% e o resíduo insolúvel de 0.99%. A massa volúmica é de 3130 kg/m³ e os tempos de presa inicial e final correspondem a 178 e 232 minutos, respetivamente. O desempenho mecânico é relevante, com resistências à compressão aos 2 e 28 dias de 30.0 e 58.4 MPa, respetivamente (SECIL, 2014).

A composição mineralógica do cimento, após a clinquerização, em termos dos principais silicatos foi obtida pelo fabricante com recurso a análise por difração de raios X (*DRX*): 57.50% de silicato tricálcico, *alite* (C₃S) e 15.30% de silicato bicálcico, *belite* (C₂S) (SECIL, 2014). Com estes dados, foi possível quantificar os restantes componentes principais (potenciais), através das equações de *Bogue*. Considerando os elementos químicos em massa, em percentagem do óxido elementar (Coutinho, 2006a), obtém-se um teor de aluminato tricálcico, *celite* (C₃A) de 11.28% (eq. 4.17) e de aluminoferrato tetracálcico, *ferrite* (C₄AF) de 4.72% (eq. 4.18), perfeitamente balizados no que seria espectável (Pires, 2011; Taylor, 1997; Neville, 1994). Como se verá mais adiante, estas características estão inseridas no Quadro 4.7, com o resumo das propriedades do cimento.

$$C_3A = 2.65 \cdot Al_2O_3 - 1.69 \cdot Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 4.17})$$

$$C_4AF = 3.04 \cdot Fe_2O_3 \quad (\text{eq. 4.18})$$

C_3A	aluminato tricálcico (%)	Al_2O_3	óxido de alumínio (%)
C_4AF	aluminoferrato tetracálcico (%)	Fe_2O_3	sesquióxido de ferro (%)

4.4.2 Granulometria

Para análise da granulometria do cimento - bem como dos restantes ligantes - foram executados ensaios com um analisador de partículas por difração laser, da marca *CILAS*, modelo *Ecosizer 920*, com capacidade de análise de 0.3 a 400 μm (Figura 4.5). Foi possível contruir o histograma de concentrações e a curva de valores acumulados, bem como determinar os diâmetros característicos, D_{10} , D_{50} e D_{90} , $D_{\text{máx}}$, que são representativos dos diâmetros por onde passam 10, 50, 90 e 100% do volume total de matéria. Os diâmetros D_{10} , D_{50} e D_{90} foram determinados automaticamente pelo equipamento, enquanto o $D_{\text{máx}}$ foi calculado com extrapolação linear, considerando os logaritmos dos valores cumulativos.



Figura 4.5 - Ensaio de granulometria laser: equipamento (1), colocação da amostra (2) e calibração (3)

Na Figura 4.6 representa-se o resultado da análise granulométrica, com a curva dos valores acumulados (linha vermelha) e a curva das concentrações por peneiro (linha azul). Verifica-se que a máxima concentração é referente ao peneiro 20 μm , representando 11.22% da massa de cimento. Comprova-se que o cimento é constituído por partículas relativamente finas, com D_{50} de 9.30 μm , e com todas as partículas abaixo dos 37.80 μm , resultando num residuo a 45 μm de 0%. No entanto, como se verá adiante (Figura 4.29), o cimento é o mais grosso dos ligantes. Apenas na análise das partículas mais finas, abaixo do peneiro de abertura de 1.3 μm , o cimento mostra uma finura mais reduzida do que as cinzas volantes e a cal hidratada. Por isso, o D_{50} , D_{90} e o $D_{\text{máx}}$ do cimento são os mais elevados.

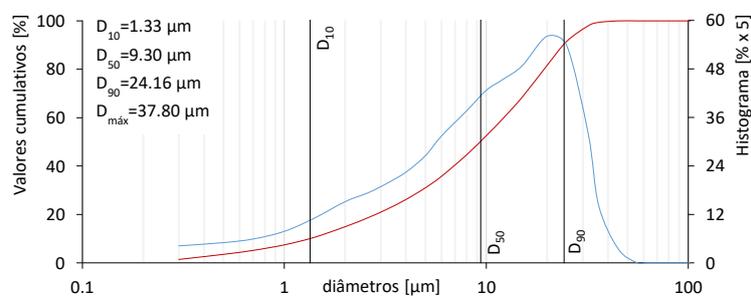


Figura 4.6 - Distribuição granulométrica do cimento

4.4.3 Análises térmicas

Realizou-se um ensaio de análises térmicas simultâneas (*ATS, análise termogravimétrica + análise termo-diferencial*), utilizando um equipamento da marca *Netzsch*, modelo *402 EP*, com uma termobalança associada a uma unidade de controlo, *Programmer 410*. Este sistema estava equipado com uma termobalança de alta precisão (precisão de 0.1 mg) e com um conjunto de termopares associados a dois cadinhos cerâmicos abertos: um para receber a amostra a ser testada e outro, de referência, com uma amostra de alumina (Al_2O_3) previamente calcinada a 1600 °C. Por isso, admite-se que a amostra de referência não sofre qualquer alteração durante o ensaio (Figura 4.7). O ensaio proporcionava, assim, a análise dos fenómenos energéticos, numa gama de temperaturas entre uma substância de referência termicamente inerte e a amostra a ser testada. As amostras foram ensaiadas em ambiente de laboratório, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até aos 1100 °C. A massa da amostra de cimento continha 331.2 mg de cimento. O *software* forneceu diretamente a variação da massa, frequentemente referida como análise termogravimétrica (*TG*), bem como a variação diferencial da temperatura da amostra, relativamente à referência, ou, como muitas vezes é referida, análise termodiferencial (*ATD*). Com simples manipulação matemática, obteve-se a análise térmica derivada (*DTG*) e a segunda derivada (*DDTG*).

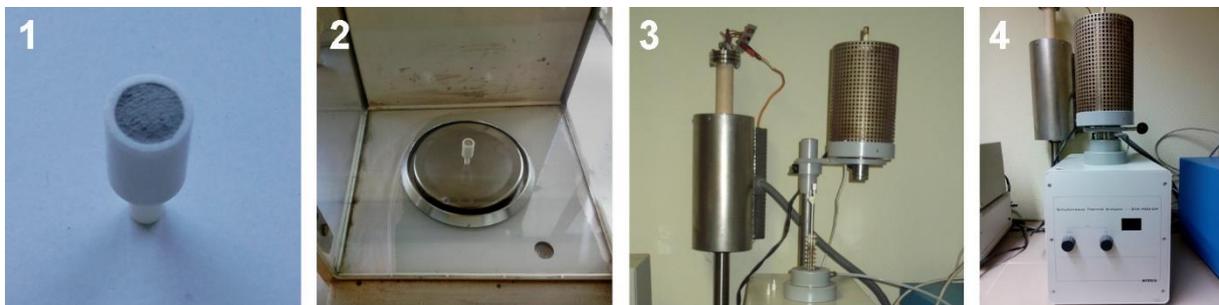


Figura 4.7 - Ensaio de análises térmicas simultâneas: cadinho (1), pesagem (2) e termobalança (3)(4)

A Figura 4.8 reproduz o resultado das análises térmicas do cimento anidro, na gama de temperaturas do ensaio. Verifica-se a perda de massa em duas zonas principais da *TG*, com correspondentes picos endotérmicos na *ATD* e na *DTG*. A primeira zona (*A*), entre os 36 a 180 °C, deve-se à decomposição do gesso não hidratado e sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mas também devido provavelmente à decomposição de algum sulfoaluminato de cálcio hidratado, *etringite* ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) e, eventualmente, à presença de alguma água (H_2O). Esta água poderá ser livre, mas possivelmente estará combinada com a *etringite* ou com algum *CSH* que se tenha formado. A curva *DDTG* confirma a sobreposição destes elementos, com um pico aos 128 °C (*A₁*) correspondente à água e à *etringite*. São

também visíveis 2 picos, aos 149 °C (A_2) e 179 °C (A_3), referentes ao gesso. A segunda zona (B), diz respeito essencialmente à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), mas também, ao início da decomposição dos silicatos bicálcico (C_2S) e tricálcico (C_3S). Estes dois compostos, decompõem-se totalmente com temperaturas bem acima dos 1000 °C, pelo que na janela térmica destas análises apenas é possível observar alguns picos menos característicos. A curva *DDTG* individualiza duas ocorrências nesta faixa de temperaturas: nos 779 °C (B_1), representando o silicato bicálcico e o carbonato de cálcio; e aos 833 °C (B_2), devendo-se ao silicato tricálcico e ao carbonato de cálcio (Földvári, 2011; Ramachandran *et al.*, 2002).

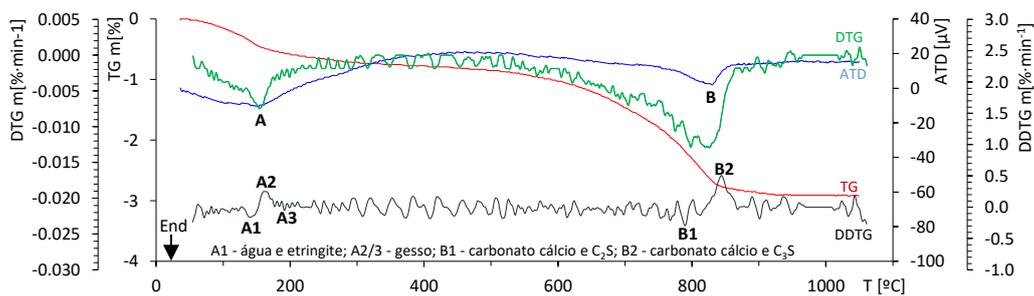


Figura 4.8 - Análises térmicas simultâneas do cimento anidro

A ligeira curvatura exotérmica da *ATD* exibida entre os 175 e os 500 °C é coerente com a presença do aluminato tricálcico não hidratado, *celite* (C_3A), validando a qualidade do cimento (Coutinho, 2006c). Na presença de água, este apresenta-se, primeiramente na fase hexagonal, com dois picos endotérmicos entre os 150 a 200 °C e entre os 200 a 280 °C. Depois, na fase cúbica, com dois picos endotérmicos entre os 300 a 350 °C e entre os 450 a 500 °C. Por outro lado, não são encontrados picos endotérmicos que iniciem a hidratação da cal livre (CaO), aos 485 °C, nem devido à presença de cal hidratada (Ca(OH)_2), entre os 450 a 550 °C, resultantes do armazenamento do cimento. Também não são visíveis os picos característicos do aluminoferrato tetracálcico, *ferrite* (C_4AF). Embora não existam muitos estudos sobre as análises térmicas destes compostos, sabe-se que as curvas podem ser semelhantes às do C_3A , dificultando a sua deteção (Földvári, 2011; Filho, 2008; Ramachandran *et al.*, 2002).

Com recurso aos fatores estequiométricos, f , quantificou-se o teor de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do carbonato de cálcio (CaCO_3). A água livre, foi obtida diretamente pela perda de massa, pois o fator estequiométrico é igual à unidade (Földvári, 2011). A decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado é realizada em duas fases: primeiro, dá-se a decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado, produzindo-se sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (eq. 4.19), normalmente por volta dos 150 °C, com a libertação de água para o ambiente; numa segunda fase, o sulfato de cálcio hemihidratado

decompõe-se em sulfato de cálcio (CaSO_4) aos 197 °C, com a libertação de mais água para o ambiente (eq. 4.20) (Ramachandran *et al*, 2002). Por este motivo, o fator estequiométrico é de 4.78 (eq. 4.22). Um entendimento idêntico foi utilizado para o cálculo do teor de carbonato de cálcio: a sua decomposição gera a libertação de dióxido de carbono (CO_2) (eq. 4.21), permanecendo óxido de cálcio, resultando no fator estequiométrico de 2.2 (eq. 4.23).



$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad f = \frac{M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{CaSO}_4}} = \frac{172.2}{36} = 4.78 \quad (\text{eq. 4.22})$$

$$\text{CaCO}_3 \quad f = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3} - M_{\text{CaO}}} = \frac{100.1}{44} = 2.2 \quad (\text{eq. 4.23})$$

CaSO_4	sulfato de cálcio	CO_2	dióxido de carbono	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sulfato de cálcio di-hidratado	CaO	óxido de cálcio	f fator estequiométrico
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	sulfato de cálcio hemihidratado	CaCO_3	carbonato de cálcio	M_x massa molecular de x (u)

Pode-se referir que estas quantificações apresentam algumas dificuldades. Como, por exemplo, o facto dos limites do início e fim de picos serem aproximados, ou, a eventualidade da desidratação de água cristalizada poder desencadear um novo rearranjo estrutural. O que poderá levar a erros de quantificação ou mesmo impedir a sua identificação (Földvári, 2011). Assim, tendo em boa conta estas dificuldades e a identificação analisada nos parágrafos anteriores, quantifica-se a presença de água livre entre os 36 e os 113 °C, obtendo-se um teor de 0.20%. Provavelmente, este será o teor máximo, pois deverá incluir a água combinada com a *etringite* ou algum *CSH*.

O teor de gesso é apurado entre os 138 e os 180 °C, obtendo-se uma quantidade de 0.95%. O produtor do cimento não apresenta o teor de gesso inicial, mas muito possivelmente, uma pequena parte reage com alguma humidade ambiente, resultando num pequeno pico de *etringite*. Relativamente ao carbonato de cálcio, foram contabilizados os picos sobrepostos, compreendidos entre os 525 e os 900 °C, obtendo-se um valor máximo de 4.52%.

A perda ao fogo foi considerada como a razão entre a perda de massa total do ensaio e a massa inicial (eq. 4.24). A massa residual foi obtida pela diferença entre a massa inicial e a final (eq. 4.25).

$$PF = \frac{M_{ini} - M_{fin}}{M_{ini}} \quad (\text{eq. 4.24})$$

$$MR = M_{ini} - M_{fin} \quad (\text{eq. 4.25})$$

PF	perda ao fogo (%)	M_{ini}	massa inicial, antes do ensaio (mg)
MR	massa residual (%)	M_{fin}	massa final, após o ensaio (mg)

O resíduo após ensaio, aos 1050 °C, é de 97.08% da massa inicial, representativo de uma perda ao fogo de 2.92%. Segundo o fabricante, é de apenas 2.15% (SECIL, 2014), podendo esta diferença dever-se às metodologias dos ensaios (Bernal *et al.*, 2016; Brown e Dykstra, 2011; Fan e Brown, 2001).

Quadro 4.6 - Quantificação por análises térmicas simultâneas do cimento

Água livre	Sulfato de cálcio di-hidratado	Carbonato de cálcio	Perda ao fogo	Massa residual
H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃	PF	1000 °C
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
< 0.20	0.95	< 4.52	2.92	97.08

4.4.4 Resumo das propriedades do cimento

No Quadro 4.7 mostram-se todas as características obtidas do cimento utilizado. Correspondem ao cruzamento de elementos fornecidos pelo fabricante (SECIL, 2014) e os determinados neste trabalho.

Quadro 4.7 - Resumo das características do cimento

<i>Cimento Portland EN 197-1 CEM I 42.5 R</i>						
<i>Propriedades quím. [%]</i>				<i>Propriedades mecânicas [MPa] [1]</i>		
Dióxido de silício	SiO ₂	17.85	[1]	Resistência à flexão		
Alumina	Al ₂ O ₃	4.15	[1]	2 dias	5.9	
Sesquióxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3.71	[1]	7 dias	7.8	
Óxido de cálcio	CaO	65.06	[1]	28 dias	8.9	
Trióxido de enxofre	SO ₃	3.44	[1]	Resistência à compressão		
Óxido de magnésio	MgO	1.85	[1]	2 dias	34.0	
Óxido de potássio	K ₂ O	0.91	[1]	7 dias	46.1	
Óxido de sódio	Na ₂ O	0.28	[1]	28 dias	58.4	
Cloretos	Cl ⁻	0.06	[1]			
Resto para 100%		2.69		<i>Propriedades físicas</i>		
Resíduo insolúvel	RI	0.99	[1]	Massa volúmica [kg/m ³] [1]	3130	NP EN 196-5
Perda ao fogo	PF	2.15	[1]	Resíduo de peneiração [%] [1]		
				45 µm	3.09	NP EN 196-6
		2.92	(ATS)	32 µm	9.26	
<i>Componentes principais [%]</i>				<i>Granulometria laser [µm]</i>		
Silicato tricálcico [1]	C ₃ S	57.50	(DRX)	D ₁₀	1.33	
Silicato bicálcico [1]	C ₂ S	15.30	(DRX)	D ₅₀	9.30	
Aluminato tricálcico*	C ₃ A	11.28	(Boque)	D ₉₀	24.16	
Aluminoferrato tetrac.*	C ₄ AF	4.72	(Boque)	D _{máx}	37.80	
				Sup. esp. Blaine [cm ² /g] [1]	4133	NP EN 196-6
<i>Análises térmicas simultâneas [%]</i>				<i>ATS</i>		
Água livre	H ₂ O	0.26		Água pasta normal [%] [1]	29.1	NP EN 196-3
Gesso	(CaSO ₄ ·2H ₂ O)	1.32		Tempo de presa [1]		NP EN 196-3
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	< 4.52		Início [min]	178	
Massa residual		97.08		Fim [min]	232	
				Expansibilidade [mm] [1]	1.06	NP EN 196-3

*Estimado com as equações de Bogue, utilizando o C₃S e C₂S fornecido por SECIL (SECIL, 2014)

[1] (SECIL, 2014) NP EN 196-3 (IPQ, 2006c) NP EN 196-5 (IPQ, 2006d) NP EN 196-6 (IPQ, 2006e) NP EN 197-1 (IPQ, 2011)

4.5 Cinzas volantes

As cinzas volantes (CV) utilizadas foram provenientes da central termoelétrica do Pego, são constituídas por partículas esféricas muito finas, compostas essencialmente por aluminossilicatos (CPPE, 1995), sendo resultantes da queima de carvão proveniente de África do Sul e da Colômbia, tendo sido queimado muito provavelmente numa mistura destas duas origens (Pegop, 2013). As características das cinzas volantes dependem, além do tipo de carvão que lhes deu origem, da história térmica, das condições de combustão, da eficiência do sistema de controlo de emissões, do método de recolha, etc. (IPQ, 2012; Rocha Junior *et al.*, 2012; Chancey, 2008; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003). Poderá suceder que as cinzas volantes produzidas numa determinada central possam ver as suas propriedades e desempenho alterados, de forma drástica, ao longo do tempo (Chancey, 2008). Por este motivo, procedeu-se a uma campanha exaustiva na avaliação das cinzas volantes, descrita nas páginas seguintes.

4.5.1 Granulometria

A análise da granulometria das cinzas volantes foi efetuada com a mesma metodologia utilizada para o cimento. Os resultados demonstram que as cinzas volantes exibem uma finura próxima da do cimento, sendo no entanto ligeiramente mais finas (Figura 4.9). Tal como foi investigado no cimento, a maior frequência de partículas situa-se junto ao peneiro 20 μm . Considerando o D_{50} das cinzas volantes, 8.55 μm , em comparação com o do cimento, 9.30 μm , poderá considerar-se que as primeiras são 8% mais finas, em termos médios. Por outro lado, as partículas mais grossas ficaram retidas no peneiro 32.57 μm , pelo que o resíduo do peneiro 45 μm é considerado 0%. A finura determinada por este ensaio resulta num valor nulo e, uma vez que é inferior a 34%, obedece aos requisitos de conformidade da norma *ASTM C618-05* (ASTM, 2005). Sendo inferior a 12% cumpre também os limites para atribuição da categoria *S*, conforme a norma *EN 450-1* (IPQ, 2012). Além disso, o espectro da análise granulométrica está em sintonia com uma das definições das cinzas volantes: granulometria entre 0.5 e 100 μm (Rocha Junior *et al.*, 2012).

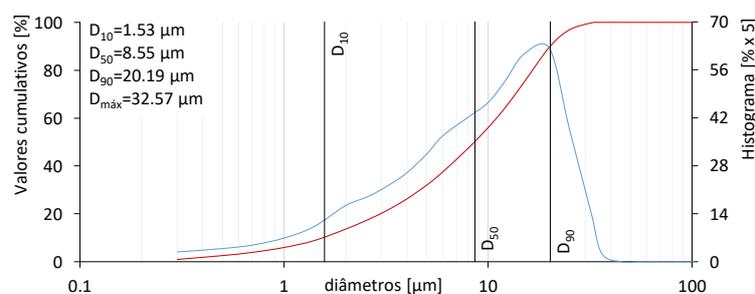


Figura 4.9 - Distribuição granulométrica das cinzas volantes

4.5.2 Massa volúmica

A determinação da massa volúmica das cinzas volantes foi baseada na especificação *E 64-1979* (LNEC, 1979). Analisaram-se duas amostras previamente secas em estufa a 105°C até se ter obtido massa constante, definida quando a diferença de duas pesagens sucessivas, efetuadas com 4 horas de intervalo, não fosse superior a 0.01%. Para o ensaio recorreu-se a um voluminímetro do tipo densímetro de *Le Châtelier*, com petróleo de iluminação. Após a sua estabilização dentro de um recipiente em banho-maria a 20 ± 0.2 °C (Figura 4.10-2), mediu-se o nível inicial do petróleo (V_1). Depois, recorrendo a um funil de tubo curto, foi-se introduzindo as cinzas volantes, muito lentamente, evitando que estas aderissem às paredes do voluminímetro (Figura 4.10-3). Frequentemente rodou-se o voluminímetro, de modo a retirar eventuais bolhas de ar aderidas às cinzas volantes. Prosseguiu-se este procedimento até o nível de petróleo ter alcançado a zona de leitura. Novamente, estabilizou-se o voluminímetro em banho-maria a 20 ± 0.2 °C, efetuando-se de imediato a leitura correspondente ao nível final (V_2).



Figura 4.10 - Ensaio da massa volúmica das cinzas volantes: preparação (1); banho-maria (2) e introdução das cinzas volantes (3)

Conhecendo a massa de cinzas volantes introduzidas no voluminímetro (m), calculou-se a massa volúmica com a seguinte expressão (eq. 4.26).

$$\gamma_{cv} = \frac{m}{V_2 - V_1} \quad (\text{eq. 4.26})$$

γ_{cv}	massa volúmica das cinzas volantes (g/cm ³)	V_1	volume do petróleo inicial (cm ³)
m	massa do provete seco, introduzida no voluminímetro (g)	V_2	volume do petróleo final (cm ³)

Os resultados parciais foram arredondados para duas casas decimais e, no final, determinou-se a média aritmética dos resultados das duas amostras, obtendo-se como massa volúmica das cinzas volantes o valor de 2420 kg/m³ (Quadro 4.8). Na Figura 4.11 estão representados, a negro, os registos do autocontrolo da central do Pego, entre 2007 e 2013 (Pegop, 2013), bem como, a vermelho, o valor obtido nesta investigação pela norma *E 64-1979* (LNEC, 1979). À direita da mesma figura é exibida a análise estatística da série de dados do autocontrolo, verificando-se que os resultados obtidos são

coerentes com o histórico dos ensaios de autocontrolo, mas balizado num limite superior. Estatisticamente, nos últimos 3 meses a série do autocontrolo caracteriza-se por um valor médio de $2288 \pm 24.09 \text{ kg/m}^3$, com um coeficiente de variação de 1.1%.

Quadro 4.8 - Massa volúmica das cinzas volantes

Ensaio	m	V ₁	V ₂	γ unitário	γ médio	c.v.
[-]	[g]	[cm ³]	[cm ³]	[g/cm ³]	[kg/m ³]	[%]
1	50.689	0.20	20.98	2.44	2420	0.81%
2	47.933	0.20	20.17	2.40		

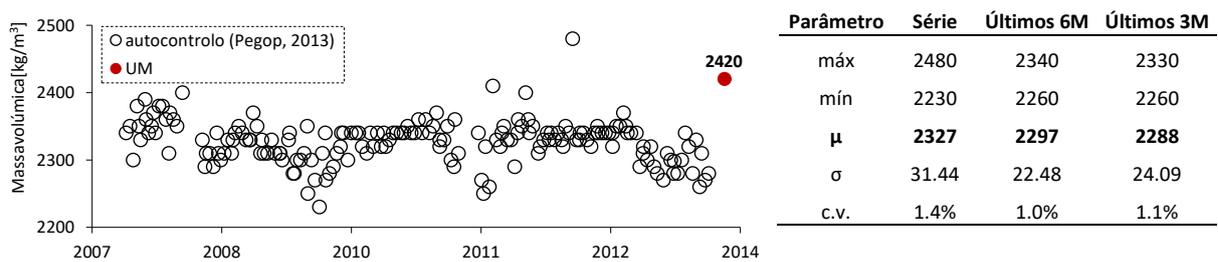


Figura 4.11 - Massa volúmica das cinzas volantes (a vermelho) vs. autocontrolo (Pegop, 2013) (a preto)

4.5.3 Índice de atividade: resistências mecânicas

O índice de atividade pozolânica, por ensaio das resistências mecânicas à compressão, refere-se à razão entre a resistência de provetes com 75% de cimento e 25% de cinzas volantes (em massa) e provetes constituídos totalmente de cimento (IPQ, 2012). O ensaio acompanhou os procedimentos da norma *EN 196-1* (2006a), tendo sido executado aos 7, 28 e 90 dias de idade. Para os 7 dias considerou-se dois conjuntos de moldes, num total de seis provetes, enquanto para os 28 e 90 dias admitiu-se um conjunto de três provetes. Os resultados estão expressos no Quadro 4.9 e na Figura 4.12.

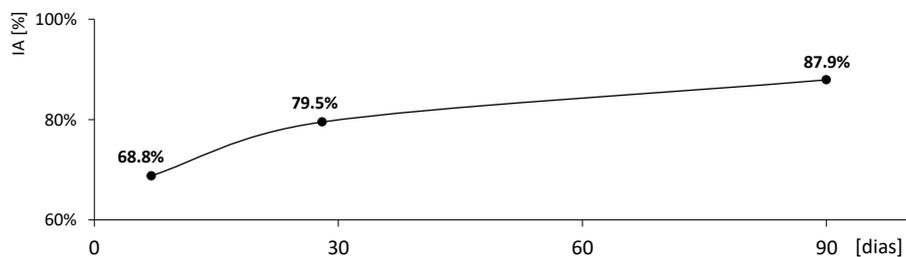


Figura 4.12 - Evolução do índice de atividade das cinzas volantes

Pode constatar-se que os índices de atividades aos 28 e aos 90 dias são ligeiramente superiores a 75 e 85%, respetivamente, cumprindo o estipulado na norma *NP EN 450-1* (2012). Também, concluiu-se que

o índice de atividade aos 7 dias é substancialmente inferior do que aos 28 dias. Estes factos evidenciam que, ao nível mecânico, as cinzas volantes apresentam uma progressão muito lenta, com aumento progressivo do desempenho, provavelmente continuando após os 90 dias de idade.

Quadro 4.9 - Índice de atividade (*IA*) das cinzas volantes

Idade [dias]	Ligante [-]	Prov. [-]	F _c			R _c		IA [%]
			Un [kN]	un [MPa]	≤ 10% [-]	média [MPa]	c.v. [%]	
7d	CEM	1	123.87	77.4	Ok			
		2	116.99	73.1	Ok	75.3	2.86%	
		3	75.39	-	-			
		1	81.22	50.8	Ok			64.1
		2	107.53	-	-	52.9	4.09%	
		3	88.14	55.1	Ok			
	CV	1	58.31	36.4	Ok			68.8%
		2	67.76	42.4	Ok	39.4	7.50%	
		3	80.73	-	-			
		1	60.15	-	-			44.1
		2	78.31	48.9	Ok	48.8	0.29%	
		3	77.85	48.7	Ok			
28d	CEM	1	63.46	39.7	-			
		2	106.1	66.3	Ok	-	65.9	18.78%
		3	104.8	65.5	Ok			
	CV	1	78.2	48.9	Ok			79.5%
		2	78.8	49.3	Ok			
		3	91.8	57.4	Ok	-	52.4	6.76%
		4	86.7	54.2	Ok			
90d	CEM	1	93.20	58.3	Ok			
		2	93.70	58.6	Ok		58.1	0.82%
		3	91.90	57.4	Ok			87.9%
	CV	1	82.40	51.5	Ok			
		2	80.90	50.6	Ok		51.0	0.92%
		3	65.58	-	-			

Na Figura 4.13 estão reproduzidos os resultados do autocontrolo da central do Pego, entre 2007 e 2013 (Pegop, 2013), acompanhados do estudo estatístico da série, bem como, os resultados obtidos nesta investigação. Contrariamente ao apresentado para a massa volúmica, não constam nesta série os resultados dos últimos 3 meses. Mesmo assim, constata-se que os índices de atividades obtidos neste ensaio são relativamente menores face aos resultados de autocontrolo, de forma mais vincada para os 90 dias. Estatisticamente, nos últimos 6 meses a série caracteriza-se aos 28 dias com um índice de atividade de $83.3 \pm 3.49\%$ e um coeficiente de variação de 4.2%. Aos 90 dias, com $100.6 \pm 4.72\%$ e um coeficiente de variação de 4.7%. Além disso, o autocontrolo contém 174 resultados para cada idade (a negro e a cinza), confirmando-se que aos 90 dias todos estes foram superiores aos resultados

determinados neste estudo (a vermelho), podendo explicar-se por uma eventual sensibilidade aos equipamentos utilizados. Seja como for, considera-se que as cinzas volantes estão aptas para serem utilizadas na presente investigação.

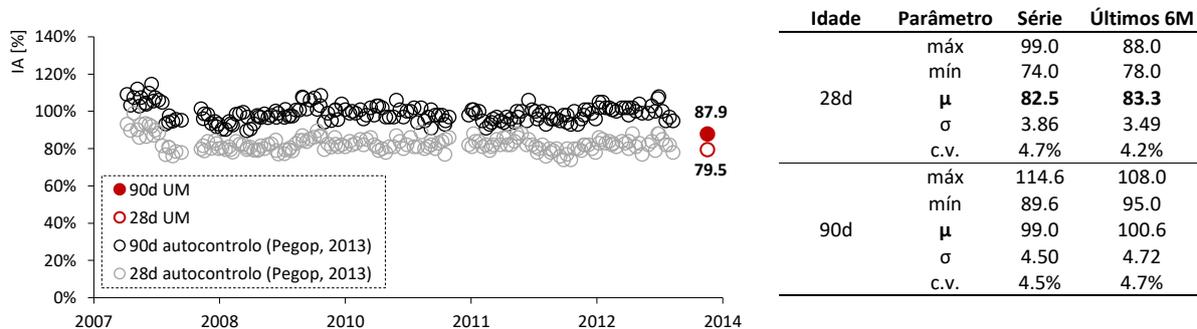


Figura 4.13 - Índice de atividade das cinzas volantes (a vermelho) vs. autocontrolo (Pegop, 2013) (a preto e a cinza)

4.5.4 Índice de atividade pozolânica: método de Chapelle modificado

Também foi avaliado o índice de atividade pozolânica pelo método de *Chapelle modificado* (ABNT, 2010), baseado na determinação do consumo de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica. Na preparação do ensaio, as cinzas volantes não foram moidas, porque o $D_{máx}$ era inferior a 45 μm (Figura 4.9) e, também, porque estas iriam ser utilizadas nas amassaduras de betões sem qualquer tipo de tratamento.

Os trabalhos iniciaram-se com a preparação dos reagentes e soluções, tais como: alcoólica de fenolftaleína a 1 g/L, alcoólica de vermelho-de-metilo a 1 g/L, sacarose a 240 g/L e de ácido clorídrico (*HCl*) com concentração de 0.1 M. Depois, preparou-se o tetraborato de sódio decahidratado, com secagem à temperatura ambiente durante 16 horas, seguindo-se a padronização da solução de *HCl* do seguinte modo: dissolveu-se uma massa com cerca de 0.5 ± 0.01 g de tetraborato de sódio recristalizado (m_i) em 100 ml de água destilada; procedeu-se à titulação com *HCl*, usando-se como indicador 3 gotas de vermelho-de-metilo; o ponto de equivalência foi obtido quando a coloração se tornou persistente, obtendo-se o volume de *HCl* consumido (V_i).

Após, determinou-se a molaridade real da solução de *HCl* (eq. 4.27) e o respetivo fator de correção (eq. 4.28). Repetiu-se o procedimento três vezes, obtendo-se o fator final de correção (F_c) do *HCl*, assim como a média aritmética dos resultados parciais (Quadro 4.10).

$$M_{HCl} = \frac{m_1}{V_1 \cdot 0.19072} \quad (\text{eq. 4.27})$$

$$F_c = \frac{M_{CHI}}{0.1} \quad (\text{eq. 4.28})$$

M_{HCl} molaridade real da solução de HCl, 0.1 (M)

m_1 massa do tetraborato de sódio (bórax) (g)

V_1 volume de HCl gasto na titulação (ml)

0.19072 miliequivalente de tetraborato de sódio (cm³)

F_c fator de correção do HCl para uma concentração de 0.1 M (-)

Quadro 4.10 - Ensaio *Chapelle modificado*: padronização do ácido clorídrico (HCl)

Ensaio	Bórax	HCl	M_{HCl}	Fc	
	m1	V1		Unitário	Média
	[g]	[ml]	[M]	[-]	[-]
1	0.5014	31.9	0.08	0.8241	
2	0.5016	32.1	0.08	0.8193	0.8205
3	0.5024	32.2	0.08	0.8181	

Para o ensaio propriamente dito, preparou-se primeiro o óxido de cálcio (CaO), calcinando cerca de 4.0 g em cadinho de porcelana, a 1000 °C durante 1 hora. Já durante o arrefecimento, quando a temperatura do forno baixou para os 700 °C, retirou-se o cadinho para um exsiccador, onde permaneceu até ser atingida a temperatura ambiente. Logo de seguida, homogeneizou-se com uma espátula e voltou-se a calcinar, a 1000 °C durante 30 minutos. Mais uma vez, aguardou-se que a temperatura do forno reduzisse para os 700 °C, colocando-se de seguida o cadinho num exsiccador, até ser atingida a temperatura ambiente. Retiraram-se 2.0068 mg deste óxido de cálcio (m_3) e, juntamente com 1.0056 mg de amostra de cinzas volantes (m_2), transferiram-se para um frasco *Erlenmeyer* de 500 ml, com tampa rosqueada. Prosseguiu-se, logo de seguida, com a adição 250 ml de água deionizada isenta de CO₂, bem como magnetos de agitação para facilitar a homogeneização. Imediatamente depois, colocou-se o frasco *Erlenmeyer* em banho-maria pré-aquecido a 90 ± 5 °C, com a agitação magnética ligada. Manteve-se à temperatura de 90 ± 5 °C durante 16 horas e, depois, desligou-se o aquecimento, deixando-se arrefecer dentro do banho-maria durante 8 horas.

Com o frasco *Erlenmeyer* à temperatura ambiente, acrescentou-se 250 ml da solução de sacarose pré-preparada e agitou-se manualmente durante 15 minutos. Seguiu-se a filtragem e a pipetagem com solução de HCl 0.1 M, usando fenolftaleína, extraindo-se o respetivo volume (V_2) (Figura 4.14). Repetiram-se os procedimentos do ensaio, mas sem cinzas volantes, de forma a executar o teste “*em branco*”, obtendo-se também o respetivo volume (V_3).

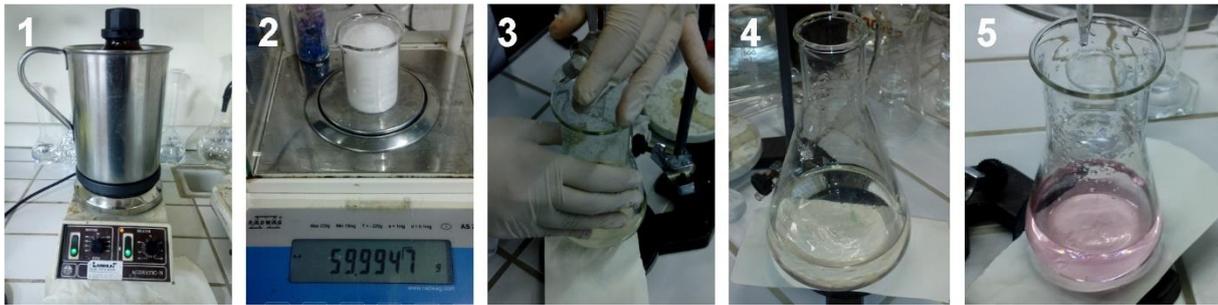


Figura 4.14 - Ensaio *Chapelle modificado*: banho-maria (1), pesagem do CaO (2) e titulação (3)(4)(5)

Por fim, calculou-se o índice de atividade pozolânica, correspondente ao teor de hidróxido de cálcio fixado, de acordo com a seguinte expressão (eq. 4.29).

$$I_{CaCO_3} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_C}{m_2} \cdot 1.32 \quad (\text{eq. 4.29})$$

I_{CaCO_3} índice de atividade pozolânica (mg Ca(OH)₂/g) V_3 volume HCl 0.1 M consumido no ensaio em branco (ml)
 m_2 massa de material pozolânico (g) F_C fator de correção do HCl para concentração de 0.1 M (-)
 V_2 volume de HCl 0.1 M consumido no ensaio com as CV (ml) 1.32 relação molecular Ca(OH)₂/CaO (-)

De acordo com o Quadro 4.11, obtém-se como resultado final um índice de atividade pozolânica de 525.2 mg de Ca(OH)₂/g. A norma *ABNT NBR 15895* (ABNT, 2010) não define limites para o índice de pozolanicidade, mas pode-se considerar que os materiais pozolânicos usados como substitutos do cimento devem superar o limite mínimo de 330 mg de CaO/g (Cordeiro, 2009; Raverdy *et al.*, 1980). Considerando a conversão por estequiometria (74/56), obtém-se a correspondência de 435 mg de Ca(OH)₂/g. Admite-se, deste modo, que as cinzas volantes apresentam um índice de atividade pozolânica aceitável, em linha com os resultados de outros autores que usaram o mesmo procedimento para cinzas volantes de outras proveniências. Por exemplo, 525.2 mg de Ca(OH)₂/g (Filho, 2008) ou 535 ± 12 mg de Ca(OH)₂/g (Quarcioni *et al.*, 2014).

Quadro 4.11 - Índice de atividade pozolânica: método de *Chapelle modificado*

Ensaio	CV	CaO	Titulação CV		Titulação em branco		$I_{Ca(OH)_2}$	
			Unitário	Média	CaO	Unitário		Média
[-]	m_2 [g]	m_3 [g]	[ml]	V_2 [ml]	[g]	[ml]	V_3 [ml]	[mg Ca(OH) ₂ /g]
1			58.7			76.2		
2	1.0056	2.0068	58.3	58.4	1.9458	76.1	75.8	525.2
3			58.1			75.1		

4.5.5 Análise química por fluorescência de raios X

Para a análise química das cinzas volantes utilizou-se um ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X (*FRX*), com equipamento *Philips X 'Unique II*, obtendo-se os elementos químicos simples, que foram posteriormente transformados em óxidos para apresentação dos resultados finais (Quadro 4.12). A sua composição em óxidos compreende principalmente, o dióxido de silício (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e algum sesquióxido de ferro (Fe_2O_3). O somatório destes três óxidos representa mais de 70% da sua constituição e o teor de sílica é superior a 25%. As cinzas volantes são classificadas na *classe F*, de acordo com a norma *ASTM C618-05* (ASTM, 2005) e obedecem aos requisitos da norma *EN 450-1(IPQ, 2012)*. Esta metodologia não permite a quantificação do carbono, que poderá estar presente (Brown e Dykstra, 2011), pelo que para a sua determinação irá proceder-se, mais adiante, com recurso a análises térmicas simultâneas.

Quadro 4.12 - Análise química das cinzas volantes por *FRX*

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	Ba	Sr	Mn	Zr	Rb	Rest
55.10	26.60	5.70	2.58	1.41	1.30	1.33	0.73	0.26	0.13	0.13	0.04	0.04	0.01	4.64

Estes valores estão de acordo com o esperado, mesmo considerando que a composição química das cinzas volantes de um determinado produtor possa apresentar variações significativas. Tal pode dever-se, principalmente, à origem e qualidade da matéria-prima usada. A central do Pego serve-se de várias fontes de matéria-prima e com distintos quadrantes geográficos. Geralmente, em cerca de 95% dos casos, esta é importada de África do Sul e da Colômbia, sendo a queima realizada com a mistura dos dois tipos de carvão. Estas são, aliás, as origens da matéria-prima que deram origem às cinzas volantes utilizadas nesta investigação. Mais raramente, poderá ter outra proveniência, tal como os Estados Unidos da América. Este facto é coerente com o Quadro 4.13, alusivo às análises químicas realizadas entre 2007 e 2013, no enquadramento do autocontrolo da central do Pego (Pegop, 2013). Neste, podem ser observadas algumas diferenças, mas a proporção e a ordem de importância dos elementos preponderantes são sempre as mesmas (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), confirmando-se deste modo as análises realizadas nesta investigação.

Quadro 4.13 - Análise química das cinzas volantes do Pego: autocontrolo (Pegop, 2013)

Cinzas	Carvão	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	SO_3
1	AB	48.02	29.59	4.48	4.65	1.26	1.44	1.13	0.99	0.43	0.49
2	AB	46.40	29.40	4.80	5.60	1.40	1.80	1.22	1.15	0.50	0.60
3	AB	49.63	28.72	5.26	4.62	1.44	1.54	1.10	0.92	0.35	0.44
4	ABC	56.29	23.58	6.84	1.94	1.86	1.32	1.00	0.27	0.46	0.31
5	ABC	54.25	23.79	6.27	2.63	1.38	1.26	0.91	0.59	0.43	0.48

A-África do Sul; B-Colômbia; C-EUA

4.5.6 Microscopia eletrônica de varrimento

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varrimento (*MEV*), *Hitachi SU1510*, equipado com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*), com detetor *Bruker AXS*. O sistema também incorporava o *software Quantax*, para análises de homogeneidade química. De forma a maximizar as análises de *MEV*, parte das amostras das cinzas volantes foram pré-submetidas a uma pulverização catódica, permitindo depositar uma camada fina de carbono sobre a sua superfície, garantindo uma boa condutividade eletrônica na superfície da amostra. Para a confirmação da presença de carbono residual, ou outros eventuais compostos que fossem constituídos por carbono, analisou-se também outro grupo das mesmas amostras de cinzas volantes, sem qualquer tipo de deposição carbônica.

Na Figura 4.15 encontram-se algumas micrografias obtidas durante a análise com *MEV*, sendo representativas das características mais importantes das cinzas volantes. As suas partículas são constituídas essencialmente por cenosferas (1), encontrando-se algumas em aglomerados de carbono (2 e 3). Na sua grande maioria apresentam geometria regular (4) e, com raríssimas exceções, são observadas cinzas volantes com algumas distorções (5). Além disso, também são encontrados vestígios, escassos, de carbono (6), provavelmente resíduos de carvão não queimados ou outro tipo de matéria orgânica. Assim, estas observações vêm confirmar os valores reduzidos da perda ao fogo (Quadro 4.15).

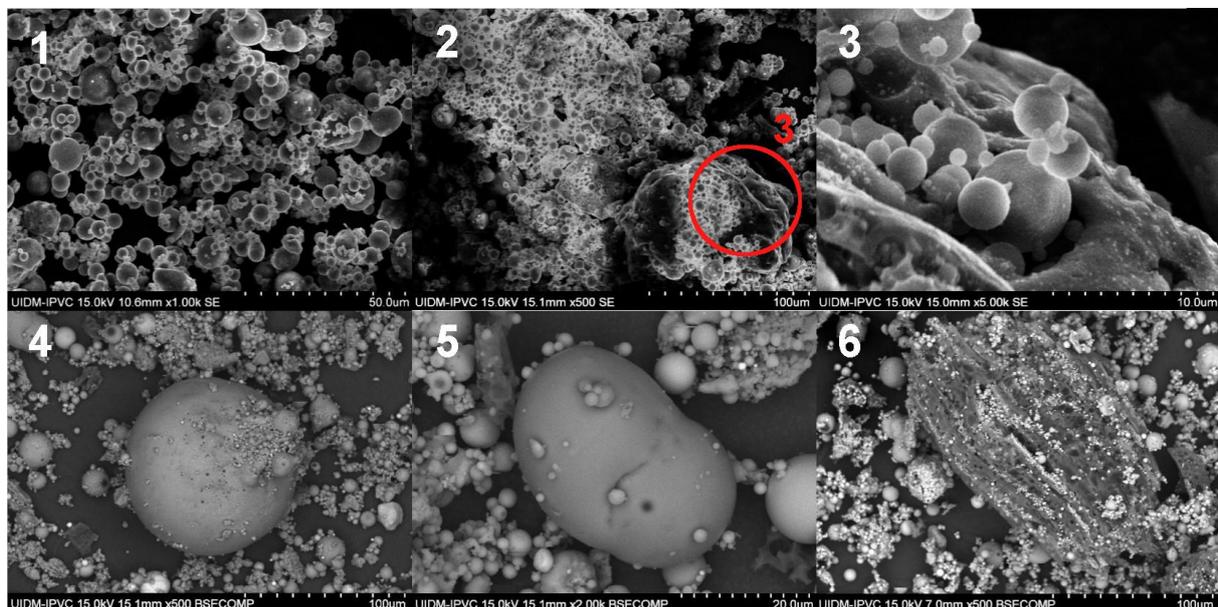


Figura 4.15 - Micrografias por *MEV* das cinzas volantes: x1 (1), x500 (2)(4)(6), x5.k (3) e x2.0k (5)

A espectroscopia de energia dispersiva (*EED*) também foi utilizada em três zonas aleatórias, com a ampliação de x100. Obtiveram-se assim, os elementos químicos simples que foram depois convertidos em óxidos, sendo os resultados finais referentes à média aritmética das três leituras (Quadro 4.14).

Conclui-se que os elementos estão em linha com os obtidos por *FRX* (Quadro 4.12) e confirmando a coerência dos resultados obtidos por mais do que uma metodologia.

Quadro 4.14 - Análise química das cinzas volantes por *MEV*

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	Rest
56.12	29.29	5.26	3.62	1.78	1.42	1.26	1.25	0.0

4.5.7 Análises térmicas simultâneas

O ensaio de análises térmicas simultâneas (*ATS*) foi preconizado nas condições de ensaio iguais às do cimento, ou seja, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até aos 1100 °C. A amostra possuía uma massa de 244.6 mg. A Figura 4.16 representa os resultados do ensaio, concluindo-se genericamente que a curva *ATD* apresenta um desenvolvimento esperado, com forte reação exotérmica característica da queima de matéria orgânica, carvão ou carbono residual, aproximadamente entre os 500 e 700 °C (Földvári, 2011). Esta reação é dominante, mas deve-se procurar, também, a existência de outros tipos de elementos, conforme descrito nos parágrafos seguintes (Reis *et al.*, 2018b).

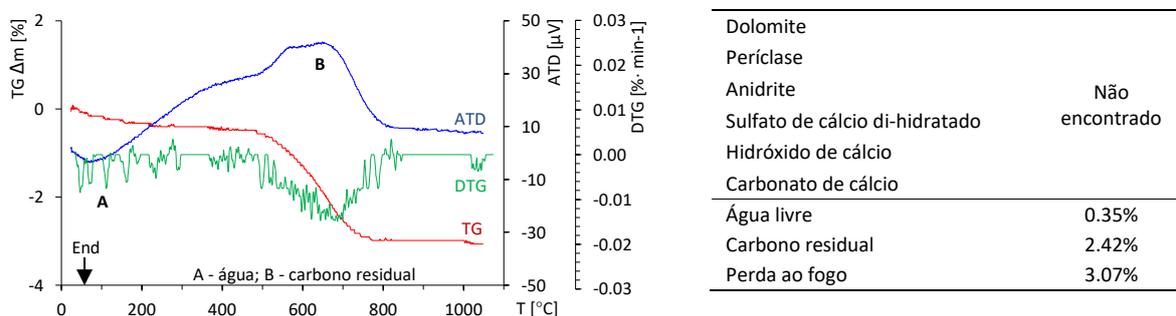
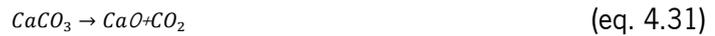


Figura 4.16 - Análises térmicas simultâneas das cinzas volantes

Na produção das cinzas volantes poderá ser usado calcário para controlo das emissões de enxofre. Este calcário encontra-se normalmente sobre a forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) ou de *dolomite* CaMg(CO₃)₂. Durante a combustão do carvão, a temperaturas elevadas, a *dolomite* converte-se em óxido de cálcio (CaO) e *periclase* (MgO), se bem que, nem sempre de forma completa. O carbonato de cálcio é decomposto em dióxido de carbono (CO₂) e também em óxido de cálcio (CaO). O óxido de cálcio, resultante da calcinação destes compostos, pode reagir com o dióxido de enxofre (SO₂) e o oxigénio (O₂), originando *anidrite* (CaSO₄) (Rocha Junior *et al.*, 2012; Brown e Dykstra, 2011). Este processo pode ser descrito, conforme as seguintes expressões (eq. 4.30 a eq. 4.32).



$CaMg(CO_3)_2$	dolomite	CaO	óxido de cálcio
$CaCO_3$	carbonato de cálcio	SO_2	dióxido de enxofre
MgO	periclase ou óxido de magnésio	$CaSO_4$	sulfato de cálcio (anidrite)
CO_2	dióxido de carbono		

No entanto, através das *ATS* poderá não ser possível confirmar inequivocamente a presença deste calcário adicionado nas cinzas volantes. Por um lado, a *periclase* decompõe-se muito acima dos 2000 °C e a *anidrite* decompõe-se a 1200 °C, fora do espectro destas análises (Földvári, 2011; Perry, 1999). Mas, a *anidrite* quando combinada com água, poderá originar gesso, sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), e esse sim, passível de ser identificado no ensaio. Também pode ser inferido indiretamente, caso seja detetado carbonato de cálcio resultante da reação de conversão da *dolomite* (eq. 4.30) (Brown e Dykstra, 2011; Földvári, 2011). Por outro lado, o óxido de cálcio é inerte na gama de temperaturas destas *ATS*, mas, como é muito higroscópico, pode transformar-se em hidróxido de cálcio (*CH*) na presença de humidade no ar e, desta forma, suscetível de ser identificado (Brown e Dykstra, 2011; Perry, 1999).

Pela análise da Figura 4.16 não se encontram evidências da presença do sulfato de cálcio di-hidratado, geralmente identificado pelo duplo pico endotérmico na curva *DTG*, entre os 150 e os 250 °C. Analogamente, não é visível o hidróxido de cálcio, com pico endotérmico na *ATD*, entre os 480 e os 620 °C. Também, não se encontram vestígios de *dolomite*, caracterizados por 2 picos endotérmicos na *ATD*, entre os 750 a 800 °C e os 840 a 940 °C, bem como, o carbonato de cálcio, que seria visível pela perda de massa entre os 610 e os 950 °C e um pico na *ATD* perto dos 936 °C (Földvári, 2011). Concluiu-se, assim, que também não deverá existir *anidrite* e *periclase*, pese embora nas análises químicas tenha sido detetado um pequeno teor de magnésio (Quadro 4.12). Por estes motivos, admite-se que, até aos 250 °C, a perda de massa deve-se à saída da humidade residual das partículas (Brown e Dykstra, 2011) e, a partir desta temperatura, entre os 250 e os 500 °C, existe apenas uma perda de massa residual. Entre os 500 e os 780 °C ocorre a oxidação do carbono residual, de acordo com a equação (eq. 4.33), caracterizada pelo pico exotérmico na *ATD* e com fator estequiométrico, f , igual à unidade (Földvári, 2011).



C	carbono residual	CO_2	dióxido de carbono
O_2	oxigénio		

Desta forma, para uma perda de massa de 2.42%, corresponde um teor de carbono residual também de 2.42%. Valor inferior à perda ao fogo determinada pela perda de massa total da *TG*, 3.07%. A eliminação da humidade residual representa apenas 0.35%, tendo sido calculada diretamente pela perda de massa, pois o fator estequiométrico, f , também é igual à unidade (Földvári, 2011).

Relativamente a outros compostos que são, reconhecidamente, constituintes das cinzas volantes, não são possíveis de observar por esta técnica. O *quartzo*, quando presente em grandes quantidades pode originar um ligeiro pico endotérmico aos 573 °C, típico da sua presença e referente à mudança de estrutura. No entanto, como esta alteração nunca origina perda de massa, a sua observação torna-se mais difícil. Acresce ainda neste caso, que também é mascarado pela reação exotérmica da queima do carbono residual. A *hematite* exibe um ligeiro pico endotérmico característico, entre os 675 e os 680 °C, que também está mascarado pelo registo do carbono. A *mulite* é geralmente formada uma única vez, através de uma reação exotérmica, de cristalização, a temperaturas próximas dos 1000 °C, assinalada por um pico exotérmico singular por volta dos 970 °C (Földvári, 2011). Além disso, como não origina nenhuma reação de decomposição, são necessários outros ensaios realizados mais adiante: a difração de raios X e a dissolução seletiva.

4.5.8 Perda ao fogo

A perda ao fogo (*PF*) espelha, normalmente, uma afinidade com a qualidade do carvão e da sua queima, sendo um parâmetro importante para avaliar a reatividade das cinzas volantes, ou mesmo, a sua necessidade de água na amassadura (Mohebbi, Rajabipour e Scheetz, 2015; Brown e Dykstra, 2011; Filho, 2008; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003). Este parâmetro é normalmente relacionado com o teor de carbono residual livre, mas, geralmente sobrestimado: incluiu a calcinação dos carbonatos inorgânicos, a adsorção de água fisicamente e quimicamente combinada, a desidratação da *portlandite*, cal, gesso, a oxidação do enxofre ou minerais de ferro, entre outros (Bernal *et al.*, 2016; Mohebbi, Rajabipour e Scheetz, 2015; Brown e Dykstra, 2011; Camões, 2002; Fan e Brown, 2001).

Foram utilizadas duas abordagens, para a determinação da perda ao fogo: de acordo com a norma *EN 196-2* (IPQ, 2006b) e com recurso às análises térmicas simultâneas (*ATS*), já mencionadas anteriormente. Assim, utilizaram-se três amostras com massa entre 1.4 a 3.4 ± 0.05 g, previamente secas em estufa, a 100 ± 1 °C durante 1 hora. Depois, foram levadas a uma mufla, da marca *Carbolite*, a 1100 °C durante 3 horas. Quantificou-se seguidamente, com uma balança de precisão, a diferença de massas e o resultado final refere-se à média aritmética das três amostras.

No Quadro 4.15 apresentam-se os resultados das duas metodologias, podendo observar-se que, nos dois casos a perda ao fogo é inferior a 5%, pelo que de acordo com a norma *EN 196-2* (IPQ, 2006b), as cinzas volantes são classificadas na *classe A*. Também, sendo inferior a 6%, inserem-se nos requisitos de conformidade da norma *ASTM C618-05* (ASTM, 2005), enquadrando-se na *classe F*. O valor obtido pelas análises térmicas simultâneas (*ATS*) é inferior ao registado pela norma *EN 196-2* (IPQ, 2006b), estando de acordo com o esperado, devendo-se à diferença de metodologias (Brown e Dykstra, 2011).

Quadro 4.15 - Perda ao fogo (*PF*) das cinzas volantes

Cadinho	EN 196-2 (IPQ, 2006b)			Amostra	PF	c.v.	ATS PF
	Vazio	Cheio	Após aquecimento				
[-]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	18.2093	19.6054	19.5669	2.76%	2.73%	1%	3.07%
2	13.4391	16.7956	16.7033	2.75%			
3	15.6968	18.2137	18.1463	2.68%			

Estes valores são coerentes com os resultados históricos da central do Pego, entre 2007 e 2013. Na Figura 4.17 estão representados, a negro, os registos históricos (Pegop, 2013), tal como, a vermelho, o valor obtido neste trabalho, pela norma *EN 196-2* (IPQ, 2006b). Concluiu-se que existe uma dispersão importante deste histórico: se observarmos, por exemplo, os valores registados nos últimos 3 meses, apura-se um valor médio de $5.10 \pm 0.79\%$, com um coeficiente de variação de 15.5%.

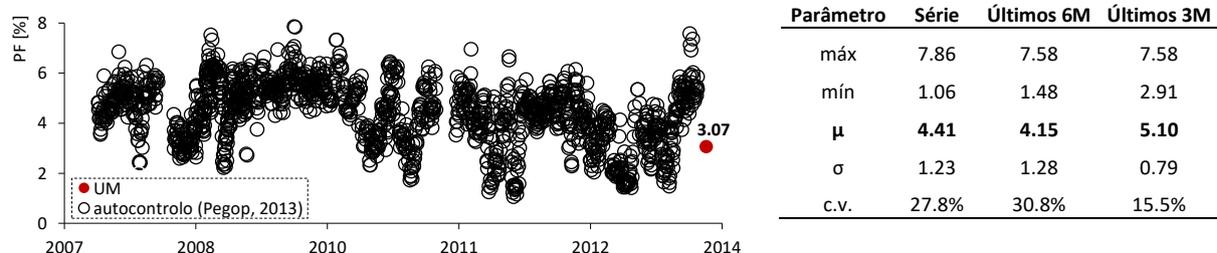


Figura 4.17 - Perda ao fogo das cinzas volantes (a vermelho) vs. autocontrolo (Pegop, 2013) (a preto)

4.5.9 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios X (*DRX*) foram efetuados com um detetor *Bruker D8 Advance*, configurado da seguinte forma: 2θ entre 10 a 80; passo de 0.02; tempo/passo de 0.5 s; tempo de ensaio aproximado de 37 min. Este equipamento estava dotado de dois pacotes de *software* da *Bruker*, um para análise quantitativa (*EVA*) e outro para o *refinamento de Rietveld (TOPAS)*, tendo associada uma base de dados *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*. A análise das cinzas volantes foi executada

logo após o seu fornecimento e armazenamento no laboratório, tendo as amostras uma massa aproximada de 1000 mg.

Na Figura 4.18 expõem-se os resultados do ensaio. A vermelho, poderá visualizar-se um halo na linha de base do difratograma, entre 16 a 35 ° 2θ, correspondente à fase vítrea, que incluiu: as fases amorfas, tal como o carbono não queimado e, as fases vítreas do *quartzo*, aluminossilicatos ou compostos ferrosos, entre outros (Rocha Junior *et al.*, 2012; Filho, 2008). Calculando a razão entre a área ocupada por esse halo, relativamente à área ocupada pelos picos dos minerais cristalinos, é possível determinar a percentagem da fase amorfa. Existem vários métodos para concretizar esse cálculo, mas, atualmente, o *fitting* efetuado por *refinamento de Rietveld* é o mais aceite. Assim, com recurso a esta técnica, foi possível estimar, tanto a quantidade de fase vítrea como a da fase cristalina, bem como a identificação e quantificação dos principais compostos cristalinos presentes: a fase vítrea é quantificada em 62.5% (reativa) e consequentemente a fase cristalina em 37.5% (não reativa). A proporção destas fases está de acordo com o previsto, considerando que a proporção da fase vítrea ocupa normalmente entre 60 a 90% da matéria (Belie *et al.*, 2015; Aughenbaugh, Williamson e Juenger, 2014; Chancey, 2008).

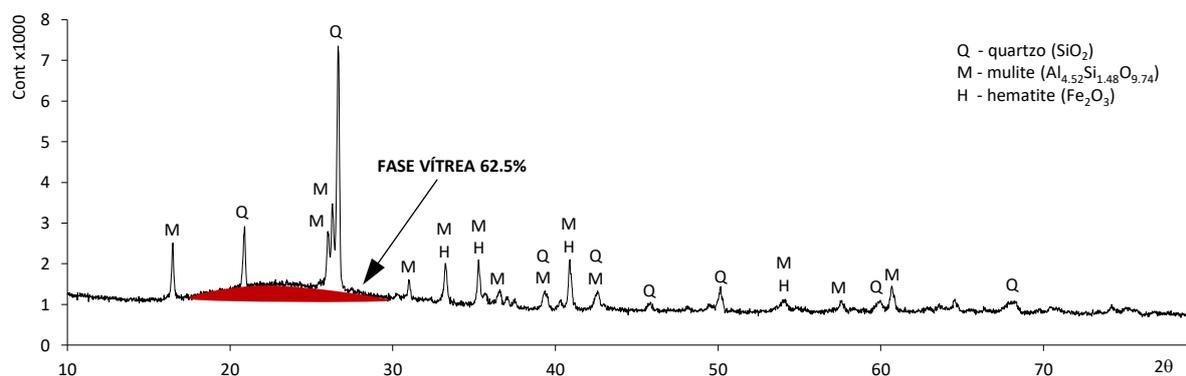


Figura 4.18 - Difratograma das cinzas volantes

No Quadro 4.16 estão representados os resultados da análise por *refinamento de Rietveld*, com a referência do catálogo da base de dados utilizada, correspondendo ao teor dos elementos identificados na fase cristalina. Consta-se que a composição mineralógica dominante corresponde à *mulite* (57.60%), um aluminossilicato que raramente é encontrado na natureza e cuja estequiometria é muito variável (Chancey, 2008). Também é observada a presença de *quartzo* (37.15%) e de *hematite* (5.25%).

Deve-se no entanto elencar que não são identificados outros elementos passíveis de serem constituintes das cinzas volantes, nomeadamente: *calcite*, *etringite*, *albite*, *anidrite*, *magnetite*, *periclase*, *moscovite*, *melilite*, *merwinite*, *wustite* ou *aphthitalite* (Zhu *et al.*, 2014; Rocha Junior *et al.*, 2012; Criado,

Fernández-Jiménez e Palomo, 2010; Chancey, 2008; Criado *et al.*, 2007; Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003). Mesmo assim, os resultados são consistentes com alguns estudos (Filho, 2008; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003) e com as análises de *MEV* e de *EED*, descritas mais adiante.

Quadro 4.16 - Compostos cristalinos das cinzas volantes

JCPDS	Fórmula química	Nome do composto	Mineral	Teor
01-074-4144	$Al_{4,52}Si_{1,48}O_{9,74}$	Aluminosilicato	Mulite	57.60%
01-070-7344	SiO_2	Dióxido de silício	Quartzo	37.15%
01-077-9927	Fe_2O_3	Óxido de ferro	Hematite	5.25%

4.5.10 Dissolução seletiva: fase vítrea e fase cristalina

4.5.10.1 Conceito

Tradicionalmente, a caracterização das cinzas volantes remete-se apenas à sua quantificação química em óxidos, que é determinada por espectrometria de fluorescência de raios X (*FRX*), tal como representado anteriormente no Quadro 4.13. Esta caracterização não identifica os compostos reais, mas apenas os seus elementos químicos simples, organizados de uma forma padronizada. As cinzas volantes também podem ser submetidas a análises térmicas, mas nem sempre é possível obter dados de alguns compostos, como se viu nos parágrafos anteriores. O ensaio do índice de atividade por resistências mecânicas (IPQ, 2012) ou o ensaio de *Chapelle modificado* (ABNT, 2010) são um bom contributo para balizar a pozolanidade, mas são baseados num determinado desempenho e não na sua constituição intrínseca. Há assim, espaço para melhorar a caracterização das cinzas volantes, nomeadamente pela sua constituição química e mineralógica. Talvez, mais importante será o facto de não serem incluídas na caracterização corrente, as fases reativas e não reativas das cinzas volantes.

A principal diferença entre as duas fases é o ordenamento da sua estrutura interna. Na fase cristalina, os átomos estão organizados numa estrutura ordenada, com uma geometria específica e com elevado grau de simetria tridimensional. Enquanto na fase vítrea - também denominada de amorfa - a estrutura é desordenada, ou seja, não apresenta uma ordenação espacial dos seus átomos ou moléculas ao longo de distâncias consideráveis. Além disso, a matéria na sua fase cristalina está sob um estado de energia interno menor, razão pela qual, apresentam menor solubilidade e reatividade (Chancey, 2008). Por estes motivos, a fase vítrea é altamente reativa, enquanto a fase cristalina é comparativamente muito pouco reativa, podendo-se considerar mesmo como “não reativa”. Quando a avaliação destas fases não é tida em consideração, a análise das cinzas volantes não está completa e os resultados podem sugerir

interpretações erradas, uma vez que o teor de sílica ou alumina não são, *per se*, indicadores da maior ou menor reatividade das cinzas volantes (Li, Xu e Shi, 2021; Bumanis *et al.*, 2020; Ibáñez *et al.*, 2013; Rocha Junior *et al.*, 2012; Criado *et al.*, 2007; Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003; Arjuan, Silbee e Roy, 1997).

Pese embora a existência da fase vítrea e cristalina serem conhecidas desde as décadas de 50 e 60, a sua quantificação não é uma tarefa simples (Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a). São conhecidas várias técnicas para avaliar estas fases, tais como: a dissolução seletiva, a difração de raios X (*DRX*) combinada com *refinamento de Rietveld*, a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (*RMN*), a espectroscopia vibracional, a espectroscopia de raios gama, a microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) combinada com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*), a análise termogravimétrica e termodiferencial (*TG+ATD*), entre outras. No entanto não há ainda estudos suficientes sobre as diferentes metodologias de avaliação da reatividade das cinzas volantes. É necessário explorar os fundamentos subjacentes à sua reatividade e, assim, esclarecer a inter-relação entre os diferentes métodos e desenvolver especificações confiáveis para a utilização generalizada de cinzas volantes no futuro (Li, Xu e Shi, 2021).

Nesta tese, utilizaram-se várias destas técnicas, tendo como base o método de dissolução seletiva. De facto, esta última é a metodologia mais antiga e a mais utilizada na avaliação da reatividade das cinzas volantes (Belie *et al.*, 2015), que consiste na dissolução da fase vítrea com recurso a um agente ácido ou básico, admitindo-se que a fase cristalina fica intacta após o ensaio. Quantificando a razão entre a matéria após o ensaio e antes do ensaio, obtém-se o rácio das fases vítreas e cristalinas. No entanto, na bibliografia consultada observou-se que a técnica de dissolução seletiva pode devolver resultados dúbios, principalmente porque os procedimentos de ensaios não estão devidamente padronizados. Geralmente, até são parcialmente omissos, originando complexidade na comparação de resultados (Belie *et al.*, 2015; Chancey, 2008; Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a; Palomo, Alonso e Fernandez-Jiménez, 2004).

A metodologia utilizada visa a mitigação destas dificuldades. Com esse objetivo foi utilizado um ataque com ácido fluorídrico (*HF*), que é um bem conhecido solvente de vidro, usando-se vários teores deste agente agressivo e utilizando meios suplementares para comprovação dos resultados. Assim, primeiro, com *FRX* determinou-se o teor em óxidos. Depois, com *DRX* combinado com *refinamento de Rietveld* avaliou-se qualitativa e quantitativamente a fase cristalina. Por fim, com *MEV* combinada com *EED*, confirmaram-se as análises anteriores de *FRX* e, elaboraram-se as características físicas, o nível de impurezas, a constituição química dos compostos e a avaliação dos danos após ataque com ácido.

Adiante descrevem-se os trabalhos executados, podendo obter-se dados adicionais em publicações prévias produzidas por Reis *et al.* (2018b; 2016b).

4.5.10.2 Dissolução seletiva com ácido fluorídrico

O ensaio de dissolução seletiva foi realizado com um agente extremamente agressivo e solvente de vidro, o ácido fluorídrico (*HF*), com pureza de 48%. Para evitar que os filtros pudessem ter influência nos resultados, foram adotados filtros quantitativos, de filtração lenta, com 80 g/m² de massa, 0.160 µm de espessura, 2 a 4 µm de dimensão de poros e com um conteúdo de cinzas inferior a 0.01%. Posto isto, realizaram-se três ensaios distintos: 1% de *HF* durante 6 horas; 1% de *HF* durante 12 horas; e 5% de *HF* durante 6 horas (Quadro 4.17). Depois, foi executado um ensaio com 5 filtros em simultâneo, sem cinzas volantes, de modo a avaliar a sua eventual influência nos resultados. O procedimento usado em todos os ensaios encontra-se referenciado nas nove etapas apresentadas de seguida (Figura 4.19), usando-se como exemplo o teste com 1% *HF* durante 6 horas.

Quadro 4.17 - Diluição do ácido fluorídrico (*HF*)

Concentração [%]	Agitação [h]	Pureza HF [%]	HF [ml]	Água [ml]	Solução [ml]	Massa CV [mg]	Massa CV [%]
1% HF	6	48%	4.17	195.83	200.00	2009.00	1%
1% HF	12	48%	4.17	195.83	200.00	2.003.78	1%
5% HF	6	48%	20.83	179.17	200.00	2.008.60	1%

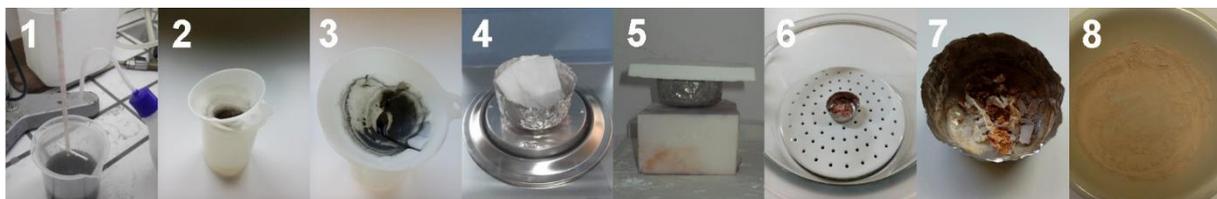


Figura 4.19 - As diferentes etapas do ensaio de dissolução seletiva com ácido fluorídrico (*HF*): (1) a (8) são procedimentos descritos no texto

- 1) Em ambiente de laboratório, procedeu-se à dissolução do *HF* concentrado a 48% em água destilada, obtendo-se uma solução ácida de 200 ml. Foram adicionadas nesta solução, 2000 mg de cinzas volantes, (*M_v*), resultando num teor em meio ácido de 1% (Quadro 4.17).
- 2) Em recipiente de plástico e com agitação contínua, mantiveram-se as cinzas volantes em dissolução durante 6 horas.
- 3) Depois, realizou-se a filtração das cinzas volantes, com filtros qualitativos e com recurso a jatos de água destilada. Pretendeu-se, desta forma, garantir a completa remoção de todas as partículas do recipiente. Repetiu-se várias vezes o processo de filtração (pelo menos três vezes),

até não restar quaisquer vestígios de cinzas volantes no recipiente e até a água destilada filtrada ficar incolor e sem partículas em suspensão.

- 4) Os filtros foram depositados num cadinho de platina, obtendo-se a massa referente ao cadinho com os filtros (M_2).
- 5) Seguidamente, o cadinho foi colocado num forno, à temperatura de 110 °C durante 2 horas, de forma a eliminar quaisquer vestígios de humidade. Prosseguiu-se com um programa de aquecimento de três fases de temperatura, com a finalidade de destruir o filtro: 20 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.; 1000 °C durante 10 minutos; arrefecimento natural. Teve-se o cuidado de instalar o cadinho sobre uma base limpa e de colocar uma placa de alumina sobre este, de forma a evitar a saída de cinzas volantes durante este processo.
- 6) Colocou-se o cadinho num exsiccador, mantendo-o até atingir a temperatura ambiente (cerca de 1 dia).
- 7) Prosseguiu-se com a obtenção da massa calcinada da fração das cinzas volantes não atacadas, correspondente à fase cristalina (M_3).
- 8) Posteriormente, os resíduos calcinados das cinzas volantes foram moídos num almofariz cerâmico, de forma ligeira e apenas por alguns segundos. Pretendeu-se com este procedimento promover a desagregação das suas partículas, ficando aptas para as análises de *MEV*, *EED* e *FRX*.
- 9) Finalmente, para determinar o teor da fase vítrea (*FV*), da fase cristalina (*FC*) e do índice de impurezas do filtro (*IF*), utilizaram-se as seguintes expressões:

$$FV = \frac{M_1 - M_3}{M_1} \quad (\text{eq. 4.34})$$

$$FC = 1 - FV \quad (\text{eq. 4.35})$$

$$IF = \frac{M_2 - M_3}{M_2} \quad (\text{eq. 4.36})$$

<i>FV</i>	fase vítrea (%)	M_1	massa inicial das cinzas volantes (mg)
<i>FC</i>	fase cristalina (%)	M_2	massa do cadinho com filtros (mg)
<i>IF</i>	impurezas do filtro (%)	M_3	massa do cadinho com filtros (mg)

Os resultados dos ensaios de dissolução seletiva, com ataque por *HF*, estão expostos no Quadro 4.18: o *ensaio 1* refere-se à análise prévia por *DRX* (Figura 4.18); os *ensaios 2 a 4*, ao ataque das cinzas volantes com *HF*; e o *ensaio 5*, à calcinação dos filtros. Com estes dados é possível concluir que a perda de massa situa-se entre os 63.0% e os 78.3%. Também, quanto mais elevada é a concentração do agente solvente (*HF*) tanto maior a perda de massa, o que era de todo o esperado. No que respeita aos tempos de agitação, verifica-se que tanto para as 6 como para as 12 horas os resultados são similares

(63.0% \approx 61.1%), pelo que o ensaio não deverá ser sensível ao tempo de contacto das cinzas volantes com o agente ácido e esta pequena variação poderá corresponder à margem de erro do próprio ensaio.

Quadro 4.18 - Resultados da determinação da quantidade de fase vítrea, por ataque com ácido fluorídrico (*HF*) e por *DRX*

Ensaio	Concentração	Agitação	Massa CV		Massa filtro	Calcinação	Fase vítrea FV	
			M ₁	M ₂			M ₃	HF
[-]	[%]	[h]	[mg]	[%]	[g]	[g]	[%]	[%]
1								62.5%
2	1% HF	6	2.00900	1.0%		0.7430	63.0%	0.0%
3	1% HF	12	2.00378	1.0%		0.7800	61.1%	0.0%
4	5% HF	6	2.00860	1.0%		0.4349	78.3%	0.0%
5	Filtro				3.5808	0.0000	100.0%	-

Estes valores são consistentes com a análise prévia por *DRX*. O resultado do *ensaio 1*, com 62.5%, é semelhante aos resultados dos *ensaios 2 e 3*, referentes a 1% de concentração de *HF*. Além disso, em nenhuma das análises por *DRX* às cinzas volantes calcinadas após ataque com *HF* (*ensaios 2, 3 e 4*), são exibidos quaisquer indícios da fase vítrea. Se o ensaio de *DRX*, após ataque, não deteta qualquer fase vítrea é um bom indicador de que toda esta fase foi consumida.

Relativamente à precisão do ataque - isto é, saber se o ataque consumiu além da fase vítrea, consumiu também parte da fase cristalina - pode-se remeter para a grande coerência dos resultados dos *ensaios 1 a 3* (62.5%, 63.0% e 61.1%). Esta proximidade de valores permite garantir um bom grau de confiabilidade dos resultados obtidos nestes primeiros ensaios. No entanto, os resultados do *ensaio 4*, com 5% de *HF*, mostram um teor de fase vítrea muito mais elevado (78.3%), o que é um indício de que o ataque ácido poderá ter consumido, também, uma parcela das fases cristalinas presentes (mulite e quartzo). Mais adiante, serão descritas outras evidências neste sentido.

Finalmente, deverá também ser elencada a importância do ensaio dos filtros, *ensaio 5*, onde se promoveu a total calcinação destes, garantindo-se a inexistência de qualquer tipo de vestígios com origem no material filtrante. Sendo assim, admite-se que a metodologia é a adequada e os filtros adotados também são os indicados para este tipo de análises, uma vez que não influenciaram os resultados finais. Este ponto é de assinalável importância, pois outros autores não obtiveram resultados tão consistentes (Fernández-Jimenez *et al.*, 2006a), provavelmente, também devido às próprias características das cinzas volantes. Nesse sentido, os resultados desta investigação sugerem também que a metodologia e o tipo de filtros podem ser determinantes na qualidade dos resultados finais.

Para um estudo mais detalhado sobre os efeitos do ataque seletivo, as cinzas volantes foram ainda submetidas a uma análise por *MEV e EED*: criaram-se microfotografias com mapas de análise química para identificação das fases mais importantes, o que permitiu validar as análises mineralógicas por *DRX*, já executadas (Quadro 4.16). Como exemplo, a Figura 4.20 apresenta a microestrutura e a distribuição dos elementos químicos de um grão de *mulite*, após ataque com 1% de *HF* durante 6 horas. Observa-se que os mapas de distribuição do silício (Si) e do alumínio (Al) retratam os principais elementos químicos presentes, destacando-se de sobremaneira dos restantes e sugerindo que efetivamente se trata de um grão de *mulite*. A presença de oxigênio (O) em abundância, também reforça a identificação, pois fornece a indicação de que os óxidos de silício e de alumínio estão quimicamente ligados. Adiante, será executada este tipo de análise de forma sistemática para identificação das fases mineralógica das cinzas volantes, antes e depois de cada ataque.

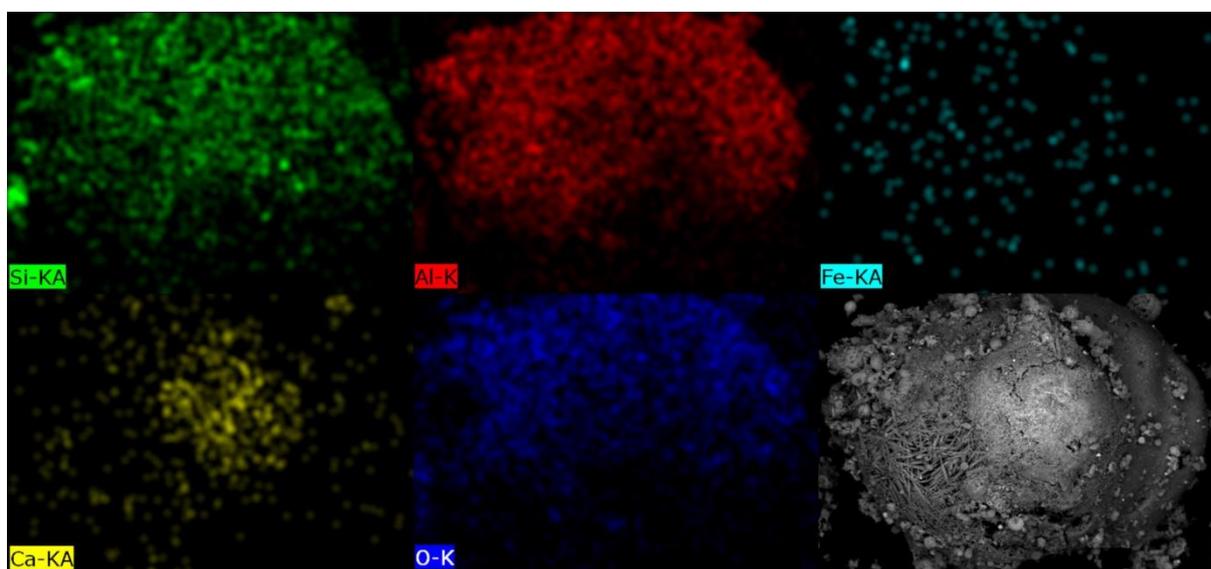


Figura 4.20 - Mapeamento por *EED* da distribuição de elementos químicos num grão de *mulite* (microfotografia à direita, em baixo) após ataque com 1% de *HF*, durante 6 horas (x750)

Com este tipo de análise, é possível corroborar que os danos provocados pelos ataques com 1% de *HF* durante 6 e 12 horas são muito semelhantes. A Figura 4.21 apresenta micrografias das cinzas volantes após ataque com 1% de *HF* durante 12 horas, podendo-se concluir que os cristais de *mulite* (M) são dos mais abundantes, seguido pela presença dos cristais de *quartzo* (Q), o que atesta os resultados de *DRX* (Quadro 4.16). Também é perceptível que as cinzas volantes não perdem a sua identidade. Isto é, apesar de ter sido removida a superfície exterior das partículas, na grande maioria dos casos ainda é possível identificar os cristais dos compostos originais, tais como o *quartzo* e a *hematite* (não identificada nestas

micrografias). De realçar, ainda, que o consumo da fase vítrea das cinzas volantes é, aparentemente, superior nas partículas mais finas, embora a granulometria não pareça sofrer alterações importantes.

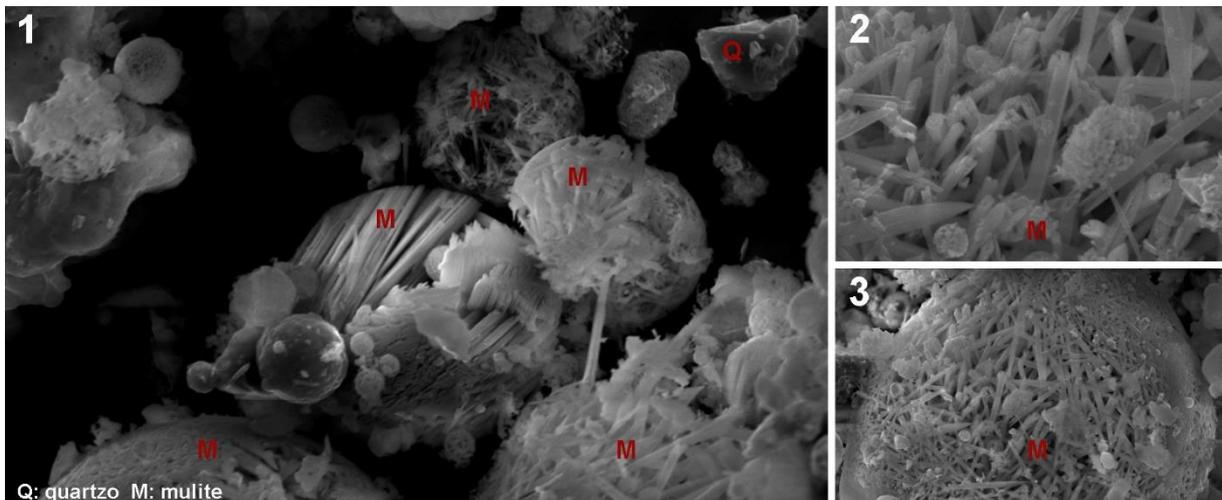


Figura 4.21 - Micrografias de *MEV* das cinzas volantes após ataque com 1% *HF* - 12 horas: x2.50k (1)(3) e x7.5k (2)

Uma análise comparativa aos vários tipos de partículas (Figura 4.22) revela outros factos recorrentes. O revestimento externo dos grãos de *mulite* e de *hematite* são quase destruídos na totalidade, mas com maior grau de remoção nos primeiros. Devido à remoção da fase vítrea, os grãos de *mulite* também apresentam maior desagregação interna. No caso dos grãos de *quartzo*, é visível que estes perdem totalmente o revestimento externo (fase vítrea), ficando à vista as suas faces (caracteristicamente angulosas) e aparentemente bem cristalizadas.

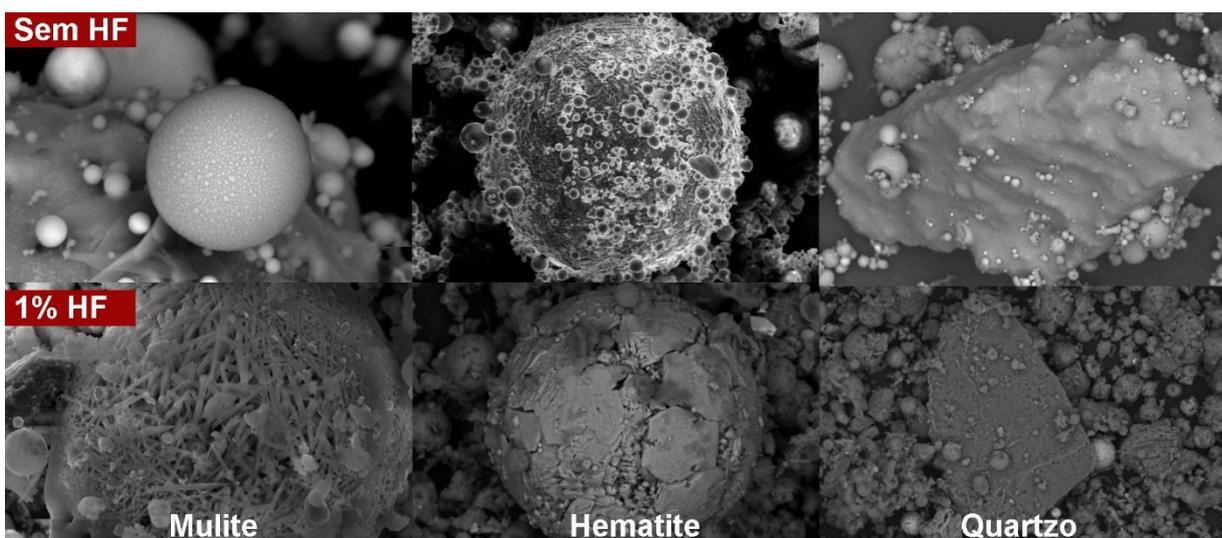


Figura 4.22 - Micrografias de *MEV* de grãos das fases cristalinas principais presentes nas cinzas volantes sem ataque (em cima) e com 1% *HF* (em baixo)

Totalmente diferente é o resultado do ataque com 5% de *HF* (Figura 4.23). O ensaio resulta na destruição da maioria das fases presentes nas cinzas volantes, ou seja, o ataque é de tal forma elevado que estas ficam irreconhecíveis. Atesta-se, também, a alteração drástica do tamanho do grão e, além disso, a granulometria torna-se descontínua, com duas dimensões predominantes: antes do ataque, as cinzas volantes originais possuíam partículas até 32.57 μm (Figura 4.9); após o ataque, os maiores grãos visíveis apresentam uma dimensão máxima de cerca de 10 μm , enquanto os menores grãos, os mais comuns, apenas com 2 μm . Ao nível químico, as partículas de maior dimensão são aluminosilicatos, que podem pertencer perfeitamente aos elementos iniciais, tais como grãos de *quartzo* e de *mulite*. Ou até, eventualmente, serem fruto de cristalizações provenientes do próprio processo de calcinação decorrente do ensaio de dissolução seletiva, sendo nesses casos provavelmente zeólitos (Rocha Junior *et al.*, 2012; Palomo, Alonso e Fernandez-Jiménez, 2004). As partículas de menor dimensão são, provavelmente, também aluminosilicatos. Neste contexto, as pequenas agulhas bem visíveis (Figura 4.23-3) podem corresponder a agulhas de *mulite* parcialmente dissolvidas.

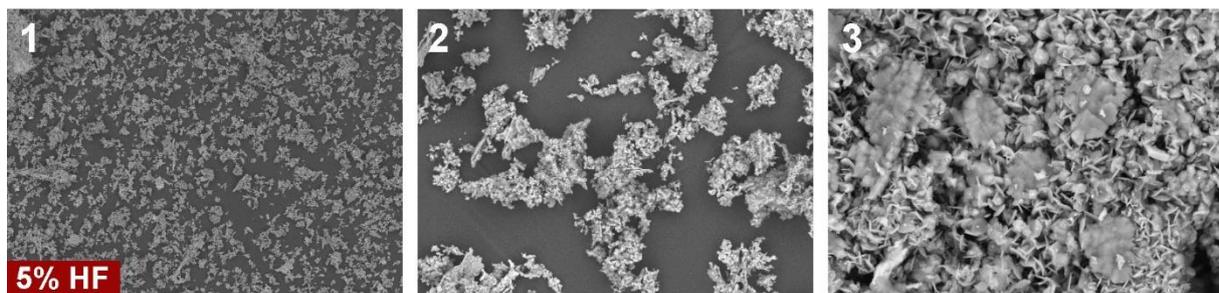


Figura 4.23 - Micrografias de *MEV* de grãos presentes nas cinzas volantes após ataque com 5% *HF*.

x200 (1), x500 (2) e x2 (3)

Após estes estudos, constata-se que o ataque com 5% de *HF* é demasiado intenso - mais do que o pretendido - destruindo por isso a fase vítrea e também parte da cristalina. Concluiu-se assim, que o ensaio com melhor performance é o referente à concentração de 1% de *HF* com agitação de 6 horas. Como adição, e mais importante, confirmam-se quantitativamente os rácios das fases presentes nas cinzas volantes, pois a dissolução seletiva obtém o mesmo resultado do que a análise de *DRX* com *refinamento de Rietveld*. Admite-se, assim, com uma boa margem de certeza, que a fase vítrea corresponde a 62.5% e a fase cristalina a 37.5%.

4.5.10.3 Quantificação das fases

Com base nos elementos recolhidos até ao momento, bem como da massa molecular dos vários compostos, determinou-se a distribuição detalhada das várias fases, com base no trabalho de Filho

(2008). Primeiro, calculou-se a distribuição mineralógica dos cristais, sabendo que o total das fases cristalinas é de 37.5%:

$$\text{Quartzo} \quad 0.375 \cdot 37.15\% = 13.93\% \quad (\text{eq. 4.37})$$

$$\text{Mulite} \quad 0.375 \cdot 57.60\% = 21.60\% \quad (\text{eq. 4.38})$$

$$\text{Hematite} \quad 0.375 \cdot 5.25\% = 1.97\% \quad (\text{eq. 4.39})$$

Depois, conhecendo da análise de *DRX* que cada molécula de *mulite* tem 4.52 átomos de alumínio e 1.48 átomos de oxigénio, determinou-se a quantidade de moléculas de oxigénio nos seus óxidos, sob a forma de óxido de silício e óxido de alumínio:

$$\text{O do SiO}_2 \quad (2 \cdot 1.48)/1 = 2.96 \quad (\text{eq. 4.40})$$

$$\text{O do Al}_2\text{O}_3 \quad (3 \cdot 4.52)/2 = 6.78 \quad (\text{eq. 4.41})$$

Posteriormente, calculou-se a massa molecular (*M*) dos seus óxidos:

$$\text{M do SiO}_2 \quad 1.48 \cdot 28.085 + 2.96 \cdot 15.999 = 88.92 \quad (\text{eq. 4.42})$$

$$\text{M do Al}_2\text{O}_3 \quad 4.52 \cdot 26.981 + 6.78 \cdot 15.999 = 230.43 \quad (\text{eq. 4.43})$$

Sabendo que a massa molecular da *mulite* é de 319.35 u, obteve-se a distribuição destes dois óxidos:

$$\text{SiO}_2 \quad 88.92/319.35 = 27.84\% \quad (\text{eq. 4.44})$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 230.43/319.35 = 72.16\% \quad (\text{eq. 4.45})$$

Assim como a determinação do rácio destes óxidos de *mulite* nas cinzas volantes, uma vez que são função da respetiva distribuição mineralógica:

$$\text{SiO}_2 \text{ mul} \quad 27.84\% \cdot 21.60\% = 6.01\% \quad (\text{eq. 4.46})$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mul} \quad 72.16\% \cdot 21.60\% = 15.59\% \quad (\text{eq. 4.47})$$

Por fim, com estes dados, foi possível realizar a composição da fase vítrea ou amorfa: calculada pela diferença entre a composição em óxidos, determinada por *FRX* (Quadro 4.12), bem como, os óxidos na fase cristalina:

$$\text{SiO}_2 \text{ vít} \quad 55.10\% - 13.93\% - 6.01\% = 35.2\% \quad (\text{eq. 4.48})$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ vít} \quad 26.60\% - 15.59\% = 11.0\% \quad (\text{eq. 4.49})$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ vít} \quad 5.70\% - 1.97\% = 3.7\% \quad (\text{eq. 4.50})$$

No Quadro 4.19 expõem-se o resumo da análise mineralógicas das cinzas volantes e na Figura 4.23 a distribuição das suas fases. Confirma-se assim, que o teor em óxidos da análise química das cinzas volantes não é, *per si*, indicativo da sua reatividade, uma vez que somente uma parte dos compostos são vítreos. Apenas 64% (35.2/55.1) do dióxido de silício total (SiO_2) e apenas 42% (11.0/26.6) do óxido de alumínio total, ou alumina (Al_2O_3), são potencialmente reativos. Isso quer dizer que apenas uma fração destes óxidos está disponível para a reação pozolânica. Também fica registado que o teor de óxido de silício reativo é de 34.2%, bem acima dos 25% requeridos para a constituição das cinzas volantes, conforme a *NP EN 450-1:2006* (IPQ, 2012). Por fim, é de realçar que a maior parcela de cinzas volantes é composta de matéria reativa, uma vez que 62.5% diz respeito à fase vítrea.

Quadro 4.19 - Análise mineralógica das cinzas volantes (esq) e distribuição das fases (dir)

Composição		Fase cristalina			Fase vítrea	Distribuição fases	
Óxido	Total	Mulite	Quartzo	Hematite	Total		
SiO_2	55.1%	6.0%	13.9%	-	35.2%	Cristalina	37.5%
Al_2O_3	26.6%	15.6%	-	-	11.0%	Vítrea	62.5%
Fe_2O_3	5.7%	-	-	2.0%	3.7%		

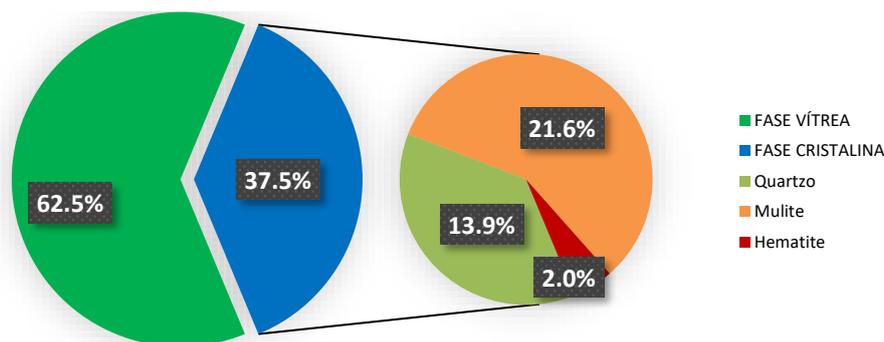


Figura 4.24 - Distribuição das fases presentes nas cinzas volantes

4.5.11 Outras propriedades

Foram obtidas outras propriedades das cinzas volantes, com recurso ao histórico dos últimos 3 meses de ensaios disponíveis do autocontrolo da central do Pego (Pegop, 2013). A definição deste espaço temporal deve-se ao facto de ser o mais representativo das cinzas volantes utilizadas, coerente com o período de produção das mesmas. No Quadro 4.20 estão apresentados os resultados relativos ao teor de óxido de cálcio livre (*CaO livre*), de óxido de cálcio reativo (*CaO reativo*), de sulfatos (SO_3), de cloretos (*Cl*) e a expansibilidade. Na linha inferior, estão os limites de acordo com a norma *NP EN 450-1* (IPQ, 2012), concluindo-se que todas estas variáveis são cumpridas, corroborando desta forma a sua aptidão.

4.6 Cal hidratada

A cal hidratada é do tipo *H100*, produzida pela *Lusical*. É um material que pode ser, tipicamente, utilizada como ligante individual ou incorporada nas misturas cimentícias, sendo constituída essencialmente por hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), motivo pelo qual é usada nesta investigação. Também é constituída por algum óxido de magnésio (MgO), sulfatos (SO_3) e outros elementos minoritários, em que a soma do teor de óxido de cálcio e de óxido de magnésio ($\text{CaO}+\text{MgO}$) é superior a 90% (*Lusical*, 2012).

Devido ao elevado teor de hidróxido de cálcio, prevê-se que a cal hidratada seja muito sensível às condições de armazenamento, uma vez que esta poderá, eventualmente, carbonatar com o dióxido de carbono ambiental, resultando em carbonato de cálcio (eq. 4.51). Se tal viesse a suceder, o uso de cal hidratada ficaria comprometido. Para comprovar esta hipótese, adotaram-se no estudo da granulometria e nas análises térmicas simultâneas (*ATS*), dois tipos de amostras, referentes a duas condições de armazenamento: a primeira ($C_{\text{HID}} \textit{velha}$), pertencente a uma amostra retirada da zona mais exposta de um saco aberto, que permaneceu em ambiente de laboratório durante uma semana; a segunda ($C_{\text{HID}} \textit{nova}$), referente a uma amostra retirada dentro de um saco selado.



4.6.1 Granulometria

Para a análise granulométrica adotou-se o mesmo método utilizado no cimento e nas cinzas volantes. Na Figura 4.25 representa-se a análise realizada à $C_{\text{HID}} \textit{nova}$ (linha contínua) e à $C_{\text{HID}} \textit{velha}$ (linha tracejada), verificando-se que a curva cumulativa da $C_{\text{HID}} \textit{velha}$ está deslocada para baixo em relação à curva da $C_{\text{HID}} \textit{nova}$, em toda a sua extensão. Além disso, a curva de concentração da $C_{\text{HID}} \textit{velha}$ encontra-se disposta em toda a sua extensão para a direita da curva da $C_{\text{HID}} \textit{nova}$. Estes factos apontam para que a $C_{\text{HID}} \textit{velha}$ contenha, em geral, partículas mais grossas. Também, observa-se que as diferenças de concentração encontram-se essencialmente em duas zonas: entre os peneiros 1.8 a 4.5 μm (*zona A*) e entre os peneiros 6 a 8.5 μm (*zona B*). Além disso, os pontos de concentração máximos também são diferentes: 6 μm para a $C_{\text{HID}} \textit{nova}$ e de 8.5 μm para a $C_{\text{HID}} \textit{velha}$. Assim, pode-se concluir que dá-se a transferência de partículas da *zona A* para a *zona B*, devido ao contacto da cal hidratada com o dióxido de carbono, carbonatando e originando partículas de maior dimensão.

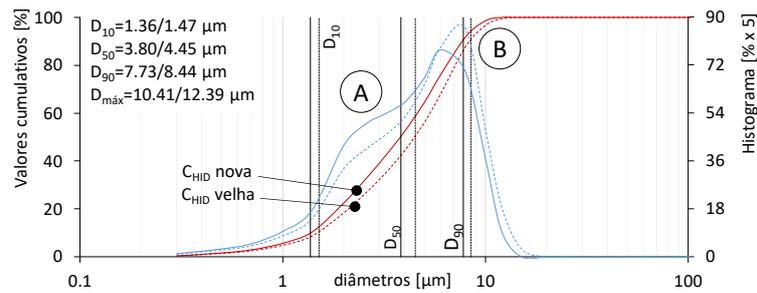


Figura 4.25 - Distribuição granulométrica da cal hidratada

Considerando a análise à C_{HID} *nova*, demonstra-se que esta apresenta uma finura elevada, com o D_{50} de 3.80 μm (menos 59% do que o cimento) e o D_{90} de 7.73 μm (menos 68% do que o cimento), situando-se em termos granulométricos muito abaixo do cimento e das cinzas volantes. Apenas nos peneiros com abertura inferior a 1.4 μm , ou seja, nos mais finos, pode-se observar granulometrias semelhante aos restantes ligantes. Concluiu-se assim que, de todos os materiais sólidos utilizados nos ensaios principais desta tese, a cal hidratada é aquele que apresenta granulometria mais fina. Apenas o metacaulino é mais fino, mas não é utilizado nos ensaios principais.

4.6.2 Massa volúmica

A determinação da massa volúmica foi realizada de forma idêntica à utilizada para as cinzas volantes. Tanto os equipamentos como os procedimentos adotados foram baseados na especificação *E 64-1979* (LNEC, 1979), utilizando-se um voluminímetro do tipo densímetro de *Le Châtelier*, com petróleo de iluminação. Assim, retiraram-se duas amostras de cal hidratada, de um saco selado, que foram previamente secas em estufa a 105 °C, até à obtenção de massa constante, alcançando-se em apenas 4 horas a massa seca (m). Seguiu-se a determinação dos volumes (V_1 e V_2) e a determinação da massa volúmica (γ), conforme procedimento já descrito para as cinzas volantes. O resultado final corresponde à média aritmética das duas amostras, concluindo-se que a cal hidratada possuiu uma massa volúmica de 2317 kg/m^3 (Quadro 4.22), inferior à do cimento e das cinzas volantes, conforme esperado.

Quadro 4.22 - Massa volúmica da cal hidratada

Amostra	m [g]	V_1 [cm^3]	V_2 [cm^3]	γ unitário [g/cm^3]	γ médio γ [kg/m^3]	c.v. [%]
1	41.950	0.45	18.50	2.32	2317	0.32%
2	41.325	0.30	18.20	2.31		

4.6.3 Análise por microscópio eletrônico de varrimento

Foi realizada uma análise com microscópio eletrônico de varrimento (*MEV*), apoiado por espectroscopia de energia dispersiva (*EED*), adotando-se os mesmos equipamentos utilizados para a análise das cinzas volantes. Na Figura 4.26, à esquerda, encontra-se uma micrografia representativa, obtida durante a análise de *MEV*. A amostra não foi submetida a pulverização catódica, garantindo assim uma análise química por *EED* mais completa (incluindo o carbono), mas com a desvantagem da imagem apresentar algum “efeito de carga”, de modo algum impeditivo para uma observação. Concluiu-se que a cal hidratada apresenta uma boa uniformidade geométrica das partículas, não sendo visível a presença de grandes aglomerados de matéria, ou outros elementos “estranhos”, que eventualmente se destacassem dos restantes.

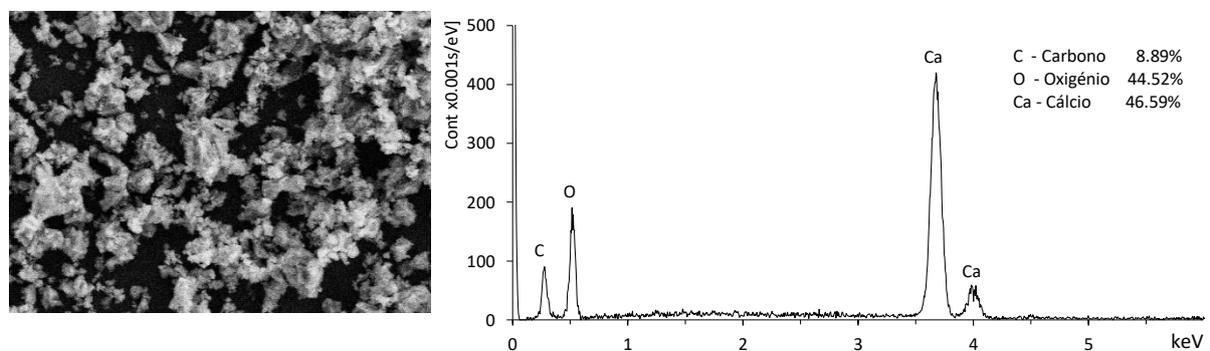


Figura 4.26 - Micrografia de *MEV*: x1 (esq) e difratograma de *EED* (dir) da cal hidratada

Na mesma figura, à direita, representa-se o resultado do ensaio com *EED*, apurando-se que, apenas são identificados três elementos: carbono, oxigênio e cálcio. Ou seja, esta análise sugere que estes elementos estão combinados, principalmente sob a forma de hidróxido de cálcio e algum carbonato de cálcio, corroborando também a indicação da ficha técnica do produtor (Lusical, 2012). As próximas análises serão fundamentais para confirmação e quantificação destes compostos.

Por fim, refira-se que, de forma a manter a coerência e qualidade das amostras da análise de *MEV*, face aos ensaios *DRX* e *ATS*, todos estes foram realizados quase simultaneamente.

4.6.4 Difração de raios-X

O ensaio de difração de raios X (*DRX*) foi realizado com a mesma metodologia utilizada para as cinzas volantes. Uma amostra, com cerca de 1000 mg foi tratada e testada quase simultaneamente à análise por microscópio eletrônico de varrimento (*MEV*), bem como às análises térmicas simultâneas (*ATS*). De acordo com o difratograma resultante (Figura 4.27), apenas são identificados dois compostos: *portlandite*

($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e *calcite* (CaCO_3). Considerando a premissa de que, na realidade, só existem estes dois compostos, procedeu-se à análise quantitativa com *refinamento de Rietveld*, obtendo-se um teor de pureza da *portlandite* de 88.69%, o que está de acordo com o esperado. No entanto, é ligeiramente inferior ao valor declarado pelo produtor ($\geq 93\%$) (Lusical, 2012), provavelmente devido à carbonatação de algum hidróxido de cálcio. No Quadro 4.23 estão expostos os resultados desta análise por *refinamento de Rietveld*, com referência do catálogo da base de dados utilizada, correspondendo ao teor dos elementos identificados na fase cristalina.

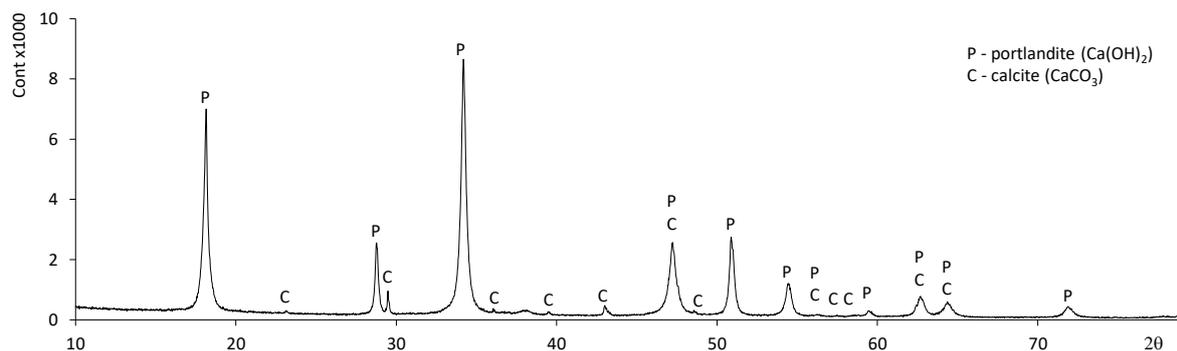


Figura 4.27 - Difratoograma da cal hidratada

Quadro 4.23 - Compostos cristalinos da cal hidratada

JCPDS	Fórmula química	Nome do composto	Mineral	Teor
00-044-1481	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio	Portlandite	88.69%
00-005-0586	CaCO_3	Carbonato de cálcio	Calcite	11.31%

4.6.5 Análises térmicas simultâneas

Os ensaios de análises térmicas simultâneas (*ATS*) foram preconizados da mesma forma do que os realizados para o cimento e as cinzas volantes, com uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até aos $1100\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram tratadas e testadas quase simultaneamente à análise por microscópio eletrónico de varrimento (*MEV*), bem como ao ensaio de difração de raios X (*DRX*). Para comprovar a pureza da cal hidratada, em função da sua forma de armazenamento, foram também ensaiadas duas amostras com condicionalismos: uma referente à $C_{\text{HID}} \text{ nova}$ e outra à $C_{\text{HID}} \text{ velha}$, com massas de 113.3 e 139.3 mg, respetivamente.

A Figura 4.28 representa o resultado dos dois ensaios, observando-se que estes demonstram a existência de um pequeno pico endotérmico na *ATD*, entre os 22 e os $250\text{ }^\circ\text{C}$, referente à presença de alguma humidade e, também, um grande pico endotérmico na *ATD*, entre os 400 e os $580\text{ }^\circ\text{C}$, devido à presença

de hidróxido de cálcio. A primeira grande diferença entre as duas amostras é a presença na C_{HID} *velha*, de um pico endotérmico (835 °C) entre os 600 e os 850 °C, referente à existência de carbonato de cálcio. Na C_{HID} *nova* também é visível uma perda de massa referente ao carbonato de cálcio, entre os 600 e os 820 °C, mas a deflexão da curva ATD é muito ténue.

A segunda grande diferença deve-se ao hidróxido de cálcio, uma vez que de forma coerente o pico da curva ATD referente ao hidróxido de cálcio é bastante menos pronunciado na amostra C_{HID} *velha*. Tal, deve-se à conversão do hidróxido de cálcio existente no lote original, em carbonato de cálcio, provavelmente, devido à simples abertura e armazenamento do saco original de cal hidratada, durante uma semana. Confirma-se, por isso, que o hidróxido de cálcio original em contacto com o dióxido de carbono ambiental (eq. 4.51) converte-se em carbonato de cálcio de forma relativamente rápida, alterando a pureza da cal hidratada.

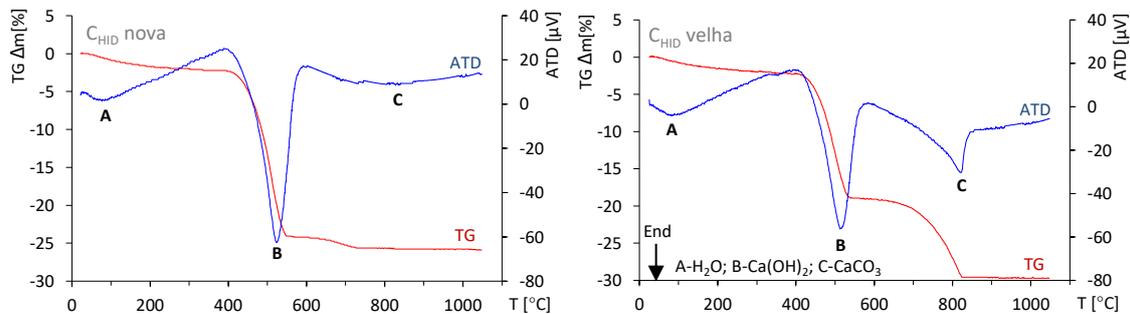


Figura 4.28 - Análises térmicas simultâneas da cal hidratada nova e velha

Com recurso aos fatores estequiométricos, f , quantificou-se para cada uma das amostras o teor de água livre, de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A água livre foi obtida diretamente pela perda de massa, pois o fator estequiométrico é igual à unidade. Para o cálculo do teor de carbonato de cálcio utilizou-se o fator estequiométrico de 2.2, já referido anteriormente (eq. 4.23). No que toca ao hidróxido de cálcio, admitiu-se que durante a sua decomposição é libertada água, permanecendo apenas óxido de cálcio, motivo pelo qual o fator estequiométrico é de 4.11 (Földvári, 2011), conforme a próxima expressão (eq. 4.52).

$$Ca(OH)_2 \quad f = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2} - M_{CaO}} = \frac{74.1}{18} = 4.11 \quad (\text{eq. 4.52})$$

$$CaO \text{ comb } Ca(OH)_2 \quad f = \frac{M_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}} = \frac{56.1}{74.1} = 0.76 \quad (\text{eq. 4.53})$$

$$CaO \text{ comb } CaCO_3 \quad f = \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} = \frac{56.1}{100.1} = 0.56 \quad (\text{eq. 4.54})$$

f	fator estequiométrico	M_{CaO}	massa molecular do óxido de cálcio (u)
$M_{Ca(OH)_2}$	massa molecular do hidróxido de cálcio (u)	$CaO \text{ comb } Ca(OH)_2$	CaO combinado com o $Ca(OH)_2$ (%)
M_{CaCO_3}	massa molecular do carbonato de cálcio (u)	$CaO \text{ comb } CaCO_3$	CaO combinado com o $CaCO_3$ (%)

Similarmente, obteve-se o óxido de cálcio combinado (CaO comb), quer com o hidróxido de cálcio, quer com o carbonato de cálcio. Calculou-se com pressupostos semelhantes, sendo a formulação bastante compreensível, contabilizando-se por isso o rácio entre a massa molecular do composto em causa e a massa molecular do óxido de cálcio. Obtiveram-se assim os fatores estequiométricos de 0.76 para o óxido cálcio combinado com o hidróxido de cálcio (eq. 4.53) e de 0.56 para o óxido de cálcio combinado com o carbonato de cálcio (eq. 4.54).

O sumário destas operações encontra-se no Quadro 4.24. Apura-se que o teor de humidade é semelhante, entre os 1.72 a 1.92%. O teor de hidróxido de cálcio na C_{HID} nova é de 89.78%, enquanto na C_{HID} velha é de 69.04%. O carbonato de cálcio é relativamente marginal na C_{HID} nova, 3.56% e de concentração elevada na C_{HID} velha, 23.79%, concluindo-se assim que a conversão do hidróxido de cálcio na C_{HID} velha é análoga ao ganho de carbonato de cálcio, cerca de 20%.

Quadro 4.24 - Quantificação da cal hidratada por análises térmicas simultâneas

Lote	Água livre	Hidróxido cálcio	Carbonato cálcio	CaO comb	Perda ao fogo	Massa residual
Lusical	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaO	PF	1000 °C
<i>H100</i>	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
C_{HID} nova	1.92	89.78	3.56	70.23	25.90	74.10
C_{HID} velha	1.72	69.04	23.79	65.80	29.72	70.28

A pureza da cal hidratada obtida por esta metodologia, na amostra C_{HID} nova, é coerente com a obtida no ensaio de *DRX*. Quanto ao teor de carbonato de cálcio, o mesmo não se pode dizer, pois está sobrestimado pelo *refinamento de Rietveld* (Quadro 4.23) e poderá ser explicado pela existência de outros elementos com teor mais reduzido ($\leq 5\%$), portanto, não considerados nos pressupostos do *Rietveld*. Aliás, é declarada na ficha técnica do produtor (Lusical, 2012) a existência de mais elementos, com teor igual ou inferior a 5%, tais como: óxido de magnésio, óxido de silício, trióxido de enxofre, dióxido de carbono, antimónio, arsénico, entre outros, patentes no resumo das propriedades da cal hidratada, apresentado mais adiante.

Um ponto relevante extraído destas análises térmicas é a importância da garantia da pureza da cal hidratada durante o seu armazenamento, tal como já tinha sido observado durante os ensaios de granulometria laser (Figura 4.25). A diferença de teor de hidróxido de cálcio obtido para as duas amostras, antecipa que durante o período experimental desta investigação o armazenamento da cal hidratada deve ser muito cuidadoso, de tal forma que seja mitigado o acesso ao dióxido de carbono ambiental.

4.6.6 Resumo das propriedades

No quadro seguinte (Quadro 4.25) mostram-se todas as características obtidas da cal hidratada. Estas correspondem ao cruzamento de elementos fornecidos pelo fabricante (Lusical, 2012) e os determinados nesta investigação.

Quadro 4.25 - Características da cal hidratada.

<i>Cal hidratada H100 da Lusical</i>				
<i>Propriedades químicas principais [%]</i>			<i>Propriedades físicas</i>	
Portlandite	Ca(OH) ₂	89.78	Massa volúmica [kg/m ³]	2317
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	3.56		
Água livre	H ₂ O livre	1.92	Granulometria laser [μm]	
Óxido de cálcio combinado	CaO comb	70.23	D ₁₀	1.36
Óxido de cálcio disponível [1]	CaO disp	≥ 80	D ₅₀	3.80
Dióxido de carbono [1]	CO ₂	≤ 1.8	D ₉₀	7.73
Óxido de magnésio [1]	MgO	≤ 5.0	D _{máx}	10.41
Trióxido de enxofre [1]	SO ₃	≤ 2.0		
Óxido de silício [1]	SiO ₂	≤ 0.35	Penetração [mm] [1]	10 < P < 50
Sesquióxido de ferro [1]	Fe ₂ O ₃	≤ 0.20	Teor de ar [%] [1]	< 12
Alumina [1]	Al ₂ O ₃	≤ 0.20	Expansibilidade [mm] [1]	< 10
CaO+MgO [1]		> 90		
Perda ao fogo	PF	25.90		
Propriedades químicas de metais pesados [mg/g] [1]				
Antimónio	Sb	≤ 0.033		
Arsénico	As	≤ 0.166	Crómio	Cr
Cádmio	Cd	≤ 0.016	Níquel	Ni
Chumbo	Pb	≤ 0.166	Selénio	Se
[1] (Lusical, 2012)				

4.7 Metacaulino

O metacaulino usado é um produto que esteve em fase de produção e comercialização pela *Mibal*, obtido a partir da extração e calcinação de um caulino a cerca de 800 °C, da zona de Barqueiros, no Concelho de Barcelos (*referência Mibal C*).

Trata-se de um jazigo de caulino e areias de origem sedimentar, situado na margem sul do rio Cávado, com reservas brutas estimadas em milhões de toneladas (Pinto, 2004). O metacaulino produzido pela *Mibal* é um material que já foi alvo de caracterização em investigações precedentes, cujo resumo consta do Quadro 4.26 (Reis, 2009; Ferraz, C.S.F e P, 2008).

Quadro 4.26 - Características do metacaulino (Reis, 2009; Ferraz, C.S.F e P, 2008)

Dimensão das partículas [%]	< 30 μm	99 \pm 3	< 5 μm	82 \pm 5
	< 10 μm	93 \pm 5	< 2 μm	68 \pm 6
Composição Química [%]	SiO ₂	47.0		
	Al ₂ O ₃	37.1	MgO	0.15
	Fe ₂ O ₃	1.3	TiO ₂	0.3
	MnO	-	CaO	0.1
	K ₂ O	2	P ₂ O ₅	-
	Na ₂ O	0.2	Perda ao fogo	12.75
Humidade [%]	Inicial	32 \pm 3	Resíduo no peneiro [%]	54 μm
	Grânulos	18 \pm 2		45 μm
	Após secagem	< 2		63 μm
Parâmetros após secagem	Burnout	0.09	Outros	Reologia - silicato de sódio L- 0.5g/cm ³ - 500
	Resist. flexão (110 °C) [MPa]	2.45 \pm 0.49		Massa vol. [kg/m ³] (Reis, 2590
	Resist. flexão após secagem	13 \pm 3		Absorção de óleo 34 - 48
	Absorção de água [%]	10 \pm 2		PH da suspensão 6 - 9

4.8 Resumo dos ligantes

A informação mais relevante dos principais ligantes, cimento, cinzas volantes e cal hidratada, está reunida na Figura 4.29 no que respeita à granulometria, ou no Quadro 4.27 a descrição das diversas propriedades obtidas por ensaios desta investigação ou por informação dos respetivos fabricantes. Não é apresentado, propositadamente, registos do metacaulino, uma vez que este não consta do programa de trabalhos principal, como se verá mais adiante.

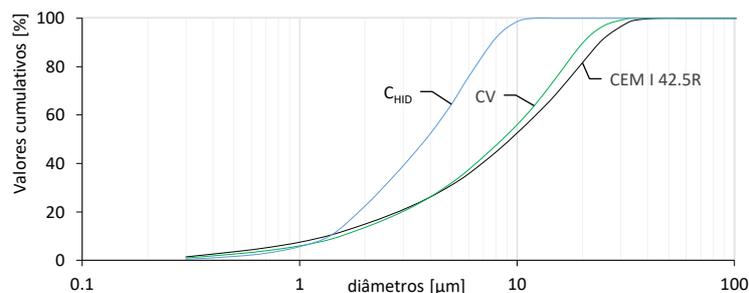


Figura 4.29 - Distribuição granulométrica dos ligantes

Confirma-se que a granulometria apresenta registos coerentes, sendo a cal hidratada, destacadamente, o material mais fino ($D_{50}=3.80$), seguido das cinzas volantes ($D_{50}=8.55$) e do cimento ($D_{50}=9.30$), por ordem inversa de finura. O cimento é o material com as partículas mais finas ($D_{10}=1.32$), mas de grandeza muito semelhantes aos demais. Também concluiu-se que a granulometria do cimento e das cinzas volantes é muito semelhante.

Quadro 4.27 - Resumo das características dos ligantes

		C		CV		C _{HID}	
		CEM I 42.5 R		Pego		Lusical H100	
<i>Propriedades químicas [%]</i>							
Dióxido de silício	SiO ₂	17.85	[1]	55.10	32.5 vit.**	≤ 0.35	[3]
Alumina	Al ₂ O ₃	4.15	[1]	26.60	11.0 vit.**	≤ 0.20	[3]
Sesquióxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3.71	[1]	5.70	3.7 vit.**	≤ 0.20	[3]
Óxido de cálcio	CaO	65.06	[1]	2.58		≥ 80	[3]
Trióxido de enxofre	SO ₃	3.44	[1]	0.50 ± 0.06	[2]	≤ 2.0	[3]
Óxido de magnésio	MgO	1.85	[1]	1.30		≤ 5.0	[3]
Dióxido de carbono	CO ₂					≤ 1.8	[3]
Óxido de potássio	K ₂ O	0.91	[1]	1.41			
Dióxido de titânio	TiO ₂			1.33			
Óxido de sódio	Na ₂ O	0.28	[1]	0.26			
Cloretos	Cl	0.26	[1]	< 0.01	[2]		
Outros minoritários (< 1%)				1.08			
Resto para 100%		2.69		4.64			
Óxido de cálcio livre	CaO livre			0.13 ± 0.07	[2]		
Óxido de cálcio reativo	CaO reativo			0.13 ± 0.07	[2]		
Óxido de cálcio combinado	CaO comb					70.23	
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃				87.40			
CaO+MgO						> 90	[3]
Resíduo insolúvel		0.99	[1]				
Perda ao fogo	NP EN 196-2	2.15	[1]	2.73			
	ATS	2.92		3.07		2.59	
<i>Análises térmicas (ATS)</i>							
Água livre	H ₂ O	0.26		0.35		1.92	
Sulfato de cálcio di-hidratado	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.32		0		0	
Portlandite	Ca(OH) ₂	-		0		89.78	
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	4.52		0		3.56	
Carbono residual	C	-		2.42		0	
<i>Propriedades mineralógicas [%]</i>							
Silicato tricálcico (DRX)	C ₃ S	57.50	[1]				
Silicato bicálcico (DRX)	C ₂ S	13.30	[1]				
Aluminato tricálcico (Bogue)*	C ₃ A	11.28					
Aluminoferrato tetrac. (Bogue)*	C ₄ AF	4.72					
Mulite**	Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74}			57.60			
Quartzo**	SiO ₂			37.15			
Hematite**	Fe _{1.967} O ₃			5.25			
Fase cristalina**				37.5%			
Fase vítrea**				62.5%			
<i>Propriedades mecânicas</i>							
Resistência à flexão/comp. [MPa]	2 dias	5.9 / 34.0	[1]				
	7 dias	7.8 / 46.1	[1]				
	28 dias	8.9 / 58.4	[1]				
Índice de atividade EN 196-1 [%]	7 dias			68.8			
	28 dias			79.5			
	90 dias			87.9			
Chapelle modificado NBR 15895 [mg Ca(OH) ₂ /g]				525.2			
<i>Propriedades físicas</i>							
Massa volúmica [kg/m ³]		3130	[1]	2420		2317	
Granulometria laser [µm]	D ₁₀	1.33		1.53		1.36	
	D ₅₀	9.30		8.55		3.80	
	D ₉₀	24.16		20.19		7.73	
	D _{máx}	37.80		32.57		10.41	
Resíduo de peneiração	45 µm	3.02	[1]				
	32 µm	9.26	[1]				
Tempo de presa [min]	Início	178	[1]				
	Fim	232	[1]				
Penetração [mm]						10 < P < 50	[3]
Teor de ar [%]						< 12	[3]
Expansibilidade [mm]		1.06	[1]	1.3 ± 0.3	[2]	≤ 2	[3]
Sup. específica Blaine [cm ² /g]		4133	[1]				
Água na pasta normal [%]		29.1	[1]				

*Estimado com as eq. Bogue, utilizando C₃S e C₂S fornecido por [1] (SECIL, 2014); ** Refinamento de Rietveld; [2] (Pegop, 2013); [3] (Lusical, 2012)

No que respeita à constituição química elementar, constata-se que quase 83% do cimento é constituído por cálcio e silício; 81% das cinzas volantes são formadas com silício e alumínio; e mais de 80% da cal hidratada é composta de cálcio. Mineralogicamente, o cimento é constituído por cerca de 70% de silicato tricálcico e silicato bicálcico; enquanto cerca de 95% das cinzas volantes são formadas por *quartzo* e *mulite*; e finalmente, quase 90% da cal hidratada é constituída por *portlandite*. A perda ao fogo dos três materiais é semelhante e inferior a 5%. A maior massa volúmica corresponde ao cimento (3130 kg/m³), seguido das cinzas volantes (2420 kg/m³), sendo o menor dos valores correspondente à cal hidratada (2317 kg/m³).

4.9 Superplastificante

Utilizou-se um superplastificante *Glenium Sky 616* da marca *BASF*, de nova geração, produzido com base numa cadeia de éter policarboxílico modificado, permitindo a utilização de baixas razões A/C, sem segregação (BASF, 2011).

4.9.1 Teor de sólidos

Quantificou-se o teor de sólidos do superplastificante, com base na norma *NP EN 480-8* (CEN, 2012b). Iniciou-se com a colocação de um gobelé numa estufa ventilada a 105 °C, durante 1 hora. Posteriormente, este foi transferido para um exsicador, permanecendo por um período de 30 minutos, antes de ser pesado. Repetiu-se o procedimento até à obtenção de massa constante, correspondente a duas pesagens consecutivas com um erro inferior a 1 g, registando-se a massa do gobelé vazio (M_1).

Seguidamente, colocou-se dentro do gobelé, um provete de superplastificante com aproximadamente cerca de 100 ml, pesando-se o conjunto (M_2). Adquiriu-se, desta forma, a massa do provete (M), correspondente à diferença das massas M_2 e M_1 . Depois, o gobelé, com o seu conteúdo foi colocado numa estufa ventilada a 105 °C durante 2 horas, seguindo-se uma permanência de 30 minutos no exsicador, pesando-se no fim deste período. Repetiu-se este procedimento até à obtenção de massa constante (M_3), definida quando a diferença de duas pesagens sucessivas não fosse superior a 2.0 mg. A diferença das massas M_3 e M_1 permitiu a obtenção da massa do resíduo seco (R). Munido da seguinte expressão (eq. 4.55), determinou-se o teor de sólidos, realizando-se a razão entre a massa de resíduo seco e a massa do provete.

$$X = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} = \frac{R}{M} \quad (\text{eq. 4.55})$$

X	teor de sólidos do SP (%)	M_2	massa do gobelé com SP (g)	M	massa de SP (g)
M_1	massa do gobelé vazio (g)	M_3	massa do gobelé após secagem (g)	R	massa de resíduo seco (g)

Repetiram-se, depois, todos os procedimentos com mais uma amostra, sendo o resultado final a média aritmética resultante dos dois ensaios, traduzindo-se num teor de sólidos de 35.5%, conforme desenvolvido na Figura 4.30.

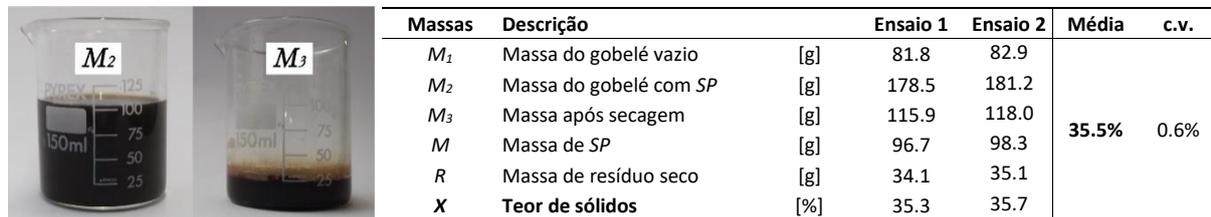


Figura 4.30 - Teor de sólidos: comparação antes e depois do ensaio 1 (esq) e resumo (dir)

4.9.2 Dosagem de superplastificante - Cone de Marsh

Para determinar o teor ótimo de superplastificante, recorreu-se ao ensaio de fluidez por *Cone de Marsh*, conforme a norma *NP EN 445:2007* (CEN, 2008). Neste caso, convém esclarecer que para o cálculo das amassaduras deste trabalho, considerou-se como massa total de ligante o somatório das massas de cimento e de cinzas volantes.

A cal hidratada foi admitida como se tratasse de um agregado fino. Mas, para este ensaio de fluidez, admitiu-se a cal hidratada contabilizada no teor de ligante (eq. 4.56). Tal opção deveu-se a dois motivos: primeiro, porque é um elemento que esteve presente em todas as amassaduras (exceto as de controlo); segundo, porque, poderá ter uma influência decisiva na reologia do betão. No que respeita à determinação da água da amassadura, foi tido em consideração o teor de sólidos do superplastificante (eq. 4.57).

$$L = C + CV + C_{HID} \quad (\text{eq. 4.56})$$

$$A_T = (C + CV + C_{HID}) \cdot \frac{A}{L} - (1 - T_S) \cdot SP \quad (\text{eq. 4.57})$$

L	ligante (g)	C_{HID}	cal hidratada (g)	T_S	teor de sólidos do SP (%)
C	cimento (g)	A_T	água total de amassadura (g)	SP	teor de superplastificante em massa de ligante (%)
CV	cinzas volantes (g)	A/L	razão água/ligante (-)		

A metodologia do ensaio teve início com a amassadura de uma pasta de ligante, adotando-se uma misturadora de 15 litros, da marca *Wurko*, modelo *M-15A* (Figura 4.31), que foi utilizada de forma sistemática como se descreve seguidamente:

- s - misturador parado, introdução dos sólidos (cimento, cinzas volantes e cal hidratada).
- 60 s- em velocidade lenta, mistura dos sólidos.

- 20 s - em velocidade lenta, introdução de 5/6 da água.
- 45 s - em velocidade lenta, mistura.
- 20 s - misturador parado, raspagem do balde.
- 45 s - em velocidade lenta, mistura.
- 60 s - em velocidade lenta, introdução do superplastificante.
- 20 s - misturador parado, raspagem do balde.
- 60 s - em velocidade lenta, introdução da restante água (1/6).
- 20 s - misturador parado, raspagem do balde.
- 90 s - em velocidade rápida, mistura.
- 20 s - misturador parado, raspagem do balde.
- 90 s - em velocidade rápida, mistura.

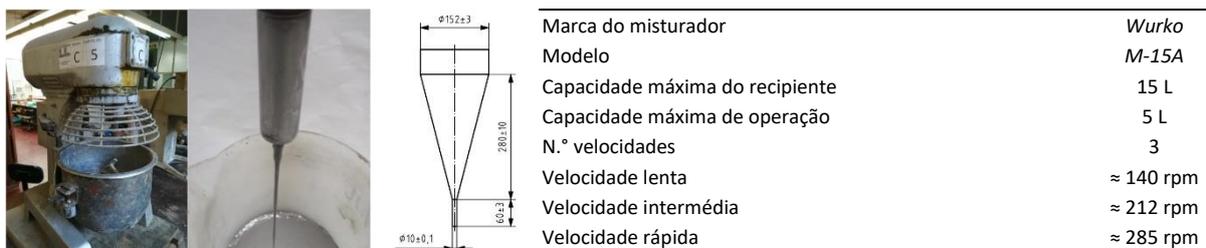


Figura 4.31 - Ensaio de fluidez por Cone de Marsh (esq) e características do misturador (dir)

Imediatamente após a amassadura, com o orifício inferior do cone fechado, retirou-se 1 litro desta pasta e despejou-se no cone, de forma muito lenta para evitar a formação de bolhas de ar. Seguiu-se a abertura do orifício inferior do cone, contabilizando-se o tempo de escoamento de toda a pasta. Repetiram-se estes procedimentos para todas as misturas a ensaiar. Os resultados discriminados por mistura estão vertidos no Quadro 4.28.

Conclui-se que as pastas unitárias, com apenas cal hidratada e água, na razão A/L de 0.30 até 0.40, não apresentam trabalhabilidade adequada para a concretização do ensaio, abandonando-se por este motivo a linha de ensaios deste conjunto de misturas. As misturas ternárias, com cimento, cinzas volantes e cal hidratada, com razão A/L de 0.30, também não obtiveram trabalhabilidade suficiente, pelo menos com a introdução de 2% de superplastificante. Somente a partir da mistura ternária, com razão A/L de 0.35, adjuvado com 1.5% de superplastificante, foi possível iniciar o primeiro ensaio válido, ou seja, com trabalhabilidade mínima para avaliar devidamente o ensaio de fluidez.

Quadro 4.28 - Resultados do ensaio de fluidez por Cone de Marsh

Designação	C [g]	CV [g]	C_{HID} [g]	A/L [-]	SP [%]	A [g]	Tempo [s]
C _{HID} -0.30-SP1.00%					1.00%	6.0	175.1
C _{HID} -0.30-SP1.50%					1.50%	9.0	172.6
C _{HID} -0.30-SP2.00%	0	0	600	0.300	2.00%	12.0	170.2
C _{HID} -0.30-SP2.50%					2.50%	15.0	167.7
C _{HID} -0.30-SP3.00%					3.00%	18.0	165.3
C _{HID} -0.30-SP3.50%					3.50%	21.0	162.8
C _{HID} -0.35-SP1.00%					1.00%	6.0	205.1
C _{HID} -0.35-SP1.50%					1.50%	9.0	202.6
C _{HID} -0.35-SP2.00%	0	0	600	0.350	2.00%	12.0	200.2
C _{HID} -0.35-SP2.50%					2.50%	15.0	197.7
C _{HID} -0.35-SP3.00%					3.00%	18.0	195.3
C _{HID} -0.35-SP3.50%					3.50%	21.0	192.8
C _{HID} -0.40-SP1.00%					1.00%	6.0	235.1
C _{HID} -0.40-SP1.50%					1.50%	9.0	232.6
C _{HID} -0.40-SP2.00%	0	0	600	0.400	2.00%	12.0	230.2
C _{HID} -0.40-SP2.50%					2.50%	15.0	227.7
C _{HID} -0.40-SP3.00%					3.00%	18.0	225.3
C _{HID} -0.40-SP3.50%					3.50%	21.0	222.8
50C+50CV+10C _{HID} -0.30-SP0.00%					0.00%	0	132.0
50C+50CV+10C _{HID} -0.30-SP1.00%	200	200	40	0.300	1.00%	4.4	128.4
50C+50CV+10C _{HID} -0.30-SP1.50%					1.50%	6.6	126.6
50C+50CV+10C _{HID} -0.30-SP2.00%					2.00%	8.8	124.8
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP0.00%					0.00%	0	154.0
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP1.00%					1.00%	4.4	150.4
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP1.50%					1.50%	6.6	148.6
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP2.00%	200	200	40	0.350	2.00%	8.8	146.8
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP2.50%					2.50%	11.0	145.0
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP3.00%					3.00%	13.2	143.2
50C+50CV+10C _{HID} -0.35-SP4.00%					4.00%	17.6	139.6
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP0.00%					0.00%	0.0	165.0
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP1.00%					1.00%	4.4	161.4
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP1.50%					1.50%	6.6	159.6
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP2.00%					2.00%	8.8	157.8
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP2.50%	200	200	40	0.375	2.50%	11.0	156.0
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP2.75%					2.75%	12.1	155.1
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP3.00%					3.00%	13.2	154.2
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP2.25%					3.25%	14.3	153.3
50C+50CV+10C _{HID} -0.375-SP4.00%					4.00%	17.6	150.6

NT: não trabalhável

Com os resultados obtidos para as misturas ternárias, com A/L de 0.35 e de 0.375, elaborou-se um gráfico dos tempos em função da dosagem de superplastificante (Figura 4.32), permitindo verificar qual o ponto de saturação do superplastificante. Ou seja, a percentagem de superplastificante a partir da qual já não se verifica um aumento da fluidez. Concluiu-se que o tempo mais rápido ocorre para uma dosagem entre os 2.5 aos 3%. Perante estes resultados e, tendo em atenção o objetivo desta tese, admite-se que o teor de superplastificante mais vantajoso é de 2.5%, em massa de ligante.

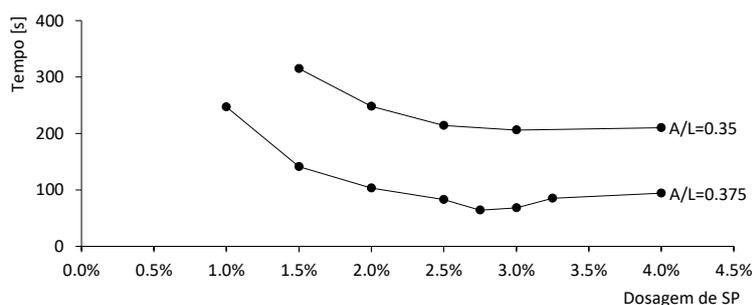


Figura 4.32 - Ensaio de fluidez por Cone de Marsh

4.9.3 Resumo

No Quadro 4.29, estão organizadas as características do superplastificante. Estas foram obtidas do fornecedor (BASF, 2011) e pelos ensaios realizados nesta investigação.

Quadro 4.29 - Resumo das características do superplastificante

Superplastificante				
Função principal [1]	Superplastificante	Densidade relativa [1]	[g/cm ³]	1.05 ± 0.02
Marcação CE [1]	Segundo <i>NP EN 934-2</i> como T11.1,	Teor em iões cloreto [1]	[%]	< 0.01
Aspecto	Líquido castanho	Teor de sólidos	[%]	35.5
pH [1]	7.3 ± 1.5	Teor ótimo 50C+50CV+10C _{HID} ⁻	[%]	2.5

[1] Dados obtidos do fornecedor (BASF, 2011)

4.10 Água

Para a produção das amassaduras, utilizou-se a água potável disponível no Laboratório de Materiais de Construção. De acordo com a norma *NP EN 1008:2003* (IPQ, 2003a), a água, sendo potável, apresenta aptidão para a produção de betão. Mesmo assim, foram extraídos alguns parâmetros da água, referente ao período em que foram realizadas amassaduras (Vimágua, 2014a; Vimágua, 2014b; Vimágua, 2013), estando apresentados no Quadro 4.30.

Verifica-se que os seus valores são relativamente baixos, face aos requisitos impostos pela *NP EN 1008:2003* (IPQ, 2003a) e pela *NP EN 206:2007* (IPQ, 2007a). Por exemplo, o teor de cloretos é inferior numa ordem da dezena de vezes do limite tolerado para o uso mais desfavorável (betão pré-esforçado). Também, o teor de sulfatos (SO₄) é duas centenas mais baixo do que o admissível para águas de amassaduras.

É de realçar que embora as análises reportem uma água macia com teor de carbonato de cálcio inferior a 60 mg/L, o pH apresenta uma grande variação, entre os 6.4 e os 9.1. Sabe-se que a empresa

responsável pela distribuição de água introduz cal hidratada para tratamento do pH e pelo feiz acaso - porque o fornecedor é o mesmo - o produto utilizado para o tratamento da água é a cal hidratada do tipo *H100* (Lusical, 2012), produzida pela *Lusical*. A mesma que a utilizada nesta investigação.

Quadro 4.30 - Características da água de amassadura

<i>Água da companhia Guimáguas: Guimarães</i>			<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>
<u>Propriedades [%]</u>				
Cheiro a 25 °C			< 1	< 1
Cor		[mg/L PT-Co]	< 2	3.8
Chumbo	Pb	[µg/L]	< 3	< 3
Cloretos	Cl	[mg/L]	< 10	13
Sulfatos	SO ₄	[mg/L]	<10	13
Magnésio	Mg	[mg/L]	< 1	1.1
Sódio	Na	[mg/L]	< 5	23
Nitritos	NO ₂	[mg/L]	< 0.02	< 0.02
Nitratos	NO ₃	[mg/L]	< 10	< 10
Cálcio	Ca	[mg/L]	< 5	10
Carbono Orgânico Total (COT)	C	[mg/L]	< 0.5	< 1
Dureza total	CaCO ₃	[mg/L]	< 17	30
pH		[Esc. Sorensen (20 °C)]	6.4	9.1

[1] (Vimáguas, 2014a; Vimáguas, 2014b; Vimáguas, 2013).

Ensaio exploratórios em argamassas

5.1 Introdução

Este capítulo é referente à campanha inicial, executada com provetes de argamassa, sendo uma antecâmara para os ensaios em betões, permitindo aferir quais as adições a utilizar, os volumes de incorporação, tipo de cura ou mesmo as idades dos provetes na altura do ensaio. Por esse motivo, o nome do capítulo inclui a designação “*exploratórios*”. O capítulo desenvolve-se em cinco partes: inicia-se com a indicação dos pressupostos iniciais na génese desta campanha; depois, a descrição pormenorizada de todos os trabalhos realizados e os seus fundamentos; segue-se de imediato a apresentação dos resultados, descrita de forma sistemática, com a discussão dos pontos mais relevantes; e por fim, as conclusões, com uma reflexão sobre a próxima campanha experimental em betões.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil, inserido no *Laboratório Professor Júlio Barreiros Martins*, da Universidade do Minho, localizado no Campus de Azurém, da Cidade de Guimarães.

5.2 Pressupostos iniciais

O principal objetivo dos ensaios exploratórios foi balizar o volume de incorporação de cal hidratada, face a uma mistura de referência, ecoeficiente, com 50% de cinzas volantes e 50% de cimento, em massa. Também, foi considerada uma mistura sem adições como uma referência secundária, com 100% de cimento, permitindo assim avaliar a influência das cinzas volantes. Optou-se por produzir provetes em argamassas porque permitiria economizar tempo e material. Esta estratégia possibilitou ainda a produção de um número mais alargado de misturas, o que acabou por se revelar uma opção bastante conveniente uma vez que permitiu balizar um provável teor ótimo de incorporação de cal hidratada. No entanto,

teve-se sempre em consideração que, numa fase posterior, iriam ser realizados ensaios em provetes de betão.

5.2.1 Quantidade de ligante base

Utilizaram-se, como ponto de partida os resultados de uma investigação anterior de Camões (2006a), a partir da qual se estabeleceu uma composição que pudesse ser semelhante a um betão com elevado volume de cinzas volantes (Quadro 5.1). Essa composição apresentava uma mistura com 500 kg/m³ de ligante (*L*), 200 kg/m³ de cimento (*C*), 300 kg/m³ de cinzas volantes (*CV*), com uma reduzida razão *A/L* de 0.23, obtida com auxílio de superplastificante (*SP*) de última geração.

Quadro 5.1 - Composição de betão ecoeficiente de Camões (2006a)

Desig.	Slump	Flow	fcm 7	fcm 28	fcm 365	L	C	CV	Brita	Areia	A/L	SP
[-]	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[kg/m ³]	[-]	[%L]				
C500	175	470	26.9	47.0	58.3	500	200	300	1097	731	0.23	1%

CEM I 42.5R - CV do Pego - SP última geração e 20% de teor sólidos - Agregado granítico esmagado, D₅₀=9.53 e μ=5.75 - Areia de rio, D₅₀=2.38 e μ=2.53

Esta composição apresenta várias virtudes: a mesma origem das cinzas volantes (Pego), o seu elevado volume (60% em massa), o mesmo tipo de cimento (CEM I 42.5R) e com uma resistência média à compressão, aos 28 dias, de 47 MPa, mais do que suficiente para um betão corrente. Uma outra característica fundamental refere-se ao *slump* acima de 160 mm, correspondente a um *S4* (IPQ, 2007a), permitindo antever que poderia ser possível incorporar cal hidratada, com trabalhabilidade.

O objetivo seria obter uma argamassa referente a este betão, de modo que as suas propriedades pudessem ser representativas do betão, sendo um modelo de investigação já realizado com sucesso por outros autores (Camões, Aguiar e Jalali, 2005). Considerando a fórmula fundamental da composição do betão (Coutinho, 2006b), primeiro ajustou-se a sua composição, com a massa volúmica dos materiais usados na presente tese (eq. 5.1). Depois, admitiu-se que a argamassa seria composta pelo cimento e cinzas volantes, bem como pela fração de areia com granulometria inferior a 2 mm (eq. 5.2). Obtendo-se desta forma expedita uma argamassa com 856 kg/m³ de ligante, ou seja, a quantidade de ligante a usar na composição padrão, dos ensaios exploratórios em argamassas.

$$1 \text{ m}^3 = \sum \frac{M_b}{\delta_{M_b}} + \frac{M_a}{\delta_{M_a}} + \frac{C}{\delta_C} + \frac{CV}{\delta_{CV}} + A + V_V \quad (\text{eq. 5.1})$$

$$1 \text{ m}^3 = \sum 0.92\% \cdot \frac{M_a}{\delta_{M_a}} + \frac{C}{\delta_C} + \frac{CV}{\delta_{CV}} + A + V_V \quad (\text{eq. 5.2})$$

M_a massa da areia 0/4 (kg/m³)
M_b massa da brita 6/12 (kg/m³)
C dosagem de cimento (kg/m³)
CV dosagem de CV (kg/m³)

δ_{M_a} massa volúmica da areia 0/4 (kg/m³)
 δ_{M_b} massa volúmica da brita 6/12 (kg/m³)
 δ_C massa volúmica cimento (kg/m³)
 δ_{CV} massa volúmica das CV (kg/m³)

A dosagem de água (kg/m³)
V_V volume de vazios (0.03 m³/m³)

5.2.2 Constituição das amassaduras

Admitiram-se dois conjuntos de misturas com cinzas volantes: o principal, com 50% de substituição de cimento, em massa, e um conjunto secundário, com 70% de substituição. O objetivo do conjunto secundário foi investigar se seria possível executar misturas com um maior volume de adições, ou, de um outro ponto de vista, misturas com quantidades muito reduzidas de clínquer. Também, como forma de comparação, admitiu-se um conjunto de misturas sem adições, com 100% de cimento.

A cal hidratada foi contabilizada sempre na massa de agregado, uma vez que é admitida a hipótese de que o principal benefício da sua incorporação estará no aumento da alcalinidade da solução intersticial, independentemente do seu contributo como reagente das reações pozolânicas, como já foi referido no capítulo 2. Considerou-se um teor entre os 2.5% até aos 30% da massa de ligante. Este largo espectro de incorporação foi fundamental uma vez que não se conhecia, até de um modo grosseiro, qual o volume de cal hidratada ideal para fazer face à carbonatação.

O metacaulino também foi outra adição considerada. Estudos anteriores demonstraram que é bastante reativo, em oposição às cinzas volantes cuja reação pozolânica é muito mais lenta (Reis, 2009). Procurou-se assim, averiguar se haveria alguma sinergia com as cinzas volantes, com a cal hidratada, ou ambas, na resistência à carbonatação.

No capítulo anterior investigou-se o teor ótimo de superplastificante, para uma mistura ecoeficiente, constituída por 50% de cinzas volantes como substituição em massa de cimento, acrescido de 10% de cal hidratada contabilizada como massa de agregado, com uma razão A/L de 0.35 ($50C+50CV+10C_{hid}-A/L=0.35$), concluindo-se que o ponto de saturação corresponde a 2.5% de superplastificante da massa do ligante (Quadro 4.29). Este é, de facto, o teor de superplastificante preconizado nas misturas de betão nos ensaios principais desta tese, como se verá posteriormente (capítulo 7) e seria de todo esperado que fosse adotada a mesma quantidade para os ensaios exploratórios. Mas tal não foi possível, pois rapidamente chegou-se à conclusão que em várias misturas com A/L de 0.35 era alcançado um espalhamento superior às dimensões da mesa de espalhamento (CEN, 2004). Admitiu-se assim, utilizar apenas $\frac{2}{3}$ do teor ótimo, isto é, 1.7% de superplastificante relativo à massa de ligante.

5.2.3 Modelos de cura

Para o estudo principal, o ensaio de carbonatação acelerada, pretendeu-se incluir na investigação a influência da cura, nomeadamente entre um modelo de cura húmida com os provetes submersos em

água (*cura H*) e, um outro modelo de cura húmida mas com os provetes submersos em água sobressaturada de hidróxido de cálcio (*cura CH*). O objetivo fundamental consistiu na obtenção de dados importantes sobre a influência destes modelos de cura na profundidade de carbonatação, sendo três os motivos tomados em consideração para esta análise. O primeiro motivo prende-se com a tese de que uma mera solução de cura em água, ou *cura H*, conduz a um gradiente de pH favorável à lixiviação dos provetes, removendo principalmente os compostos alcalinos da matriz (Benítez *et al.*, 2008; Delagrave *et al.*, 1996). O segundo, tendo em apreciação que os materiais cimentícios, com pH entre 13 a 14, tendem a equilibrar-se com a água exterior, normalmente com pH entre 6 a 8 (Lagerblad, 2001). E por fim, o terceiro motivo, tendo em consideração que a lixiviação, a par da carbonatação, reduz a alcalinidade do betão e promove a destruição da camada passivante (Baroghel-Bouny, 2004). Em tese, estas dificuldades poderão ser, eventualmente, corrigidas pela *cura CH*, devido ao seu pH elevado e mais equilibrado com os provetes.

Além do ensaio de carbonatação acelerada, também foram realizados outros ensaios com os dois modelos de cura: a resistência à flexão, a resistência à compressão e a resistividade elétrica (para provetes não carbonatados, aqui designados de *normais*), bem como, a resistência à compressão com a utilização de provetes *carbonatados*.

Ponderando o fator tempo, foi necessário encontrar um compromisso razoável entre a execução de um período de cura o mais alargado possível e a idade dos provetes no fim da campanha. Uma cura de longa duração apresenta a virtude de maximizar o desenvolvimento das reações pozolânicas, tradicionalmente mais lentas do que as reações de hidratação do cimento, antes, claro está, dos provetes serem submetidos a um ensaio de carbonatação acelerada, que é bastante intensivo face às condições de exposição adotadas, geralmente muito gravosas. Portanto, a cura prolongada, permitiria uma melhor aproximação da experiência real das estruturas, uma vez que o processo de carbonatação é muito lento. Encontrou-se um equilíbrio, entre os 40 dias de idade nos primeiros ensaios de argamassas endurecidas e os 150 dias nos últimos ensaios.

5.2.4 Precondicionamento

Pretendeu-se que todos os provetes que iriam estar expostos na câmara climática fossem, também, submetidos a um precondicionamento. Este tipo de precondicionamento está implícito nos procedimentos prescritos na documentação da *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), adotada para o ensaio de carbonatação acelerada, embora tenha sido necessário efetuar algumas adaptações a esses

procedimentos. Por exemplo, a documentação sugere que imediatamente antes da entrada na câmara climática os provetes devem estar 14 dias em ambiente, com humidade relativa entre 50 a 65% e a uma temperatura entre 18 a 25 °C. No entanto, estas condições não foram adotadas por motivos de duração da campanha experimental e por dificuldades de controlo e, ao invés, decidiu-se por colocar os provetes numa estufa ventilada a 40 ± 2 °C, durante dois dias. Tendo em consideração a reduzida dimensões dos provetes admitiu-se ser este um procedimento suficiente.

Enfatiza-se, no entanto, a adoção de um período de acondicionamento por três grandes motivos. Primeiro, para otimizar o teor de humidade nos provetes, de forma a maximizar a velocidade de carbonatação, situação mais importante ainda pelo facto da utilização de curas submersas. Segundo, garantir a uniformidade das condições ambientais durante esse período. Por fim, o terceiro motivo, porque ficou programado para os estudos em betões que também haveria de existir um período de acondicionamento, embora com outras condicionantes, como se verá mais adiante.

5.2.5 Indicador ácido-base

O método normalmente mais utilizado para avaliar a frente de carbonatação do betão é a medição do seu pH, com um indicador ácido-base de fenolftaleína (Torgal *et al.*, 2012; Younsi, 2011; McPolin *et al.*, 2007; Simas, 2007; Villain, Thiery e Platret, 2007; Chang e Chen, 2006; Lagerblad, 2005). Os indicadores ácido-base não medem diretamente a profundidade de carbonatação, mas sim o pH (Lee *et al.*, 2012; Neville, 2003). Considerando que, a gama de viragem da fenolftaleína situa-se, aproximadamente, entre os 8.2 a 9.8 (incolor a roxo) e da timolftaleína entre 9.3 a 10.5 (incolor a azul) (Rincón *et al.*, 1997), resulta que esta última opção fornece resultados mais elevados da profundidade de carbonatação e, de acordo com o estado do conhecimento, os registos da timolftaleína são mais rigorosos (Torgal *et al.*, 2012; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006; Houst e Wittmann, 2002; Lo e Lee, 2002).

É importante salientar que, a acrescentar às desvantagens evidenciadas, a fenolftaleína é uma substância perigosa (CEN, 2020) e consta da lista da *European Chemicals Agency (ECHA)*, devido aos seguintes riscos: R45 carcinogénico (categoria 2); R68 mutagénico (categoria 3); e R62 tóxico para a reprodução (categoria 3) (CEN, 2012a). Por isso, a *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), adotada nesta investigação, preconiza a timolftaleína em detrimento da fenolftaleína e, a mais recente norma *NP EN 12390-12* (CEN, 2020) aceita o uso de fenolftaleína como alternativa à timolftaleína, apenas na condição de se verificarem cuidados especiais no seu manuseamento. Por todos estes motivos, a campanha experimental foi

desenhada para incluir a utilização destes dois indicadores, mas dando primazia à timolftaleína, o que permitiu avaliar se existem diferenças entre os respetivos resultados.

5.3 Trabalho experimental

Pretende-se aqui expor todos os trabalhos realizados de forma sistemática. Para cada tarefa realizada descreve-se de forma pormenorizada a sua execução, incluindo notas cronológicas e, quando necessário, acrescentam-se as normas adotadas, a justificação das metodologias e os cálculos realizados.

5.3.1 Descrição dos trabalhos

Na figura seguinte (Figura 5.1) representa-se o esquema de princípio dos ensaios exploratórios em argamassas, onde são indicados todos os ensaios realizados, a duração de cada procedimento, a idade dos provetes, a dimensões e quantidade de provetes. Adicionalmente, assinala-se o tipo de cura associado (*cura H e/ou cura CH*), bem como, se os provetes foram submetidos à câmara climática (*carbonatados*) ou permaneceram sempre em cura submersa (*normais*). Os ensaios foram reunidos em quatro grupos de interesse: *A, B, C e D*.

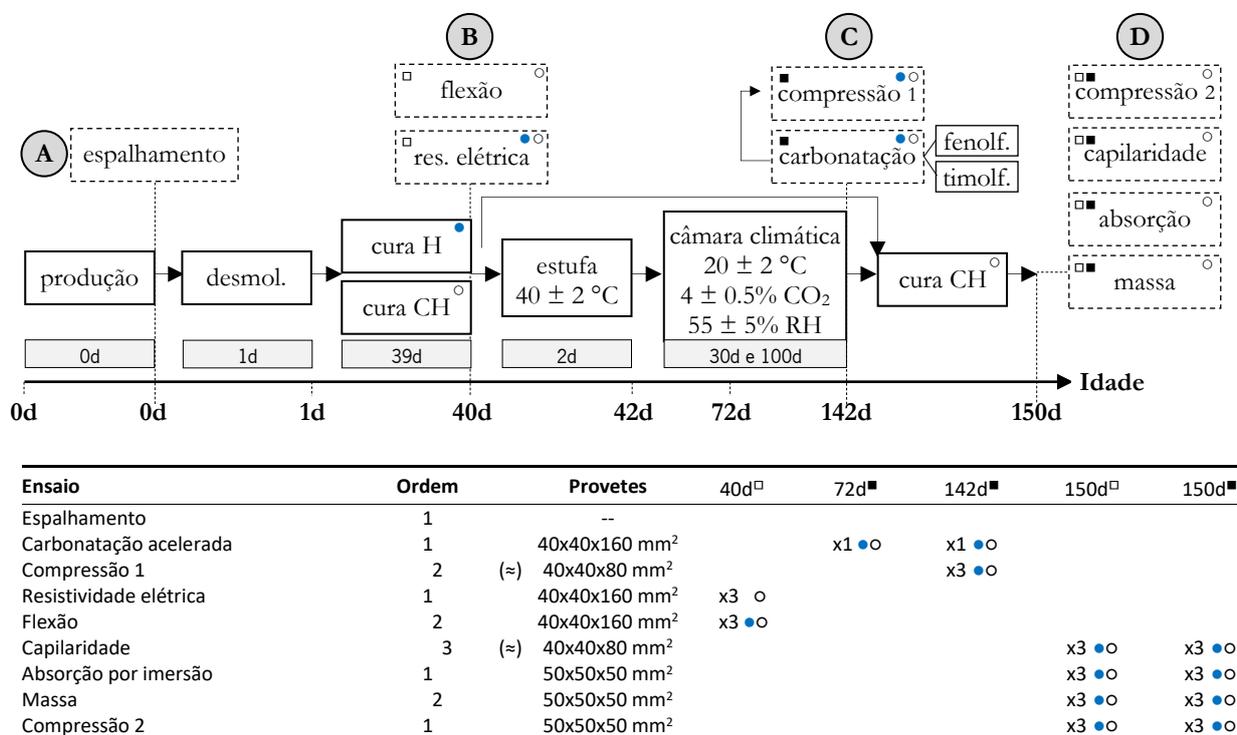


Figura 5.1 - Plano de trabalhos dos ensaios exploratórios em argamassas

Imediatamente após a produção das argamassas, executou-se um ensaio de trabalhabilidade no estado fresco, o único do *grupo A*. Seguiu-se a moldagem dos provetes e passadas 24 horas, a sua

desmoldagem. Continuou-se com a cura inicial até aos 40 dias de idade, referente ao *grupo B*, com o objetivo de caracterizar as misturas e avaliar os dois modelos de cura: ensaios de resistência à flexão e resistividade elétrica.

O ensaio principal, de carbonatação acelerada, encontra-se no *grupo C*, juntamente com o ensaio de resistência à compressão após carbonatação. Pretendia-se investigar a profundidade de carbonatação em comparação com os dois modelos de cura e utilizando os dois diferentes indicadores ácido-base, fenolftaleína e timolftaleína, e, também, conhecer os efeitos da carbonatação sob a perspectiva do ensaio de resistência à compressão. Para tal, os provetes foram sujeitos, em primeiro lugar, a um condicionamento durante 2 dias em estufa ventilada a 40 ± 2 °C. Depois, numa segunda etapa, a uma câmara climática com um teor de $4 \pm 0.5\%$ de dióxido de carbono (CO_2), $55 \pm 5\%$ de humidade relativa (HR) e 20 ± 2 °C de temperatura (T). A exposição na câmara climática teve a duração de 30 dias, seguidos de mais 70, correspondendo aos períodos de medição da profundidade de carbonatação: no primeiro período de medição, utilizou-se apenas fenolftaleína e no último período utilizaram-se os dois indicadores ácido-base referidos. Findo o ensaio de carbonatação acelerada, os provetes foram ainda reutilizados para um ensaio de resistência à compressão (*compressão 1*), o que permitiu avaliar a diferença das duas curas, em provetes *carbonatados*.

No *grupo D*, foi executada uma abordagem diferente. Usou-se apenas um modelo de cura, *cura CH*, pretendendo-se investigar a diferença entre provetes *carbonatados* e não *carbonatados*, nos vários ensaios: a absorção de água por capilaridade, a absorção de água por imersão, a variação da massa e a resistência à compressão (*compressão 2*). Por esse motivo, metade dos provetes permaneceram na *cura CH*, enquanto a outra metade foi submetida aos mesmos procedimentos da carbonatação acelerada: a cura inicial de 40 dias, o condicionamento e a câmara climática, com as mesmas configurações. Depois, uma vez que o grupo de provetes que permaneceu na câmara climática teria uma humidade relativa muito distinta do grupo de provetes que permaneceu em cura, reintroduziram-se os provetes *carbonatados* na *cura CH*, permanecendo 8 dias (segundo período de cura). Assim, antes dos ensaios na idade final todos os provetes encontravam-se com 150 dias, correspondendo ao início dos procedimentos dos ensaios.

5.3.2 Metodologia de dimensionamento

O total de massa ligante (L) foi referente ao somatório da massa do cimento (C), cinzas volantes (CV) e metacaulino (MTK) (eq. 5.3). A cal hidratada (C_{hid}) foi contabilizada na massa de agregado (M), mais

concretamente na *areia 0/4* (eq. 5.4), não entrando, por isso, na contabilidade do ligante ou da razão água/ligante (A/L). A dosagem de superplastificante (SP) foi constante para todas as misturas, com um teor de 1.7% da massa de ligante, corresponde a $\frac{2}{3}$ do teor ótimo determinado (Quadro 4.29). Os vários componentes foram obtidos pela fórmula fundamental do betão (Coutinho, 2006b), adaptada às condicionantes destes ensaios preparatórios em argamassas, conforme a expressão descrita em baixo (eq. 5.5).

$$L = C + CV + MTK \quad (\text{eq. 5.3})$$

$$M = M_a + M_{CHID} \quad (\text{eq. 5.4})$$

$$1 \text{ m}^3 = \sum \frac{M_a}{\delta_{M_a}} + \frac{M_{CHID}}{\delta_{CHID}} + \frac{C}{\delta_c} + \frac{CV}{\delta_{CV}} + \frac{MTK}{\delta_{MTK}} + A + V_v \quad (\text{eq. 5.5})$$

M_a	massa da <i>areia 0/4</i> (kg/m ³)	δ_{M_a}	massa vol. <i>areia 0/4</i> (kg/m ³)	M	massa total de agregado (kg/m ³)
M_{CHID}	massa da cal hidratada (kg/m ³)	δ_{CHID}	massa vol. cal hidratada (kg/m ³)	L	dosagem de ligante (kg/m ³)
C	dosagem de cimento (kg/m ³)	δ_c	massa vol. cimento (kg/m ³)	A	dosagem de água (kg/m ³)
CV	dosagem de cinzas volantes (kg/m ³)	δ_{CV}	massa vol. cinzas vol. (kg/m ³)	V_v	volume de vazios (0.02 m ³ /m ³)
MTK	dosagem de metacaulino (kg/m ³)	δ_{MTK}	massa vol. metacaulino (kg/m ³)		

A dosagem de água (A) foi determinada como o produto da razão A/L , pela dosagem de ligante (eq. 5.6). Esta é uma dosagem efetiva, assim, a quantidade de água a introduzir na mistura (A_r), real, foi contabilizada considerando a dosagem de superplastificante e o respetivo teor de sólidos (X). Não foi necessário determinar o teor de humidade total dos agregados, uma vez que foram previamente secos em estufa ventilada a 110 °C. No entanto, teve-se em consideração a absorção máxima de água dos agregados (eq. 5.7), entretanto já determinada no capítulo anterior (capítulo 4), conforme exposição do quadro 4.5.

$$A = AL \cdot L \quad (\text{eq. 5.6})$$

$$A_r = A - (1 - X) \cdot SP + M \cdot WA_{ag} \quad (\text{eq. 5.7})$$

A	dosagem de água (kg/m ³)	L	dosagem de ligante (kg/m ³)	M	massa do agregado (kg/m ³)
AL	razão água/ligante (-)	SP	dosagem de SP (kg/m ³)	WA_{ag}	absorção água do agregado (%)
A_r	água a introduzir na mistura (kg/m ³)	X	teor de sólidos do SP (%)		

5.3.3 Amassaduras

Foram admitidas quinze amassaduras, cada uma constituída por três misturas com três razões A/L diferentes, conforme está exposto no Quadro 5.2: 0.25, 0.30 e 0.35. Este critério geral encontra apenas uma exceção, referente à *mistura XIII* (40C+55CV+5MTK), uma vez que apenas contém uma única razão A/L , de 0.25.

Quadro 5.2 - Resumo das amassaduras dos ensaios exploratórios em argamassas

Nome	Designação	A/L	L				M			SP
			L [kg/m ³]	C [kg/m ³]	CV [kg/m ³]	MTK [kg/m ³]	C _{hid} [kg/m ³]	Areia [kg/m ³]	A _t [kg/m ³]	
I REF	50C+50CV *	a 0.25	856	428	428	0	0	1154	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	0	1044	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	0	935	295	1.70
II	100C *	a 0.25	856	856	0	0	0	1256	210	1.70
		b 0.30	856	856	0	0	0	1147	253	1.70
		c 0.35	856	856	0	0	0	1038	295	1.70
III	50C+50CV+2.5C _{hid}	a 0.25	856	428	428	0	21.4	1130	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	21.4	1021	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	21.4	912	295	1.70
IV	50C+50CV+5C _{hid}	a 0.25	856	428	428	0	42.8	1107	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	42.8	997	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	42.8	888	295	1.70
V	50C+50CV+10C _{hid}	a 0.25	856	428	428	0	85.6	1059	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	85.6	950	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	85.6	841	295	1.70
VI	50C+50CV+15C _{hid} *	a 0.25	856	428	428	0	128	1013	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	128	904	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	128	794	295	1.70
VII	50C+50CV+20C _{hid}	a 0.25	856	428	428	0	171.2	965	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	171.2	856	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	171.2	747	295	1.70
VIII	50C+50CV+30C _{hid} *	a 0.25	856	428	428	0	257	871	210	1.70
		b 0.30	856	428	428	0	257	762	253	1.70
		c 0.35	856	428	428	0	257	652	295	1.70
IX	30C+70CV *	a 0.25	856	257	599	0	0	1113	210	1.70
		b 0.30	856	257	599	0	0	1004	253	1.70
		c 0.35	856	257	599	0	0	897	295	1.70
X	30C+70CV+15C _{hid} *	a 0.25	856	257	599	0	128	972	210	1.70
		b 0.30	856	257	599	0	128	863	253	1.70
		c 0.35	856	257	599	0	128	754	295	1.70
XI	30C+70CV+30C _{hid} *	a 0.25	856	257	599	0	257	830	210	1.70
		b 0.30	856	257	599	0	257	721	253	1.70
		c 0.35	856	257	599	0	257	612	295	1.70
XII	50C+40CV+10MTK	a 0.25	856	428	342	86	0	1160	210	1.70
		b 0.30	856	428	342	86	0	1050	253	1.70
		c 0.35	856	428	342	86	0	941	295	1.70
XIII	40C+55CV+5MTK	a 0.25	856	342	471	43	0	1136	210	1.70
		b 0.30	856	342	428	86	0	1139	210	1.70
		c 0.35	856	342	428	86	0	1030	253	1.70
XIV	40C+50CV+10MTK	a 0.25	856	342	428	86	0	921	295	1.70
		b 0.30	856	342	428	86	0	1065	210	1.70
		c 0.35	856	428	342	86	85.6	956	253	1.70
XV	50C+40CV+10MTK+10 C _{hid}	a 0.25	856	428	342	86	85.6	847	295	1.70
		b 0.30	856	428	342	86	85.6	956	253	1.70
		c 0.35	856	428	342	86	85.6	847	295	1.70

Note-se que nesta investigação, também descreve-se a designação de “mistura” quando se pretende referenciar o conjunto de misturas realizadas com a mesma proporção de ligantes, mas com razões A/L diferentes, como por exemplo, a *mistura I* engloba as *misturas I-a, I-b e I-c*. Também é descrita a constituição de cada mistura realizada e as respetivas quantidades de materiais, tendo como boa nota que a água (A) refere-se à quantidade efetiva. Todos os materiais estão expressos em kg/m^3 , com a exceção do superplastificante que está em função da percentagem da massa do ligante total.

A produção das argamassas envolveu os mesmos equipamentos e procedimentos utilizados no ensaio do superplastificante, conforme já foi descrito no capítulo anterior (4.9.2) e por esse motivo não são novamente detalhados.

5.3.4 Moldagem e cura

Imediatamente depois da execução de cada mistura, procedeu-se ao ensaio de espalhamento, seguindo-se a moldagem e compactação dos provetes, conforme descrito a seguir. Primeiro, encheram-se os moldes com argamassa, até meia altura, de modo uniforme. Seguiu-se um período de compactação mecânica e posterior picagem das argamassas com a colher. Depois, encheram-se a totalidade dos moldes, também de modo uniforme, seguindo-se um novo período de compactação mecânica. Por fim, realizou-se um ajuste final com a colher, limpando eventuais excessos de material e alisando a superfície das argamassas. A compactação dos moldes para provetes $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ foi realizada com um compactador compatível com a *NP EN 196-1* (IPQ, 2006a), procedendo-se a 60 pancadas de cada vez. Já para os moldes de provetes $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$, a compactação foi levada a cabo com recurso a uma mesa vibratória, durante 10 segundos de cada vez. Finalmente, os moldes foram depositados dentro de uma câmara húmida durante um período de 24 horas, procedendo-se então à sua desmoldagem (Figura 5.2-1) e consequente cura dos provetes. A câmara húmida é um compartimento com temperatura e humidade constantes, cujas características foram alvo de estudo, numa fase mais adiantada deste trabalho, sendo descritas detalhadamente no próximo capítulo (6.3.4.4: cura).

A cura dos provetes foi executada dentro de recipientes de plástico, com a respetiva solução de cura, ficando os provetes totalmente submersos. Os recipientes que continham a *cura H* foram resguardados com uma proteção, de plástico, para evitar algum tipo de contaminação dos recipientes da *cura CH* (Figura 5.2-2). Por sua vez, todos estes recipientes ficaram armazenados na câmara húmida, já mencionada anteriormente.

Para a concretização da solução da *cura H*, os recipientes foram simplesmente preenchidos com água proveniente da rede pública, a 14 °C. No caso da *cura CH*, além da água, foi necessário adicionar cal hidratada na solução, até não ser mais possível a sua dissolução, ou seja, até à sua saturação. Mesmo assim, adicionou-se ainda mais quantidade de cal hidratada, cerca do dobro do necessário, garantindo que a solução permanecia sobressaturada. Todas as semanas monitorizaram-se os recipientes de cura, garantindo que estes ainda continham cal hidratada disponível para dissolução e, provavelmente por esse motivo, alguma cal hidratada ficou agregada à superfície dos provetes (Figura 5.2-3).

De salientar que estes recipientes apenas continham os provetes desta investigação. As características da água e da cal hidratada já foram alvo de caracterização pormenorizada no capítulo anterior (Quadros 4.25 e 4.30, respetivamente).



Figura 5.2 - Ensaio em argamassas: desmoldagem (1), cura (2) e provetes após a *cura CH* (3)

5.3.5 Procedimentos dos ensaios

5.3.5.1 Trabalhabilidade

Para cada uma das misturas, logo após a produção das argamassas avaliou-se a trabalhabilidade por intermédio da execução do ensaio de espalhamento, conforme a norma *EN 1015-3* (CEN, 2004).

Previamente, aplicou-se lubrificante na mesa de espalhamento, no cone e no pilão (Figura 5.3-1), como também se humedeceram a colher e o tabuleiro de homogeneização. Após, retiraram-se amostras representativas, que foram colocadas dentro do cone em duas camadas (Figura 5.3-2), sendo cada camada compactada com 10 pancadas. Após essa etapa, com a colher acertou-se o nível de argamassa no cone e removeu-se algum eventual excesso de material. Depois, retirou-se verticalmente o molde e aplicaram-se mais 15 pancadas. Finalmente, mediu-se o diâmetro da argamassa espalhada em duas direções perpendiculares e determinou-se o resultado final, que resultou da média aritmética de duas medições (Figura 5.3-3). Como o desvio das duas medições perpendiculares foi sempre inferior a 10%, executou-se apenas um ensaio por mistura.



Figura 5.3 - Ensaio de espalhamento das argamassas: equipamento (1), execução (2) e resultado (3)

5.3.5.2 Resistividade elétrica

O ensaio de resistividade elétrica foi efetuado aos 40 dias de idade, após o período de *cura H* ou *cura CH*, utilizando-se os provetes do ensaio de absorção de água por capilaridade, de dimensões 40x40x160 mm³. A metodologia para este ensaio baseou-se num procedimento de ensaio interno da Universidade do Minho (UM, 2005) e no emprego de um resistímetro da marca *Proceq*, modelo *Resipod 38 mm*, que permite avaliar a resistividade elétrica dos provetes. O equipamento baseia-se no princípio de funcionamento da *sonda Wenner*, composta por quatro sondas equidistantes, afastadas de 38 mm. Estas são colocadas simultaneamente na superfície do provete, sendo então aplicada uma corrente nas duas sondas exteriores, pelo que a diferença de potencial pode ser medida entre as duas sondas interiores (Figura 5.4-1) e a resistividade elétrica é depois determinada de acordo com a seguinte expressão (eq. 5.8).

$$\rho = \frac{2\pi \cdot a \cdot V}{I} \quad (\text{eq. 5.8})$$

ρ	resistividade elétrica ($\Omega \cdot m$)	V	diferença de potencial (V)
a	distância entre eléctrodos (m)	I	intensidade da corrente (A)

Antes de cada procedimento de ensaio, confirmou-se a calibração do resistímetro, com recurso a uma placa de medição de resistividade padronizada. Para garantir a integridade dos resultados, os provetes foram sempre ensaiados com o mesmo teor de humidade, o que foi conseguido ao executar medições consecutivas em grupos de três provetes, no máximo, como se descreve a seguir. Após retirar os provetes do recipiente de cura, com um pano húmido procedeu-se à limpeza da sua superfície, ficando a aguardar em ambiente de laboratório durante 5 minutos ($T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $HR \approx 55\%$). Seguidamente, com outro pano húmido, retirou-se a água superficial dos provetes, ficando finalmente preparados para o ensaio.

Para a realização das leituras, colocou-se um provete de cada vez sobre uma base de poliestireno extrudido (*XPS*), sabendo que as medições incidiriam apenas nas quatro faces dos provetes, ignorando-se os topos (Figura 5.4-3). Assim, a face a medir ficou virada para cima e submetida a duas leituras ortogonais, obtendo-se oito leituras por provete. O resultado final de cada mistura resultou na média aritmética de cada conjunto de três provetes.

Após a finalização das leituras com o resistímetro, iniciaram-se os mesmos procedimentos para outro grupo de três provetes. A utilização de um maior número de provetes a ensaiar implicaria um período de ensaio mais alargado no tempo, não garantindo a uniformidade do teor de humidade dos provetes.



Figura 5.4 - Ensaio de resistividade elétrica das argamassas: princípio de funcionamento (1), equipamento (2) e leituras (3)

5.3.5.3 Resistência à flexão

Imediatamente após o ensaio de resistividade elétrica, executou-se o ensaio de resistência à flexão, utilizando também os provetes reservados para o ensaio de absorção de água por capilaridade, de dimensões 40x40x160 mm³. Uma vez que, aos 40 dias de idade, estes deveriam ser divididos em dois grupos, com novas dimensões de cerca de 40x40x80 mm³, beneficiou-se da realização de um ensaio de resistência à flexão para concretizar a fratura dos provetes.

Foi considerada a norma *EN 1015-11* (CEN, 1999), utilizando-se séries de três provetes para cada mistura, provenientes unicamente da *cura CH*. Estes provetes foram submetidos a uma prensa universal de ensaio, da marca *LLOYD*, modelo *LR50K Plus*, considerando uma pré-carga de 50 N e uma taxa de carga em ensaio de 45 N/s. As características mais importantes do equipamento e do ensaio estão coligidas na Figura 5.5. Obtida a carga máxima de rotura, calculou-se a resistência à flexão de cada provete (eq. 5.9) e o resultado final de cada mistura obtido pela média aritmética de cada conjunto dos três provetes.

$$R_f = 1.5 \cdot \frac{F_f \cdot l}{b \cdot d^2} \quad (\text{eq. 5.9})$$

R_f resistência à flexão (MPa) b largura da secção do provete (mm)
 F_f carga máxima de rotura (N) l distância entre apoios do provete (10 mm) d altura da secção do provete (mm)

	Marca e modelo	LLOYD LR50K Plus	Extensómetro	analógico/digital
	Capacidade	50 kN		
	Banda de velocidades	0.001 – 508 mm/min		
	Precisão da	< 0.2 % e. estacionário		<u>Parâmetro do ensaio à flexão</u>
	Deslocamento	855 mm	Pré-carga	50 N
	Resolução mín. carga	0.0001 N	Vel. pré-carga	0.8 mm/h
	Extensão da resolução	0.05 µm	Taxa de extensão	0.001 mm/s
	Precisão da carga	< 0.5%	Taxa de carga	45 N/s
	Medida de carga	classe 0.5 (ISO, 2004)	Taxa de tensão	7 MPa/min

Figura 5.5 - Ensaio de flexão das argamassas: prensa (1), rotura após ensaio (2) (esq) e características da prensa (dir)

5.3.5.4 Carbonatação acelerada

O ensaio de carbonatação acelerada foi o principal objetivo dos ensaios em argamassas, sendo sustentado na pré-norma *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), com algumas adaptações ao presente caso de estudo. Por cada mistura foram conformados dois provetes, com 40x40x160 mm³, que beneficiaram de um período de cura até aos 40 dias de idade (*cura H e cura CH*). Posteriormente, foram colocados numa estufa ventilada a 40 °C durante 2 dias, para acondicionamento, tendo sido de seguida prontamente selados com parafina, aplicada em três camadas: nos topos e nas faces superior e inferior (Figura 5.6-2). Seguiu-se a introdução dos provetes numa câmara climática, com um teor de 4 ± 0.5% de dióxido de carbono (*CO₂*), 55 ± 5% de humidade relativa (*HR*) e 20 ± 2 °C de temperatura (*T*) (Figura 5.6-1). Ai permaneceram durante 30 dias de exposição, até às primeiras medições da profundidade de carbonatação, conforme as indicações da *CPC 18* (RILEM, 1988).

Para a concretização das medições aos 30 dias de exposição, apenas se utilizou um provete por mistura, ficando o restante como reserva de segurança. O topo do provete foi fraturado de forma a extrair uma secção transversal de dimensões aproximadas de 40x40x20 mm³, restando um provete remanescente de dimensões aproximadas com 40x40x140 mm³. A fratura foi efetuada pela interposição de um varão de aço entre o prato superior de uma prensa e o provete a fatiar. Depois, na zona de fratura da secção, foi aplicado o indicador ácido-base, fenolftaleína, aguardando-se cerca de 10 minutos para secagem, seguindo-se o desenho no provete dos perfis da frente de carbonatação.

Cada um destes perfis foi dividido em 6 partes diferentes, fornecendo 5 pontos de leitura, sendo medida a distância dos pontos ao extremo da secção com um paquímetro digital. Ou seja, a profundidade de carbonatação por mistura foi determinada pela média aritmética de cada conjunto de 10 pontos avaliados (Figura 5.6-3), sendo o resultado final arredondado para uma precisão de 0.1 mm.



Figura 5.6 - Ensaio de carbonatação acelerada das argamassas: interior da câmara (1), critérios de exposição (2) e de medição (3)

Posteriormente, o provete remanescente voltou à câmara climática, até serem atingidos os 100 dias de exposição, para novas e últimas medições. Desta vez, o topo do provete foi fraturado de forma a extrair duas secções, cada uma de dimensões aproximadas de 40x40x20 mm³. Na zona de fratura de cada secção foi aplicado um indicador ácido-base diferente: fenolftaleína e timolftaleína. Com estes procedimentos, foi possível estudar a profundidade de carbonatação para uma exposição de 30 e 100 dias, para os dois modelos de cura (*cura H e cura CH*), utilizando dois indicadores ácido-base (fenolftaleína e timolftaleína).

5.3.5.5 Resistência à compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foi considerada a norma *EN 1015-11* (CEN, 1999). Na realidade, foram realizados dois ensaios distintos: o primeiro, com a reutilização dos provetes do ensaio de carbonatação acelerada (*compressão 1*); e um segundo, com provetes exclusivos (*compressão 2*). Os pressupostos desta escolha permitiram avaliar variáveis diferentes, conforme descrito a seguir.

Com o primeiro ensaio de resistência à compressão, pretendia-se avaliar a diferença das duas curas (*cura H e cura CH*) em provetes *carbonatados*, sendo executado com a reutilização dos provetes do ensaio de carbonatação acelerada. Para cada mistura ficou disponível um provete 40x40x160 mm³ (de reserva) e um pequeno provete (remanescente) de dimensões aproximadas de 40x40x80 mm³, o que significa que após a fratura do provete de reserva em dois restavam três provetes para o ensaio de resistência à compressão. Estes foram submetidos a uma prensa da marca *ELE Internacional*, tendo uma

unidade de medida digital *DK38* com um transdutor de força *C18/3MN I* e executados à velocidade de 2.4 kN/s (Figura 5.7-1). De forma a garantir uma aplicação mais adequada da carga da prensa, foi utilizado um dispositivo mecânico para acomodar provetes com estas dimensões, colocado entre os pratos da prensa, (Figura 5.7-2). Para cada provete, observou-se a carga máxima de rotura (eq. 5.10), determinando-se depois o resultado final de cada mistura, pela média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto de três provetes.

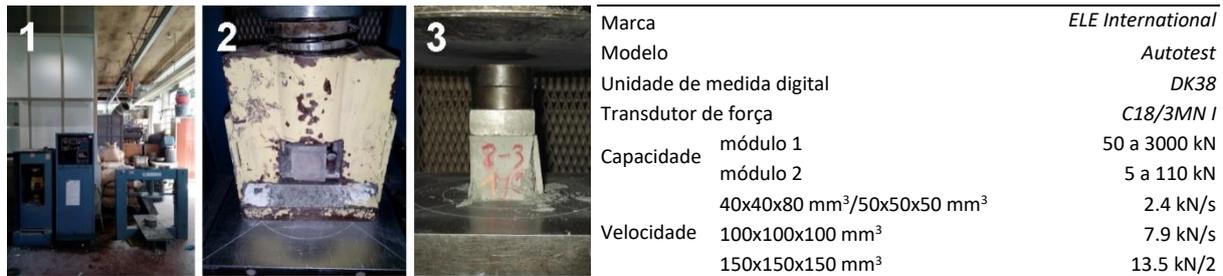


Figura 5.7 - Ensaio de compressão das argamassas: prensa (1), provetes 50x50x50 mm³ (2), 40x40x80 mm³ (3) e características (dir)

$$R_c = \frac{F_c}{A_c} \cdot 1000 \quad (\text{eq. 5.10})$$

R_c resistência à compressão (MPa)

F_c carga máxima de rotura (kN)

A_c área da secção transversal do provete (mm²)

Já o segundo ensaio (*compressão 2*), teve o propósito de estudar quais os efeitos da carbonatação acelerada na resistência à compressão. Para cada mistura foram utilizados seis provetes de dimensões 50x50x50 mm³, produzidos exclusivamente para este ensaio, submetidos ao período de cura inicial de 40 dias (*cura CH*). Seguidamente, metade continuou na cura, enquanto a outra metade foi sujeita aos procedimentos para carbonatação acelerada: acondicionamento; seguido de 100 dias de exposição na câmara climática, com as mesmas configurações utilizadas no ensaio de carbonatação acelerada; e o segundo período de cura até os 150 dias de idade, correspondendo ao início dos procedimentos.

Os provetes foram então retirados da cura, sendo as suas superfícies limpas com um pano húmido, repousando depois em ambiente de laboratório durante 1 hora ($T \approx 22 \text{ °C}$ e $HR \approx 55\%$). Após esse período de tempo, cada provete foi submetido ao ensaio de compressão, na mesma prensa do ensaio de *compressão 1* e praticamente com as mesmas configurações, diferindo apenas na sua instalação: o provete ficou instalado entre o prato inferior da prensa e uma rótula no seu topo (Figura 5.7-3). Determinou-se a carga máxima de rotura da mesma forma (eq. 5.10) e calculou-se depois o resultado

final de cada mistura, através da média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto de três provetes. Não foi investigada a influência da cura em água (*cura H*).

5.3.5.6 Absorção de água por capilaridade

Para o ensaio de absorção de água por capilaridade foi adotada a norma *EN 13057* (CEN, 2002), com adaptações para ensaio de provetes *carbonatados*. Aos 40 dias de *cura CH*, os provetes originais, com 40x40x160 mm³, foram fraturados em duas partes. Esta fratura foi obtida durante o ensaio de resistência à flexão, obtendo-se dois grupos de provetes, com cerca de 40x40x80 mm³, cada grupo com três destas metades. Os provetes do primeiro grupo, referente aos não carbonatados (*normais*), foram recolocados na cura e os provetes do segundo grupo, referente aos que iriam ser submetidos à carbonatação (*carbonatados*), foram submetidos ao procedimento para o ensaio de carbonatação acelerada.

Este ensaio iniciou-se com o condicionamento, seguindo-se a selagem dos provetes com parafina em todas as faces exceto na zona de fratura, que é a única que ficaria em contacto com o CO₂ (Figura 5.8-1). Esta opção pela selagem dos provetes surge na sequência da investigação prévia de Malheiro *et al.* (2014) e que, para além disso, revelou ser uma medida muito vantajosa, uma vez que foram ensaiados um grande número de provetes, reduzindo as possibilidades de contactos acidentais com a água. Depois, colocaram-se os provetes selados na câmara climática, durante 100 dias de exposição, com a mesma configuração utilizada para o ensaio de carbonatação acelerada, seguindo-se o segundo período de cura até aos 150 dias de idade. Note-se que não foi investigada a influência da cura em água (*cura H*).

Os procedimentos para o ensaio iniciaram-se com a secagem dos provetes. Para o efeito, estes foram colocados numa estufa ventilada a 40 ± 2 °C, até obtenção de massa constante. De seguida, impermeabilizaram-se com silicone os provetes do primeiro grupo, que permaneceram até ao momento na *cura CH* (Figura 5.8-2), uma vez que eram os únicos que não estavam ainda selados nesta fase do ensaio.

Entretanto, preparou-se um recipiente com água, com tapete perfurado no fundo, de forma que os provetes ficassem mergulhados permanente em cerca de 2 ± 1 mm de altura de água (Figura 5.8-3). Este recipiente estava dotado de tampa, para evitar a evaporação de água ao longo do ensaio. Seguiu-se a medição das massas iniciais de cada provete e a sua colocação no recipiente previamente preparado, iniciando-se a contagem do tempo de absorção. Para a realização das leituras periódicas, os provetes foram retirados da água, sacudidos e colocados sobre uma superfície de vidro limpa, durante 30 seg. Finalmente as suas massas foram medidas, sendo os provetes recolocados em contacto com a água,

prossequindo-se com a absorção. Realizaram-se leituras aos 5, 10, 20, 30, 60 min, 2, 3, 4, 5, 6 horas, 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 9 dias.



Figura 5.8 - Ensaio de absorção de água por capilaridade das argamassas: critérios da selagem (1)(2) e vista geral (1)

Com as leituras obtidas, construíram-se os gráficos da absorção capilar (i) em função da raiz quadrada do tempo (\sqrt{h}), o que permitiu obter o coeficiente de absorção (S) e de resistência (R) para cada provete (CEN, 2002), considerando as seguintes expressões (eq. 5.11 a 5.13). Os resultados finais de cada mistura decorreram da média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto de três provetes.

$$i = \frac{\Delta m}{A_c} \quad S = \frac{i}{\sqrt{h}} \quad R = \frac{t_c}{X^2} \quad (\text{eq. 5.11}) \quad (\text{eq. 5.12}) \quad (\text{eq. 5.13})$$

i	absorção capilar (kg/m ²)	S	coeficiente de absorção (kg/(m ² .h ^{0.5}))	t_c	tempo para saturação (h)
Δm	incremento de massa (kg)	h	tempo de imersão (h)	X	espessura do provete (min)
A_c	área da secção transversal provete (m ²)	R	coeficiente de resistência (h/m ²)		

5.3.5.7 Absorção por imersão e evolução de massa

Para o ensaio de absorção de água por imersão utilizou-se a especificação *E 394* (LNEC, 1993b), com algumas adaptações, de forma a incorporar o ensaio de provetes *carbonatados*. Aproveitou-se este ensaio para investigar, também, a variação da massa entre provetes *normais e carbonatados*.

Para cada mistura, prepararam-se seis provetes de dimensões 50x50x50 mm³, que tiveram um período de cura inicial de 40 dias (*cura CH*). Depois, tal como foi executado para o ensaio de absorção de água por capilaridade, dividiram-se os provetes em dois grupos: permanecendo um dos grupos na cura, enquanto um outro grupo foi submetido aos procedimentos de carbonatação acelerada. As etapas seguintes foram semelhantes ao ensaio de absorção de água por capilaridade, mas sem selagem dos provetes, e cuja sequência foi a seguinte: um primeiro período de 100 dias de exposição na câmara climática (com as mesmas configurações que o ensaio de carbonatação acelerada); e um segundo

período de cura até aos 150 dias de idade, nas mesmas condições do ensaio de absorção de água por capilaridade. Note-se que não foi investigada a influência da cura em água (*cura H*).

Os procedimentos para o ensaio iniciaram-se com a determinação da massa constante dos provetes saturados (m_1). Depois, pesaram-se os provetes dentro água, determinando a massa hidrostática (m_2). E por fim, os provetes deram entrada numa estufa ventilada a 105 ± 5 °C, até a obtenção da massa constante dos provetes secos (m_3). Assim, foi possível determinar a absorção de água por imersão (A_i) para cada provete, através da utilização da seguinte expressão (eq. 5.14). O resultado final por mistura foi então determinado pela média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto de três provetes. Para o estudo da variação da massa, foram utilizados os valores das massas dos provetes saturados (m_1).

$$A_i = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \cdot 100 \quad (\text{eq. 5.14})$$

A_i	absorção de água por imersão (%)	m_2	massa hidrostática do provete saturado (g)
m_1	massa do provete saturado no ar (g)	m_3	massa do provete seco (g)

5.4 Resultados

Nos próximos parágrafos apresentam-se os resultados. Para cada ensaio e de forma metódica, apontam-se, em primeiro lugar, os resultados em bruto a par dos respetivos coeficientes de variação. Em segundo lugar, imagens gráficas acompanhadas da interpretação dos resultados mais relevantes. Sempre que possível, propõe-se algumas respostas que possam explicar os registos obtidos ou a interação dos vários ensaios.

5.4.1 Trabalhabilidade

Os resultados finais do ensaio de espalhamento estão resumidos no Quadro 5.3, verificando-se logo à partida que para algumas misturas não são apresentados resultados, devido a duas ordens de razão distintas. A primeira, porque não se obtém trabalhabilidade suficiente para a realização do ensaio ou para o enchimento dos provetes, sendo referenciadas com “ST”. Estão nestas condições as misturas com elevado nível de incorporação de cal hidratada e razão A/L de 0.25 (*VI, VII, VIII e XI*), sendo notório que a partir de um teor de cal hidratada de 15% a reologia no estado fresco pode ficar definitivamente comprometida.

No mesmo sentido, as misturas com 10% de metacaulino e razão A/L de 0.25, também não resultam com trabalhabilidade adequada (*XII, XIV e XVI*), excetuando-se apenas a mistura com 5% de metacaulino

(XIII) que regista um resultado válido, embora reduzido. A segunda ordem de razão deve-se à segregação das misturas, estando referenciadas com “NR”. Estão neste caso as misturas com 5% de metacaulino e com A/L de 0.30 a 0.35 (XIII), o que é bem demonstrativo da exigência deste material para obtenção de uma mistura equilibrada.

Quadro 5.3 - Resultados do espalhamento das argamassas (mm)

A/L	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
0.25	163	134	155	148	141	ST	ST	ST	245	136	ST	ST	153	ST
0.30	285	220	275	227	203	188	172	158	313	249	ST	185	NR	226
0.35	345	295	315	299	287	260	251	240	400	283	152	308	NR	275

ST: sem trabalhabilidade adequada – NR: não realizado devido à segregação

A mistura IX, com A/L de 0.35, apresenta um espalhamento superior às dimensões da mesa de espalhamento, tendo sido necessário utilizar uma mesa de dimensões superiores à preconizada na norma (CEN, 2004).

Na Figura 5.9 estão reproduzidos apenas os registos válidos: na parte superior, em valores absolutos; na parte inferior, o índice de atividade (IA) face às misturas de referência (I). E a primeira grande observação, tal como esperado, é a demonstração de forma bem vincada que a trabalhabilidade é sempre função da razão A/L.

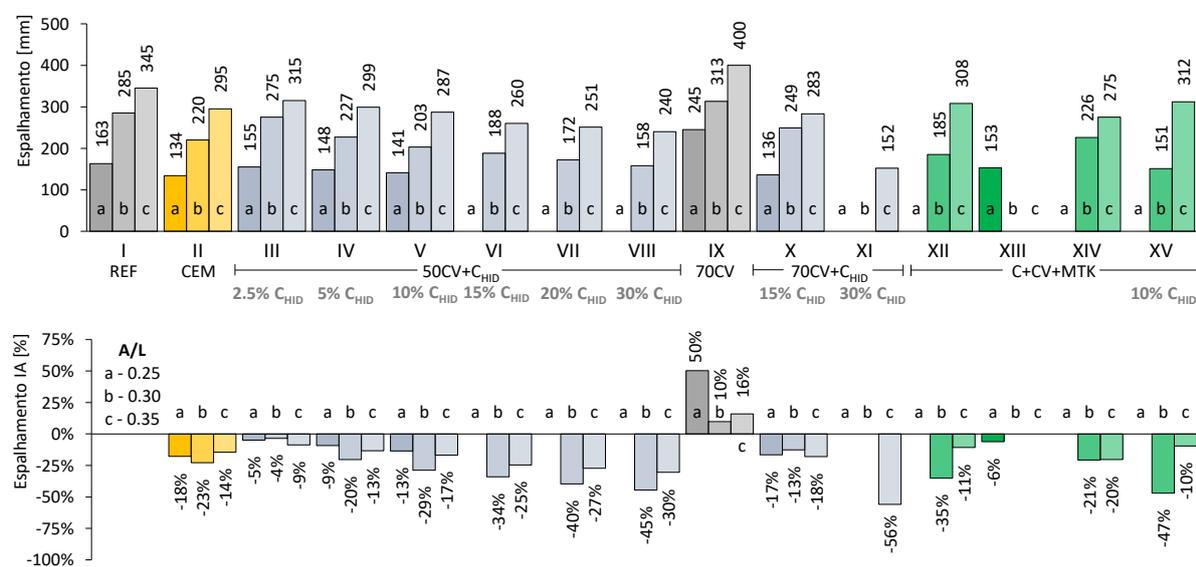


Figura 5.9 - Espalhamento das argamassas em valores absolutos (sup) e índice de atividade (IA) (inf)

Quando são comparadas as várias misturas, verifica-se que as binárias - com cimento e cinzas volantes (I e IX) - são mais trabalháveis do que as misturas simples - com apenas cimento (III) - sendo os resultados tanto mais marcantes quanto maior for a incorporação de cinzas volantes: as misturas com 70% de

cinzas volantes (*IX*) são mais trabalháveis do que as misturas com 50% de cinzas volantes (*II*). Mais evidente, quando observamos o índice de atividade das *misturas IX*, onde se verifica que são as únicas com uma variação positiva, devendo-se provavelmente ao facto das cinzas volantes poderem funcionar como lubrificante, sendo necessária menos água de amassadura para manter a trabalhabilidade (Chancey, 2008).

Em sentido contrário, a utilização de metacaulino não é vantajosa, quer em relação à referência (*I*), quer em função das misturas simples de cimento (*III*). Estes resultados são também coerentes com uma investigação anterior, tendo-se obtido uma tendência semelhante (Reis, 2009), podendo ser explicado pela circunstância do metacaulino ter a capacidade de absorver e aprisionar a água da amassadura (Pinto, 2004).

Um facto muito revelador é a influência da incorporação de cal hidratada. Por um lado, é inegável que quanto mais elevada for a sua incorporação, menor é a sua trabalhabilidade, ao ponto da mistura com 50% de cinzas volantes e com 15% de incorporação de cal hidratada já não obter uma trabalhabilidade adequada para uma razão A/L de 0.25 (*VI-a*). Tal poderá dever-se ao facto do cimento ser substituído por adições com menor massa volúmica (Quadro 4.27), incrementando a quantidade de pó, ou seja, aumentando o número de partículas finas que têm de ser molhadas e aumentando a superfície específica da mistura, o que se traduz num conseqüente aumento na exigência de água.

Por outro lado, e não menos importante, é a possibilidade de utilizar cinzas volantes e cal hidratada, com uma reologia um pouco inferior à referência (*I*), ou até, melhor do que as misturas simples de cimento (*III*). Por exemplo, verificam-se estes registos nas *misturas III e IV*, com 2.5% e 5.0% de cal hidratada, respetivamente. Ou mesmo, nas *misturas X*, com 70% de cinzas volantes e 15% de cal hidratada, cujo espalhamento é semelhante às *misturas II*. Assim sendo, o essencial talvez seja a existência de sinergias entre as cinzas volantes e a cal hidratada.

5.4.2 Carbonatação acelerada

Nos quadros seguintes, encontram-se os resultados da profundidade de carbonatação, em valores absolutos (Quadro 5.4) e respetivos coeficientes de variação (Quadro 5.5). Os registos estão desagregados por modelos de cura e tipo de indicador ácido-base utilizado para a medição da profundidade de carbonatação. É de referir que os valores dos coeficientes de variação são muito díspares, entre 0 e 75.3%, o que reflete alguma imprecisão do método de medição da profundidade de carbonatação, influenciada também pela presença de agregados.

Quadro 5.4 - Resultados da prof. carbonatação acelerada das argamassas, d_c : valores absolutos (mm)

A/L	Cura CH									Cura H								
	Fenolftaleína			Timolftaleína			Fenolftaleína			Fenolftaleína			Timolftaleína					
	30 dias			100 dias			100 dias			30 dias			100 dias			100 dias		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	3.9	4.6	11.7	6.8	8.2	11.2	7.4	9.4	11.5	3.9	4.5	10.2	6.5	8.3	18.4	7.2	9.3	19.1
II	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	1.9
III	4.1	4.4	5.0	5.1	7.3	9.3	5.5	7.5	9.2	3.3	3.8	4.9	5.1	5.7	8.4	5.1	6.2	9.4
IV	3.5	2.3	7.6	5.3	6.1	13.7	6.1	6.3	13.9	3.0	2.7	5.9	2.9	5.2	11.1	5.1	5.9	13.5
V	2.8	3.1	8.9	3.9	5.4	16.4	4.9	6.5	16.9	2.7	2.6	10.3	3.8	5.0	17.9	6.1	5.7	18.2
VI	-	4.7	6.8	-	8.0	10.2	-	8.2	10.2	-	3.7	7.0	-	6.5	9.8	-	7.5	10.4
VII	-	3.9	4.9	-	6.4	8.0	-	7.0	8.9	-	2.7	4.5	-	4.8	7.6	-	5.8	7.6
VIII	-	3.3	5.3	-	6.1	8.7	-	6.2	9.1	-	2.8	5.0	-	5.3	9.5	-	5.5	10.3
IX	9.7	11.0	-	17.8	20.1	-	18.8	19.9	-	10.0	11.1	-	18.4	19.0	-	18.5	19.3	-
X	7.2	8.9	9.6	11.9	16.4	17.9	12.1	16.5	17.4	7.9	8.3	7.9	13.2	16.4	17.3	13.6	15.8	17.1
XI	-	-	8.2	-	-	14.4	-	-	14.1	-	-	8.2	-	-	14.1	-	-	14.7
XII	-	3.5	5.7	-	6.5	11.9	-	7.1	11.8	-	2.5	5.6	-	6.3	11.8	-	7.1	11.8
XIII	2.8	-	-	5.8	-	-	6.4	-	-	2.6	-	-	5.3	-	-	5.3	-	-
XIV	-	4.9	7.3	-	11.1	14.6	-	12.5	14.9	-	4.0	8.0	-	10.8	14.8	-	11.6	15.1
XV	-	2.6	5.5	-	6.7	10.4	-	6.7	10.8	-	3.0	5.2	-	7.1	10.1	-	6.9	10.3

Quadro 5.5 - Resultados da prof. carbonatação acelerada das argamassas, d_c : coeficientes de variação

A/L	Cura CH									Cura H								
	Fenolftaleína			Timolftaleína			Fenolftaleína			Fenolftaleína			Timolftaleína					
	30 dias			100 dias			100 dias			30 dias			100 dias			100 dias		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	10.7%	19.8%	11.3%	11.3%	8.6%	9.5%	6.3%	7.8%	6.2%	25.9%	15.2%	13.4%	11.2%	18.6%	0.7%	6.8%	8.2%	6.3%
II	-	-	-	-	-	-	-	75.3%	25.6%	-	-	-	-	-	-	-	37.7%	60.1%
III	10.6%	8.5%	8.8%	16.5%	12.4%	14.1%	14.4%	12.0%	6.1%	22.8%	16.0%	4.8%	14.8%	8.5%	6.4%	10.7%	14.1%	8.8%
IV	29.7%	34.4%	4.5%	5.5%	11.1%	7.3%	9.4%	9.2%	7.9%	17.4%	44.2%	32.8%	63.4%	9.7%	20.5%	34.8%	9.2%	7.6%
V	13.9%	17.0%	6.2%	19.2%	16.3%	0.0%	14.2%	9.9%	9.3%	22.1%	22.1%	11.0%	14.2%	19.1%	9.9%	18.5%	14.8%	8.7%
VI	-	6.5%	14.6%	-	11.1%	7.0%	-	12.0%	8.8%	-	22.2%	11.7%	-	13.8%	5.9%	-	19.6%	8.8%
VII	-	9.7%	16.6%	-	7.3%	10.9%	-	9.4%	14.3%	-	49.7%	17.3%	-	13.8%	12.0%	-	10.3%	15.8%
VIII	-	16.1%	19.7%	-	14.1%	8.0%	-	15.2%	7.0%	-	17.6%	12.9%	-	10.5%	12.2%	-	11.2%	10.9%
IX	4.5%	5.9%	-	1.7%	3.8%	-	0.8%	4.2%	-	3.6%	11.6%	-	3.0%	1.8%	-	3.7%	3.2%	-
X	5.9%	4.5%	2.9%	10.0%	4.7%	1.9%	8.6%	3.1%	2.9%	11.1%	3.4%	9.3%	4.9%	2.7%	1.4%	5.9%	2.2%	4.3%
XI	-	-	8.3%	-	-	6.3%	-	-	4.0%	-	-	9.0%	-	-	2.6%	-	-	3.5%
XII	-	14.6%	7.1%	-	10.7%	5.5%	-	10.8%	2.9%	-	27.7%	8.5%	-	13.2%	13.4%	-	5.9%	13.1%
XIII	45.6%	-	-	17.0%	-	-	12.9%	-	-	24.7%	-	-	5.3%	-	-	21.8%	-	-
XIV	-	11.8%	6.4%	-	10.7%	3.1%	-	3.0%	2.5%	-	25.0%	7.4%	-	6.9%	2.5%	-	8.1%	3.1%
XV	-	27.6%	9.1%	-	14.5%	5.7%	-	11.3%	7.4%	-	31.5%	7.7%	-	7.9%	5.8%	-	14.7%	8.1%

5.4.2.1 Indicador ácido-base

Determinou-se o índice de atividade das profundidades de carbonatação, medidas com timolftaleína e em função das que são medidas com fenolftaleína, para uma exposição de 100 dias de permanência na

câmara climática, considerando também os dois modelos de cura. Os resultados estão vertidos no Quadro 5.6, considerando-se para o cálculo da média discriminada todas as misturas com exceção das *misturas II*, de modo a eliminar o *floor effect*. Este efeito pode ser observado, por exemplo, na presença de registos muito próximos do zero, quer devido a dificuldades na leitura da medição ou quer devido a reduzidas profundidades de carbonatação. Pode-se então concluir que os registos da timolftaleína são 6 e 10% superiores aos da fenolftaleína, nos modelos de *cura CH* e *cura H* respetivamente, ou, desconsiderando o modelo de cura são 8% superiores.

Na Figura 5.10 expõem-se todos registos, salientando que os “círculos brancos” indicam os resultados da *cura H*, enquanto os “azuis” referem-se aos resultados da *cura CH*. Cada conjunto de três “pequenos círculos” corresponde às três razões *A/L*: 0.25, 0.30 e 0.35. Nos casos das misturas que não são constituídas pela totalidade das três razões *A/L*, são indicadas quais as que são consideradas. Adicionou-se também, uma informação gráfica sobre o eixo das abcissas, indicando claramente quais as misturas em análise, de acordo com o que já foi referenciado.

Quadro 5.6 - Índice de atividade (*I_A*) da profundidade de carbonatação acelerada das argamassas aos 100 dias de exposição, de todas as misturas exceto as II, medida com timolftaleína vs. fenolftaleína

Cura CH					Cura H					Cura CH+H		
A/L	0.25	0.30	0.35	Média discriminada	c.v.	0.25	0.30	0.35	Média discriminada	c.v.	Média desc.	c.v.
	11%	6%	2%	6%	119%	21%	9%	5%	10%	162%	8%	244%

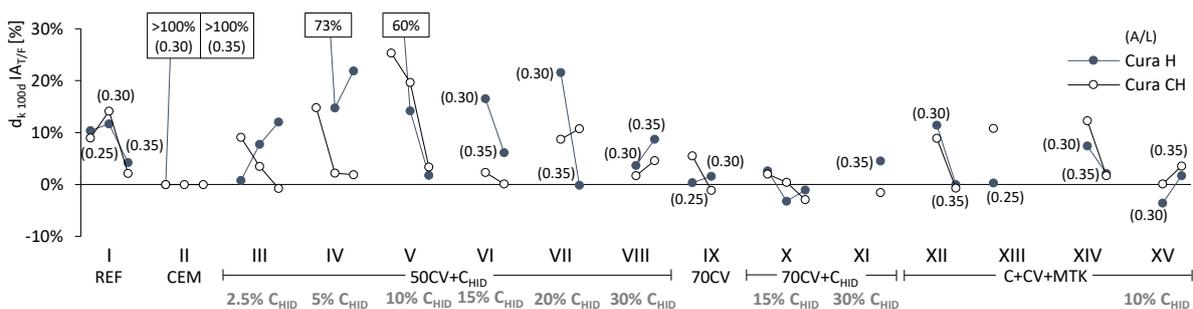


Figura 5.10 - Índice de atividade (*I_A*) da profundidade de carbonatação acelerada das argamassas aos 100 dias de exposição, medida com timolftaleína vs. fenolftaleína

Pode-se concluir que, apesar da dispersão dos resultados decorrentes da medição manual de 10 pontos de cada provete, a média final da profundidade de carbonatação, d_k , é consistentemente superior com timolftaleína. Por esse motivo, as representações no gráfico estão maioritariamente no hemisfério positivo, o que é precisamente o resultado esperado. Tal como já foi abordado de forma detalhada no

capítulo 3 e no início deste capítulo, os indicadores ácido-base medem apenas o pH, ou seja, medem indiretamente a profundidade de carbonatação (Lee *et al.*, 2012; Neville, 2003). Como a gama de viragem da fenolftaleína situa-se aproximadamente entre os 8.2 a 9.8 (incolor a roxo) e da timolftaleína entre os 9.3 a 10.5 (incolor a azul) (Rincón *et al.*, 1997), resulta que esta última fornece resultados para valores de pH mais elevados.

Além disso, a utilização da timolftaleína apresenta a vantagem de permitir a medição de provetes com reduzida penetração do CO₂, ou por outras palavras, na presença de *floor effect*. Este é o caso das *misturas II-b e II-c*, que exibem um índice de atividade superior a 100%, simplesmente porque com a fenolftaleína não é possível observar a frente carbonatada.

No que respeita à análise de resultados sobre o modelo de cura, os dados estatísticos mostram que na *cura H* o índice de atividade é mais expressivo. No entanto, como os coeficientes de variação são muito elevados é necessária alguma cautela na elaboração de conclusões definitivas.

Por fim, considerando todos os resultados obtidos, a timolftaleína demonstra ser melhor indicador, do ponto de vista técnico, do que a fenolftaleína. Mas também, e não menos importante, é uma ferramenta mais segura, uma vez que a fenolftaleína consta da lista da *European Chemicals Agency (ECHA)*, devido aos riscos na sua manipulação: R45 carcinogénico (categoria 2); R68 mutagénico (categoria 3); e R62 tóxico para a reprodução (categoria 3) (CEN, 2012a).

5.4.2.2 Tempo de exposição

Realizou-se uma análise da velocidade de penetração do dióxido de carbono, com o tempo de exposição na câmara climática, considerando os registos aos 30 e 100 dias de exposição, medidos com fenolftaleína, para os dois modelos de cura. Para tal, converteram-se as profundidades de carbonatação (x) em coeficientes de carbonatação (K), admitindo-se como válido o modelo $k-0.5$, já descrito no capítulo 3 e convenientemente exposto novamente (eq. 5.15).

$$x = K \cdot t^{0.5} \quad (\text{eq. 5.15})$$

x profundidade da frente carbonatada (mm)
 K coeficiente de carbonatação (mm/ano^{0.5}) t tempo (anos)

Os resultados estão vertidos no Quadro 5.7 e referem-se aos índices de atividade dos coeficientes de carbonatação aos 100 dias de exposição face aos 30 dias. Foram consideradas para o cálculo da média discriminada todas as misturas, exceto as *misturas II*, de modo a eliminar o *floor effect*, concluindo-se que, em termos médios, os coeficientes aos 100 dias são 82% superiores aos obtidos aos 30 dias.

De forma gráfica para todos os registos, incluindo as *misturas II* (Figura 5.11), comprova-se a existência de duas grandes tendências: na primeira, as *misturas I a XI* revelam que os índices de atividade tendem a figurar no hemisfério inferior; na segunda, as *misturas XII a XV* obtêm resultados tendencialmente neutros ou positivos. Por último, note-se que os registos das *misturas II* são nulos, uma vez que não é possível medir a profundidade de carbonatação a *olho nu*.

Quadro 5.7 - Índice de atividade (*I_A*) do coeficiente de carbonatação acelerada das argamassas, de todas as misturas exceto as II, avaliado com fenolftaleína, aos 100 dias vs. 30 dias de exposição

Cura CH						Cura H					Cura CH+H	
A/L	0.25	0.30	0.35	Média discriminada	c.v.	0.25	0.30	0.35	Média discriminada	c.v.	Média desc.	c.v.
	64%	95%	74%	80%	41%	60%	99%	83%	84%	39%	82%	40%

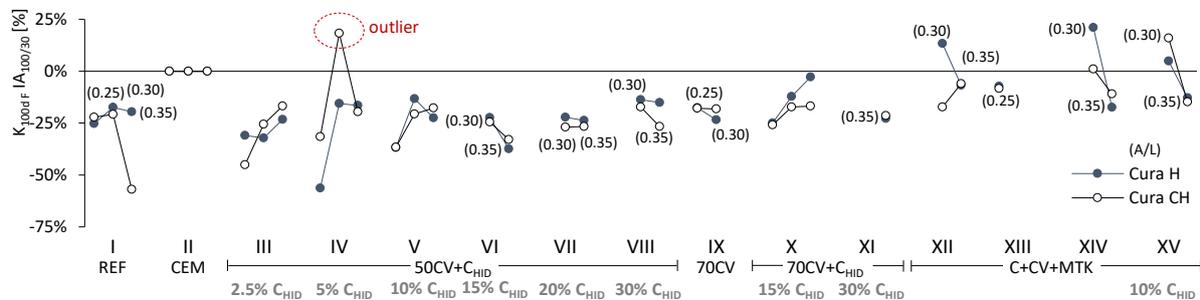


Figura 5.11 - Índice de atividade (*I_A*) do coeficiente de carbonatação acelerada das argamassas, avaliado com fenolftaleína, aos 100 dias vs. 30 dias de exposição

Poder-se-ia dizer de modo simplista que, na primeira tendência a velocidade de carbonatação abrandou com a exposição mais do que seria de esperar, mantendo-se na segunda tendência. Mas, na realidade, os resultados podem dever-se ao simples facto do modelo não estar adequado às misturas com cinzas volantes. A velocidade da frente de carbonatação tem início na superfície do betão, avançando para o interior a uma velocidade geralmente proporcional ao tempo e com uma evolução cada vez mais lenta, à medida que os produtos da reação de carbonatação ficam depositados no sistema poroso. Por esse motivo, a equação referida atrás apresenta um índice de “0.5”. No entanto, a constante de carbonatação, *K*, refere-se a condições de difusão ideais, mas que na realidade depende do material, da dosagem de ligante, da razão *A/L*, entre outros (LCPC, 2002). É também necessário referir que, no caso de os provetes apresentarem fissuras, ou mesmo microfissuras, a difusão do CO₂ seria mais acelerada.

Em todos estes casos seria fundamental calibrar o modelo, leia-se, o expoente “*n*” (Alexander, Mackechnie e Yam, 2007). Neste contexto, determinou-se para cada mistura, o expoente que iguala o

coeficiente de carbonatação, K , para os 30 e os 100 dias, estando expostos na Figura 5.12 os resultados desta análise para a *cura H*, de tendência muito semelhante à *cura CH*. Note-se que a média do expoente para as misturas de referência (I) é de 0.47 e nas *misturas III a VII* situa-se entre os 0.37 (VI) e os 0.54 (VIII). Em contrapartida, as misturas com metacaulino (XII a XIV) mostram expoentes significativamente mais elevados, com médias entre os 0.61 (XIII) a 0.69 (XII).

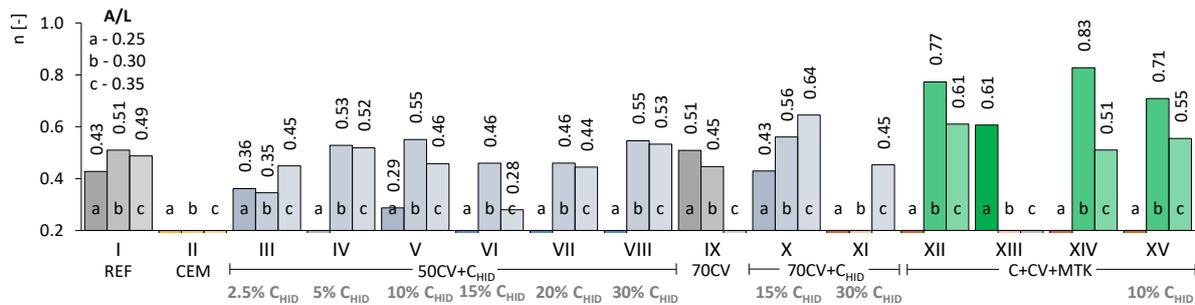


Figura 5.12 - Expoente “n” do modelo k-n, do ensaio de carbonatação acelerada das argamassas da *cura H*, avaliado com fenolftaleína

Para o estudo deste trabalho, o mais interessante não é a calibração do modelo, mas sim, entender que admitindo que as leituras nos dois tempos de exposição (30 e 100 dias) são representativas da realidade, há alguns indícios da velocidade de carbonatação variar com a presença de cinzas volantes, nomeadamente atrasando a penetração do dióxido de carbono, com o tempo de exposição. Os resultados também sugerem que a exposição aos 100 dias não resulta em fissuração nos provetes, corroborando a inspeção visual aos provetes. Finalmente, é também importante referir que tal como o esperado, a conjugação de medições de provetes expostos aos 30 dias, com as reduzidas profundidades carbonatadas, associado aos elevados coeficientes de variação (Quadro 5.5), resulta na conclusão de que é mais fiável a utilização da exposição mais elevada, ou seja, aos 100 dias.

5.4.2.3 Modelo de cura

Também se determinou aos 100 dias, o índice de atividade para a cura em água sobressaturada em hidróxido de cálcio, *cura CH*, face à cura em água, *cura H*. Tanto para as medições realizadas com fenolftaleína como com timolftaleína. Os resultados estão vertidos no Quadro 5.8, considerando-se para o cálculo da média discriminada todas as misturas exceto as *misturas II*, para eliminar o *floor effect*, concluindo-se que, em termos médios, a *cura H* proporciona registos 4% melhores (mais reduzidos) do que a *cura CH*.

Em termos gráficos para todos os registos (Figura 5.13), pode-se verificar que a maioria dos valores encontram-se no hemisfério positivo, o que também sugere que, genericamente, a *cura CH* não proporciona maior resistência à carbonatação. Muito antes pelo contrário, agrava. De facto, existe uma tendência para que a *cura CH* registre maiores profundidades de carbonatação, sendo essa tendência mais expressiva nas misturas ternárias, com a incorporação de 50% de cinzas volantes e cal hidratada (*III a VIII*). As misturas com 70% de cinzas volantes (*IX a XI*), ou com metacaulino (*XII a XIV*), também apresentam a mesma tendência mas de uma forma bastante suavizada. No que respeita às misturas simples de cimento (*I*), os resultados não são conclusivos.

Quadro 5.8 - Profundidade de carbonatação das argamassas aos 100 dias de exposição: índice de atividade (*IA*) da *cura H* vs. *cura CH* de todas as misturas exceto as *II*

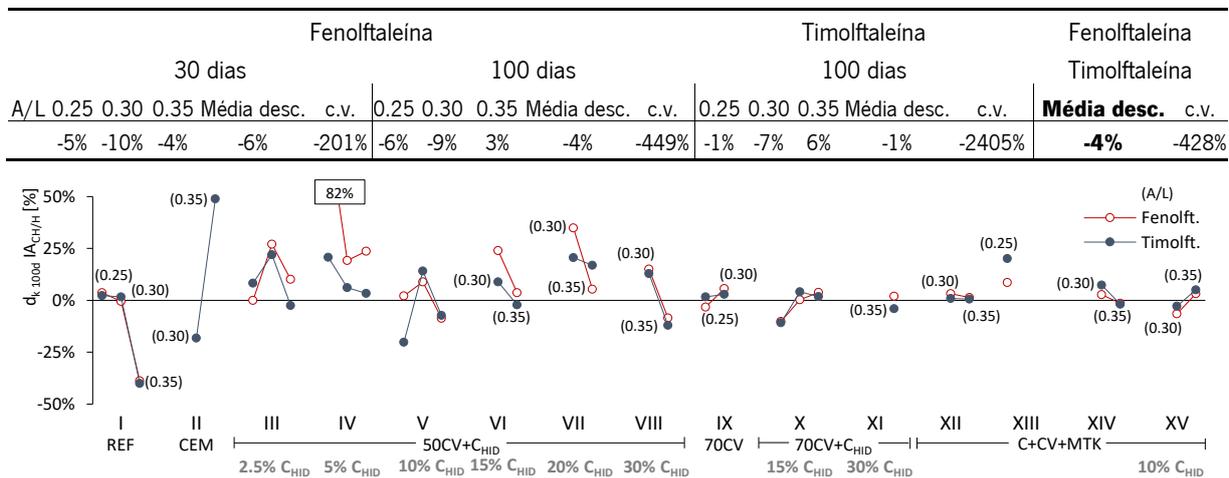


Figura 5.13 - Profundidade de carbonatação das argamassas aos 100 dias de exposição: índice de atividade (*IA*) da *cura CH* vs. *cura H*

Um estudo de Herdeiro (2017), levado a cabo com o mesmo lote de materiais, também descreveu esta tendência. O autor sugeriu que na *cura H* poderá ocorrer lixiviação dos provetes, colmatando parcialmente os poros e, dessa forma, dificultando a penetração do CO₂. Esta explicação pode ter validade neste trabalho, uma vez que os resultados sugerem que as misturas que têm, provavelmente, mais hidróxido de cálcio disponível na matriz (*III a VIII*) foram precisamente os que obtiveram piores resultados, ou seja, maiores profundidades de carbonatação. Não é possível, no entanto, confirmar esta proposta de forma categórica com apenas estes ensaios.

5.4.2.4 Profundidade de carbonatação aos 100 dias

De acordo com os dados já obtidos, admite-se que para a análise da profundidade de carbonatação os resultados mais importantes referem-se aos 100 dias de exposição, avaliados por timolftaleína (Figura 5.14): em cima, em valores absolutos; em baixo, os índices de atividade das várias misturas face à referência (//).

Da observação dos gráficos, verifica-se que um dos aspetos mais visíveis é o facto das misturas simples de cimento (//) registarem menores profundidade de carbonatação, o que ocorre de forma significativa face às restantes misturas com adições. Este é um resultado aguardado, uma vez que as misturas simples têm mais clínquer, proporcionando maior quantidade de hidróxido de cálcio e outros compostos alcalinos. De facto, com a introdução de adições minerais, os componentes alcalinos da pasta são consumidos na reação pozolânica, com reflexos evidentes na profundidade de carbonatação. Por exemplo, as misturas binárias com 70% de cinzas volantes (//X) apresentam índices de atividade superiores a 100%, face à referência, com apenas 50% de cinzas volantes (//).

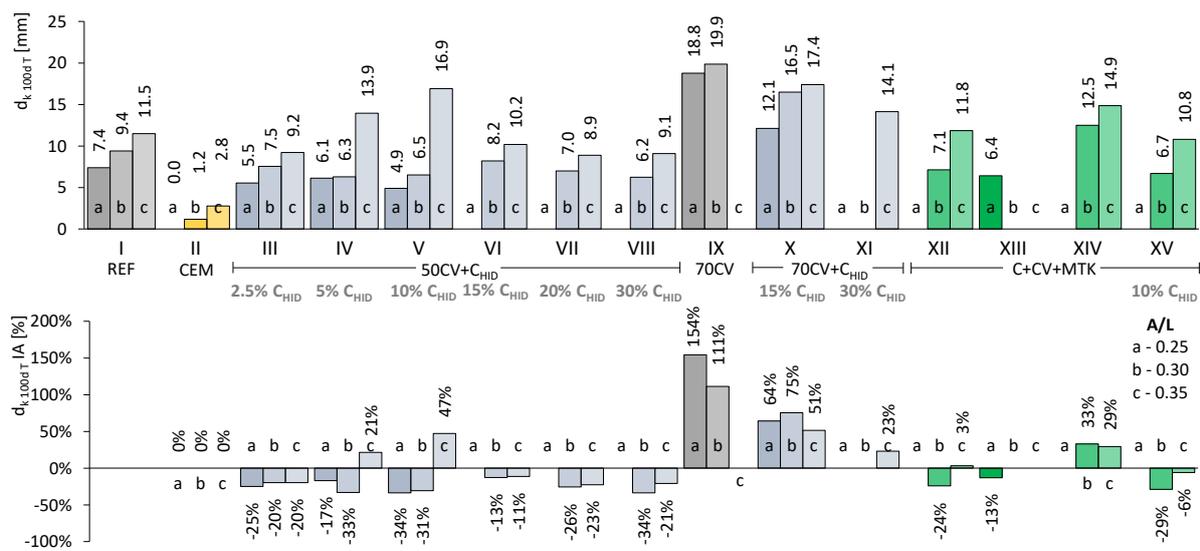


Figura 5.14 - Profundidade de carbonatação das argamassas aos 100 dias de exposição, avaliada com timolftaleína, em valores absolutos (sup) e índice de atividade (//A) face à referência (inf)

Um outro comportamento bem vincado é a sensibilidade à razão A/L, situação também expectável, uma vez que é um resultado já reconhecido por diversos autores, ou seja, a razão A/L varia proporcionalmente com a profundidade de carbonatação, mesmo em misturas com adições (Lee *et al.*, 2012; He e Jia, 2011; Hoppe, 2008; Lagerblad, 2005; Tam, Gao e Tam, 2005; Houst e Wittmann, 2002; LCPC, 2002; Lo e Lee, 2002; Houst, Roelfstra e Wittmann, 1983). Por outro lado, quanto maior a água na amassadura,

maior será a quantidade de água evaporável, agravando a retração por secagem e originando maior quantidade de vazios capilares. Estes canais favorecem a difusão dos agentes externos e a saída da água resultante da degradação dos compostos alcalinos (Lee *et al.*, 2012; Hyvert, 2009). Acresce ainda que a carbonatação depende da hidratação dos compostos, que por sua vez é governada para razão A/L (Houst e Wittmann, 2002). De salientar que Lee *et al.* (2012) sugerem a possibilidade da existência de um limite crítico na razão A/L , a partir do qual não é alterada a profundidade de carbonatação. A existir esse limite, não é observado nestes resultados, possivelmente porque a razão A/L é reduzida, com o máximo de 0.35.

Outro aspeto, de demais importância, refere-se aos resultados da introdução de cal hidratada na composição: as misturas com cal hidratada alcançam, na sua maioria, um desempenho superior face às misturas sem esta adição, existindo apenas duas exceções, *IV-c* e *V-c*. No entanto, não se verifica uma tendência entre o teor de cal hidratada e a profundidade de carbonatação: os índices de atividade variam entre 11 a 34%, podendo a explicação encontrar-se na curta idade dos provetes, antes de serem expostos ao dióxido de carbono. Este pode consumir os compostos alcalinos, impedindo a continuação das reações pozolânicas, pelo menos na sua plenitude.

As misturas com metacaulino (*XII a XIV*) registam índices de atividade entre os -29 até aos 33%, podendo considerar-se que os resultados estão em linha com as misturas constituídas por 50% de cinzas volantes e cal hidratada (*III a VIII*), não se destacando expressivamente. O motivo para tal, poderá estar na circunstância do metacaulino consumir muito rapidamente o hidróxido de cálcio (Pera, Ambroise e Messi, 1998; Martin-Calle, 1989), não possuindo por isso, alcalinidade suficiente para oferecer mais resistência à carbonatação.

5.4.2.5 Análise à incorporação de cal hidratada

Por fim, apresenta-se uma análise de sensibilidade à introdução de cal hidratada. Para tal, na Figura 5.15 expõem-se os resultados da profundidade de carbonatação dos provetes da *cura H*, em função da quantidade de cimento (C) e de cal hidratada (C_{HID}): à esquerda, em valores absolutos; à direita, os índices de atividade face às misturas de referência (*I*) com 428 kg/m^3 de $C+C_{HID}$.

Pode-se concluir que existe uma tendência para a profundidade diminuir com o aumento do $C+C_{HID}$, pese embora o cimento e a cal hidratada tenham “funções” diferentes. No entanto, esta tendência não é contínua, principalmente a partir dos 514 kg/m^3 de $C+C_{HID}$. Além disso, para as razões A/L mais elevadas nos períodos de exposição de 100 dias, encontram-se divergências logo nos 470.8 kg/m^3 de $C+C_{HID}$.

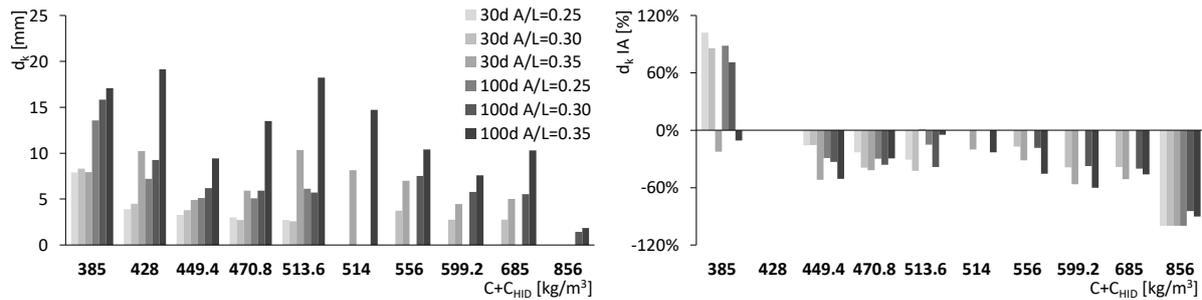


Figura 5.15 - Profundidade de carbonatação das argamassas em função do cimento e cal hidratada ($C+C_{HID}$) na cura H em valores absolutos (esq) e índice de atividade (IA) face à referência (dir)

Para quantificar a tendência, a Figura 5.16 esquerda exhibe a profundidade de carbonatação em função da incorporação da cal hidratada em valores absolutos, também para a cura H. Cada linha é referente aos tempos de exposição de 30 e 100 dias e para as razões A/L de 0.25, 0.30 e 0.35. Concluiu-se que existe um bom ajuste dos resultados, apenas para uma incorporação máxima de cal hidratada de 10%. Sendo o ajuste na forma polinomial de segundo grau, uma vez que entre os 5 a 10% de incorporação, a profundidade de carbonatação tende a aumentar.

Este facto é ainda mais evidente quando os ajustes são aplicados ao gráfico do índice de atividade da incorporação de cal hidratada face à referência (I) (Figura 5.16 dir): os valores médios estão inscritos a negrito e a respetiva curva ajustada aos valores médios é apresentada a azul. Os resultados sugerem, claramente, que o limiar de máximo proveito poderá situar-se numa pequena faixa entre os 5 a 10% de incorporação de cal hidratada, com um ganho de eficiência de 33% menor profundidade de carbonatação, face à referência.

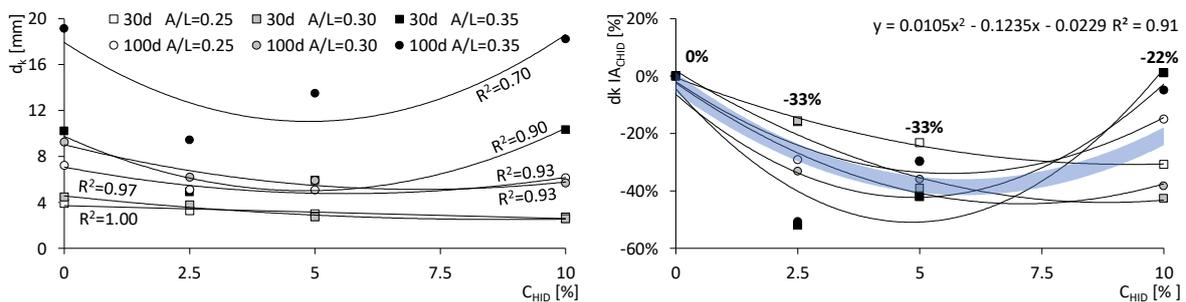


Figura 5.16 - Profundidade de carbonatação das argamassas em função da cal hidratada (C_{HID}) na cura H em valores absolutos (esq) e índice de atividade (IA) face à referência (dir)

5.4.3 Resistividade elétrica

Os resultados do ensaio de resistividade elétrica estão apresentados no Quadro 5.9, onde se verifica que os coeficientes de variação são genericamente reduzidos, validando os cuidados adotados no procedimento de ensaio. Numa primeira fase, estudam-se os resultados referentes apenas à *cura CH*, seguindo-se depois a análise aos dois modelos de cura.

Quadro 5.9 - Resultados da resistividade elétrica das argamassas

A/L	Cura CH						Cura H					
	RE40d [Ω .m]			c.v. [%]			RE40d [Ω .m]			c.v. [%]		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	75.2	55.7	49.2	1.7%	2.6%	3.5%	82.5	59.5	49.2	1.4%	1.4%	4.0%
II	55.5	26.6	22.6	1.5%	1.6%	1.5%	55.0	30.3	22.8	1.3%	1.1%	1.6%
III	96.0	97.2	63.5	2.5%	1.9%	2.2%	102.3	98.3	68.8	2.5%	4.7%	2.2%
IV	82.7	72.1	42.0	1.3%	1.4%	2.2%	92.2	66.1	48.9	2.3%	2.4%	1.8%
V	94.1	68.4	43.1	1.7%	1.6%	3.7%	96.3	73.5	45.7	0.7%	1.4%	3.5%
VI	-	62.2	46.3	-	2.0%	1.8%	-	67.7	48.9	-	1.9%	1.1%
VII	-	71.6	56.8	-	1.2%	1.2%	-	75.9	59.6	-	2.1%	1.4%
VIII	-	70.1	50.4	-	2.0%	1.6%	-	74.5	50.9	-	1.3%	3.9%
IX	75.0	37.5	-	2.6%	2.4%	-	79.7	46.8	-	3.1%	2.1%	-
X	77.8	58.4	41.0	1.6%	1.6%	1.4%	83.9	66.0	50.9	1.9%	3.1%	2.9%
XI	-	-	34.9	-	-	1.2%	-	-	36.4	-	-	1.4%
XII	-	122.3	49.2	-	2.4%	1.5%	-	127.0	52.0	-	3.6%	3.2%
XIII	114.6	-	-	2.4%	-	-	124.0	-	-	1.4%	-	-
XIV	-	74.2	57.1	-	5.8%	1.7%	-	75.0	60.7	-	1.2%	1.3%
XV	-	112.6	40.6	-	2.3%	2.2%	-	132.0	45.3	-	2.3%	1.9%

Resistividade elétrica com cura CH

A Figura 5.17 expressa os resultados referentes apenas à *cura CH*: em cima, em valores absolutos; em baixo, os índices de atividade das várias misturas face à mistura de referência (II). Concluiu-se facilmente que existe uma excelente sensibilidade do ensaio à razão *A/L*: quanto menor a quantidade de água, maior é a resistividade elétrica (o que é expectável uma vez que a água é um eletrólito e por isso um bom condutor). Apenas a *mistura III-b* exhibe um comportamento fora do padrão, mas o desvio é absolutamente ligeiro, ainda dentro da margem de erro observada. Fica, também, claramente expresso que a utilização de adições incrementa a resistividade: de uma forma geral, o índice de atividade é negativo apenas para as misturas simples de cimento (III), apurando-se marginalmente um ou outro resultado também negativo, para algumas misturas com razão *A/L* de 0.35.

Os valores mais elevados assinalam-se para as misturas com metacaulino (XII a XVII), atingindo índices de atividade superiores a 100%, para as *misturas VII-b* e *XI-b*. Estes resultados são coerentes com uma

investigação anterior, com a utilização deste lote de metacaulino (Reis, 2009). Tome-se boa nota que, apesar dos bons resultados do metacaulino na resistividade elétrica, observam-se resultados menos animadores nos ensaios de carbonatação acelerada. Tal reforça a tese de que os provetes possuem, provavelmente, uma matriz compacta, mas com déficit de materiais alcalinos.

As misturas ternárias, com 50% de cinzas volantes e cal hidratada (III a VIII), também registam maior eficiência do que a referência, mas, apenas para volumes de incorporação de cal hidratada mais moderados, entre os 2.5 a 10%. O índice de atividade destas misturas oscila na sua maioria entre 20 a 30%. Uma investigação prévia, executada por Herdeiro (2017), obteve resultados com uma tendência semelhante, com índices de atividade positivos e apenas para 2.5% de incorporação de cal hidratada. Esse estudo foi realizado com o mesmo lote de materiais, sob as mesmas condições de cura, mas para idades de provetes entre 7 a 300 dias. Com estes pressupostos, é plausível que a cal hidratada esteja a reagir com as cinzas volantes, originando novos produtos hidratados, o que poderá explicar o melhor desempenho das misturas com a sua incorporação, face à referência.

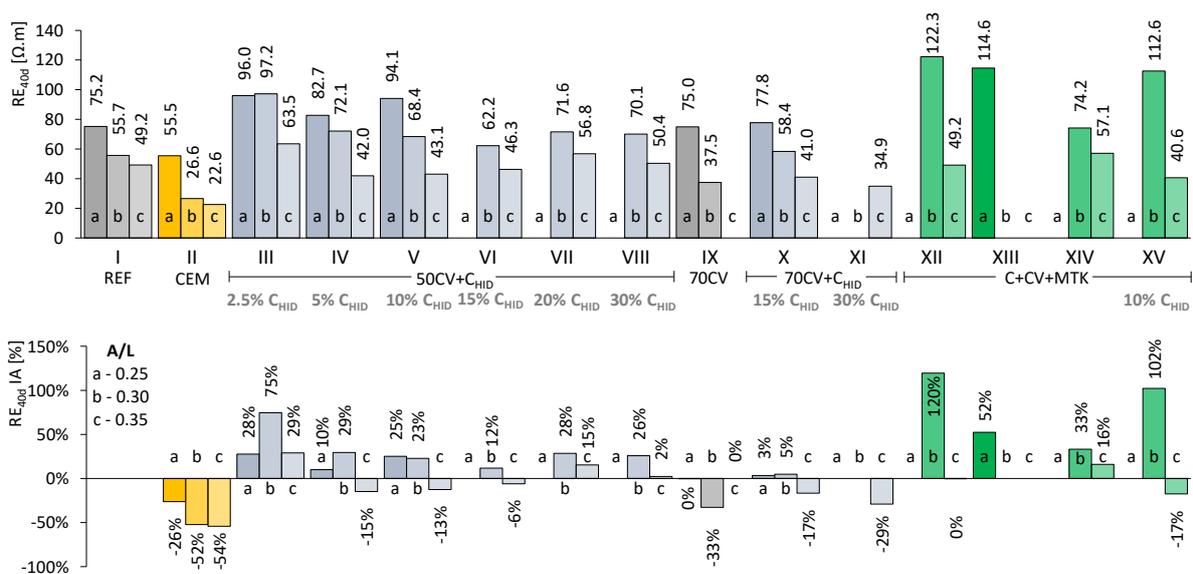


Figura 5.17 - Resistividade elétrica das argamassas para a cura CH em valores absolutos (sup) e índice de atividade (IA) face à referência (inf)

Sabe-se que a resistividade elétrica depende do volume dos poros, da conectividade da rede porosa, do tipo e dosagem de cimento, da maturidade ou da composição química da solução intersticial (Baroghel-Bouny, 2004). Devido ao relacionamento de todas essas características, é um ensaio referenciado como bom indicador de durabilidade (Ferreira, 2000). Assim, os resultados obtidos podem ser explicados pela maior compactidade proporcionada pelas adições, ou por uma reação mais rápida,

ou ainda ambas. O metacaulino é fortemente reativo, o que está em sintonia com os melhores resultados. Por outro lado, as cinzas volantes proporcionam vários efeitos físico-químicos benéficos, conforme já foi detalhado no capítulo 2, nomeadamente a transformação do *CH* em *CSH* adicional, por efeito da reação pozolânica, bem como o refinamento do tamanho dos poros e do tamanho dos grãos (Baroghel-Bouny, 2004; Camões, 2002). Eventualmente, proporcionam também um maior grau de hidratação (Belie *et al.*, 2015), ou a redução do efeito parede na zona de transição pasta-agregado (Isaia, Gastaldini e Moraes, 2003). Note-se que para uma idade de apenas 40 dias, as misturas binárias com cinzas volantes já apresentam valores mais elevados, relativamente às misturas simples de cimento.

Modelo de cura

Para avaliar os efeitos do tipo de cura, apresenta-se a Figura 5.18 que demonstra uma forte indicação de que a *cura H* é responsável por argamassas com maior resistividade elétrica. De facto, quase todos os registos são superiores, face à *cura CH*, existindo pequenas exceções que podem ser consideradas desvios ou produto do erro inerente ao próprio ensaio. Assim, não são observadas vantagens da adição de cal hidratada na solução de cura, o que também já tem sido observado nas análises anteriores.

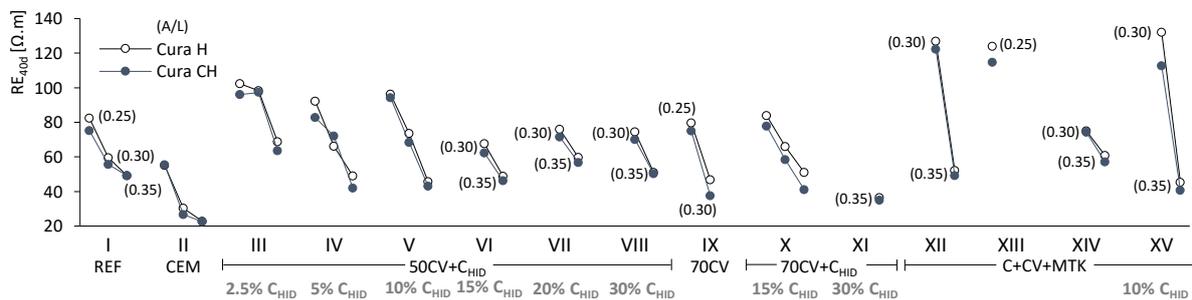


Figura 5.18 - Resistividade elétrica das argamassas para a *cura H* e *cura CH*

5.4.4 Resistência à flexão

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão apresentam-se no Quadro 5.10 e na Figura 5.19, podendo concluir-se que o coeficiente de variação é bastante elevado, refletindo a característica dispersão de resultados deste ensaio. No entanto, mesmo com a elevada variância observam-se algumas tendências, tal como a sensibilidade à razão *A/L*. Também, nota-se que os valores mais elevados são referentes à mistura simples de cimento (///), com índices de atividade entre 50 e 76%. Estes resultados são os esperados, uma vez que as restantes misturas são pozolânicas, com elevadas substituições de cimento. Além disso, o ensaio é realizado apenas aos 40 dias de idade dos provetes, manifestamente penalizador para um tão elevado teor de cinzas volantes (Reis, 2009).

De destacar que, tal como no ensaio de resistividade elétrica, as misturas ternárias - com cimento, cinzas volantes e cal hidratada (*VI a XI*) - mostram genericamente um desempenho superior em relação à referência (*I*). Apenas as misturas *VIII-b* e *XX-a* têm índices de atividade negativos, mas ainda dentro da janela de erro do ensaio de resistência à flexão, o que é mais um bom indicador da viabilidade da incorporação de cal hidratada.

Quadro 5.10 - Resultados da resistência à flexão das argamassas para a *cura CH*

A/L	Rf _{40d} [MPa]			c.v. [%]		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	5.3	5.1	3.6	33.1%	34.7%	43.1%
II	7.9	7.8	6.4	25.3%	17.5%	22.9%
VI	-	5.8	5.3	-	25.9%	17.1%
VIII	-	4.4	4.2	-	43.1%	34.1%
IX	5.6	6.3	-	29.1%	18.7%	-
X	4.7	5.7	5.4	40.9%	27.3%	15.0%
XI	-	-	5.7	-	-	11.2%

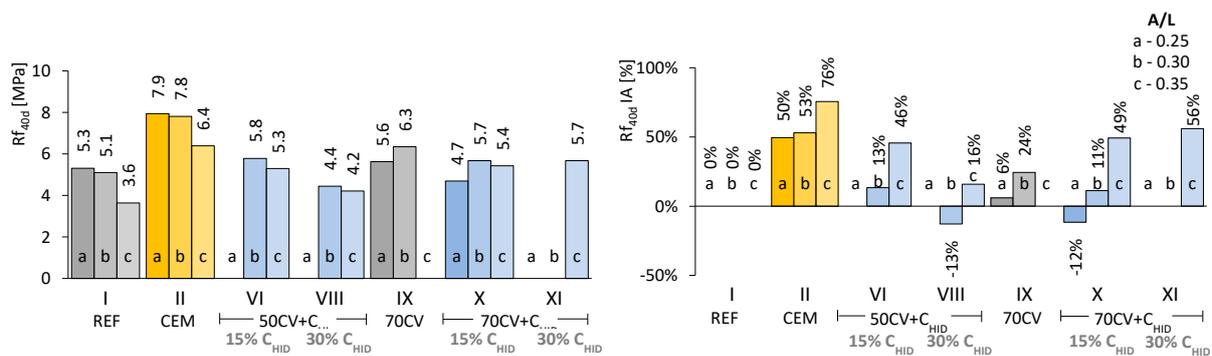


Figura 5.19 - Resistência à flexão das argamassas para a *cura CH* em valores absolutos (esq) e índice de atividade (*IIA*) (dir)

5.4.5 Resistência à compressão

São apresentados os dois conjuntos de ensaios à compressão: o primeiro, com a reutilização dos provetes do ensaio de carbonatação acelerada; e o segundo, com provetes exclusivos, para a investigação entre provetes *normais e carbonatados*.

5.4.5.1 Provetes resultantes da carbonatação acelerada

Os resultados da resistência à compressão de provetes *carbonatados* estão ordenados e resumidos no Quadro 5.11, referentes a provetes resultantes do ensaio de carbonatação acelerada, aos 142 dias de idade.

Quadro 5.11 - Resultados da resistência à compressão de provetes carbonatados, aos 142 dias

A/L	Cura CH						Cura H					
	Rc142d [MPa]			c.v. [%]			Rc142d [MPa]			c.v. [%]		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	48.4	36.8	20.0	1.3%	2.3%	2.2%	53.1	49.5	18.1	2.1%	3.2%	2.0%
II	49.6	74.6	40.1	0.6%	2.1%	1.9%	105.9	78.6	35.3	2.7%	2.0%	0.3%
III	39.9	35.3	31.6	3.2%	3.6%	4.8%	49.4	46.3	35.6	6.1%	5.2%	5.1%
IV	61.5	31.7	24.0	1.7%	3.0%	1.9%	55.2	36.6	25.6	2.0%	1.5%	1.5%
V	69.5	26.6	15.5	3.6%	8.7%	6.9%	81.9	36.6	21.3	4.1%	4.6%	5.3%
VI	-	25.6	39.2	-	2.3%	5.7%	-	38.9	24.5	-	2.4%	5.7%
VII	-	14.9	50.3	-	4.2%	5.3%	-	38.9	52.4	-	0.6%	7.3%
VIII	-	28.9	30.8	-	2.7%	2.3%	-	40.6	27.3	-	4.2%	7.4%
IX	36.1	14.9	-	3.6%	4.6%	-	23.8	29.4	-	8.2%	5.8%	-
X	33.3	21.4	15.4	3.0%	3.3%	7.1%	30.8	22.6	22.2	6.1%	4.3%	5.1%
XI	-	-	12.3	-	-	2.0%	-	-	29.6	-	-	1.3%
XII	-	40.4	31.3	-	3.5%	1.6%	-	42.0	37.4	-	4.3%	0.5%
XIII	33.5	-	-	3.1%	-	-	64.4	-	-	1.0%	-	-
XIV	-	29.3	26.3	-	2.6%	3.5%	-	34.5	30.4	-	5.9%	1.6%
XV	-	30.7	25.6	-	1.3%	11.8%	-	64.5	33.3	-	4.5%	2.0%

Resistência à compressão em cura CH

A Figura 5.20 expõe os resultados referentes à *cura CH*. A sua análise permite, numa primeira instância, confirmar que de um modo geral existe sensibilidade à razão A/L . Tal como seria de esperar, uma vez que as misturas com menos água na amassadura são mais compactas, com menos porosidade, logo com maior resistência à compressão. Além disso, o acréscimo elevado da quantidade de água na amassadura não contribuiu para as reações, quer sejam hidráulicas ou pozolânicas.

Também, é possível elencar que os valores mais elevados são referentes às misturas simples de cimento (*III*), devido à maior quantidade de clínquer. Pelo contrário, as misturas de referência (*I*) registam valores mais reduzidos, devido à substituição do cimento pelas adições pozolânicas. Pelos mesmos motivos, as misturas com 70% de cinzas volantes (*IX*) exibem resultados ainda mais reduzidos. Para este volume de substituição de cimento por cinzas volantes, a redução da resistência à compressão é coerente com outros estudos (Anjos *et al.*, 2012; Casore, 2008; Khan e Lynsdale, 2002), alguns dos quais com adições da mesma proveniência (Herdeiro, 2017; Soares, 2015; Reis, 2009).

As misturas ternárias com cal hidratada, não têm um comportamento tão linear. Por exemplo, as que incorporam 5 e 10% de cal hidratada (*IV e V*) e A/L de 0.25 têm resistência inferior à referência (*I*). Pelo contrário, as que incorporam 5, 20 e 30% de cal hidratada (*VI a VIII*) e A/L de 0.35 têm resistência superior à referência. Isto indicia que, a introdução de cal hidratada pode, em determinadas proporções,

melhorar algumas propriedades das argamassas. Por fim, note-se que as misturas com metacaulino (XII a XV), de forma genérica, não se mostram mais eficientes do que as misturas ternárias, com cimento, cinzas volantes e cal hidratada.

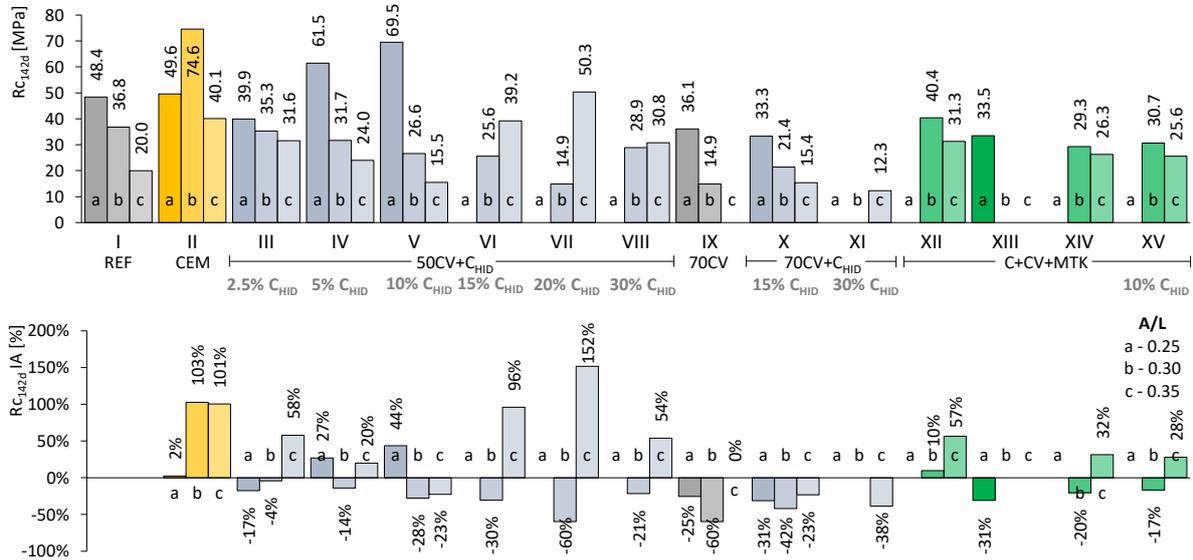


Figura 5.20 - Resistência à compressão de provetes carbonatados em *cura CH* aos 142 dias, em valores absolutos (sup) e índice de atividade (IA) (inf)

Modelo de cura

Para análise do modelo de cura, elaborou-se a Figura 5.21. Esta, representa a resistência à compressão de provetes *carbonatados*, aos 142 dias de idade, para a *cura H* e *cura CH*.

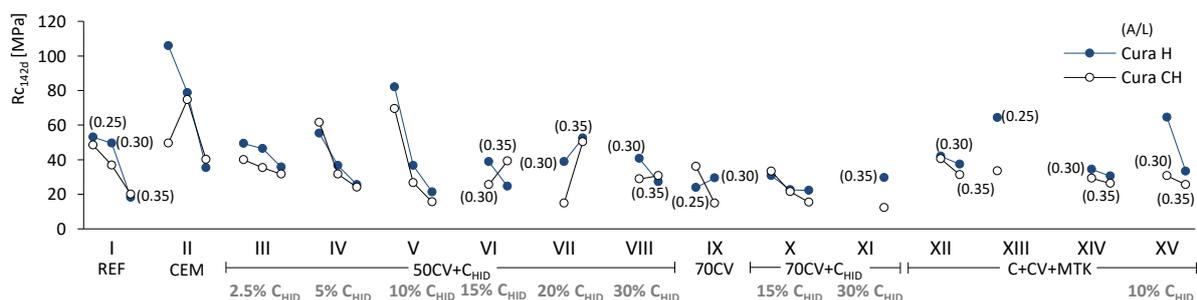


Figura 5.21 - Resistência à compressão de provetes *carbonatados*, aos 142 dias em *cura H* e *cura CH*

Os dados são indicadores de que a *cura CH* resulta em resistências inferiores e vai de encontro com um estudo prévio de Herdeiro (2017), realizado em pastas com o mesmo lote de materiais e que obteve a mesma tendência. Talvez pelos mesmos motivos já referidos para a carbonatação acelerada: a *cura H*

poderá resultar na lixiviação dos provetes, colmatando parcialmente os poros. Se assim for, é coerente um aumento da compacidade e, conseqüentemente, um acréscimo da resistência à compressão.

5.4.5.2 Provetes normais e carbonatados

A outra série de ensaios de resistência à compressão foi executada com provetes exclusivos, sendo ensaiados aos 150 dias de idade, cujos resultados encontram-se na Figura 5.22. Assim, constata-se que os provetes *carbonatados* apresentam, genericamente, pior desempenho à compressão. Poderia esperar-se o inverso, uma vez que os produtos da carbonatação podem preencher os vazios, massificando a matriz. Este fenómeno pode ser de tal forma expressivo que Younsi (2011) admite mesmo que o carbonato de cálcio, formado pela carbonatação da *portlandite*, é um bom ligante. Além disso, os cristais de hidróxido de cálcio, presentes na matriz, exibem direções de fratura preferenciais, criando condições para propagação das fraturas e a conseqüente diminuição das resistências mecânicas (Slamečka e Škvára, 2002). Uma vez que a carbonatação consome estes cristais, também seria um motivo adicional para o aumento da capacidade mecânica.

Mas tal não é o que sucede. Eventualmente, poderá dever-se ao elevado volume de incorporação de cinzas volantes e, em abono desta hipótese, por exemplo, refira-se que Houst (1992) também concluiu que quando o teor de clínquer é reduzido para mais de 40%, as resistências mecânicas após carbonatação podem ser inferiores. Mas, também poderá dever-se à *cura CH* dos provetes, que se tem mostrado bastante ineficiente, ou ao aumento da quantidade de grandes poros, que como se verá mais adiante, poderá governar as resistências mecânicas.

A/L	Rc _{150d} [MPa]						Rc _{150d} - c.v. [%]					
	Normal			Carbonatado			Normal			Carbonatado		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	101.7	103.6	84.1	127.4	99.5	63.6	9.4%	2.2%	2.4%	1.2%	4.0%	3.1%
II	120.6	115.8	94.4	117.2	109.4	93.5	2.9%	3.0%	4.5%	7.8%	9.5%	5.8%
VI	-	90.8	88.5	-	81.4	96.7	-	7.1%	1.4%	-	8.8%	3.0%
VIII	-	108.6	109.4	-	88.7	109.1	-	5.5%	2.3%	-	0.7%	1.4%
IX	91.9	97.4	-	62.0	68.9	-	6.4%	1.2%	-	2.9%	6.6%	-
X	90.1	95.0	86.1	87.9	82.6	59.3	2.0%	3.0%	2.1%	2.7%	3.3%	6.4%
XI	-	-	81.1	-	-	75.0	-	-	1.2%	-	-	1.4%

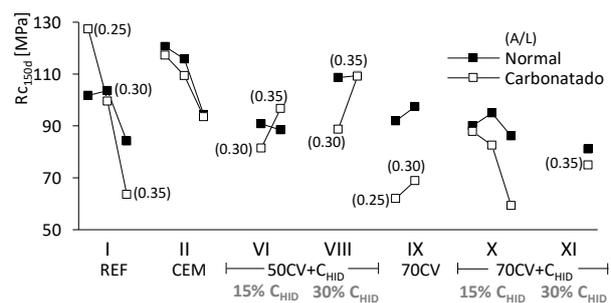


Figura 5.22 - Resistência à compressão aos 150 dias de provetes *normais e carbonatados*: quadro resumo (esq) e gráfico (dir)

De qualquer forma, os resultados sugerem que a carbonatação altera a microestrutura, nomeadamente a distribuição da rede porosa. Considerando que os macroporos têm mais influência na resistência

(Mehta e Monteiro, 2008), uma possível explicação poderá estar no aumento do seu volume, após carbonatação. Como se verá, esta hipótese é congruente com os resultados posteriores.

5.4.6 Absorção de água por capilaridade

Os resultados do ensaio de absorção por capilaridade constam no Quadro 5.12, onde se apresentam os coeficientes de absorção médios, S_m , os coeficientes de resistência médios, R_m , e os respectivos coeficientes de variação.

Quadro 5.12 - Resultados da absorção de água por capilaridade das argamassas em cura CH

A/L	Sm [kg/(m ² .h ^{0.5})]						Rm [h/m ²]						Sm - c.v. [%]						Rm - c.v. [%]					
	Normal			Carbonatado			Normal			Carbonatado			Normal			Carbonatado			Normal			Carbonatado		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	0.20	0.31	0.58	0.42	0.51	0.90	67	100	221	52	61	63	19%	7%	18%	7%	17%	10%	5%	22%	13%	4%	2%	17%
II	0.09	0.21	0.33	0.13	0.41	0.68	2	10	19	0	8	30	23%	11%	21%	31%	2%	0%	32%	5%	17%	31%	29%	4%
VI	-	0.39	0.67	-	0.46	0.77	-	71	243	-	47	49	-	3%	4%	-	5%	2%	-	7%	31%	-	25%	14%
VIII	-	0.27	0.64	-	0.53	0.75	-	26	47	-	50	56	-	23%	27%	-	11%	13%	-	20%	16%	-	20%	21%
IX	0.30	0.70	-	0.71	0.94	-	268	182	-	23	48	-	3%	10%	-	7%	2%	-	6%	21%	-	5%	26%	-
X	0.20	0.51	0.58	0.40	0.75	0.86	111	43	66	41	32	23	7%	8%	7%	9%	8%	5%	21%	8%	22%	11%	10%	40%
XI	-	-	0.44	-	-	0.75	-	-	45	-	-	5	-	-	8%	-	-	3%	-	-	12%	-	-	5%

5.4.6.1 Desenvolvimento da absorção capilar

Na Figura 5.23 é reportada a cinética da absorção capilar, i , em função da raiz quadrada do tempo, \sqrt{h} . Estas curvas descrevem tipicamente três patamares de evolução. O primeiro, nos instantes iniciais, com a duração de 1 a 2 horas e com um declive acentuado, representa os poros de maior diâmetro, pois são precisamente os primeiros a serem preenchidos. Depois, nos instantes finais, o segundo patamar descreve um declive decrescente, refletindo o preenchimento dos poros capilares mais finos. Finalmente, o terceiro patamar deve-se à estabilização da água absorvida, após o preenchimento da rede capilar (Kerr, 2007; Camões, 2002; CEN, 2002). Este último patamar nem sempre é visível na janela temporal do ensaio.

Com a análise da figura, primeiro à esquerda, observa-se a evolução para as misturas de referência (//), considerando as três razões A/L . Nota-se que a absorção capilar é crescente com a quantidade de água de amassadura, o que é bastante intuitivo: uma vez que quanto mais elevada for a razão A/L , maior é a porosidade. Também, concluiu-se que os provetes *carbonatados* apresentam maior absorção, o que sugere que o processo de exposição ao dióxido de carbono aumenta a porosidade, pelo menos no que

refere ao ensaio acelerado. Estas tendências são semelhantes a quase todas as restantes misturas, embora não representadas graficamente.

Na mesma figura, à direita, descreve-se para uma razão A/L média (0.30), a diferença entre a mistura simples (*II-b*), a binária (*I-b*) e a ternária (*VI-b*). Confirma-se que para os instantes iniciais a mistura simples de cimento tem o melhor desempenho, seguido da mistura binária e, por fim, a ternária com cal hidratada. Pelo contrário, é precisamente nos instantes finais que a mistura com cal hidratada (*VI-b*) é melhor do que a mistura binária (*I-b*). Além disso, ao comparar-se o desempenho entre provetes *normais e carbonatados* da *mistura VI-b*, nota-se que a disparidade é muito diminuta. Esta reduzida “diferença” é também encontrada na *mistura VI-c* (não representada no gráfico), sendo um comportamento exclusivo das misturas com 50% cinzas volantes e 15% de cal hidratada. Adiante serão discutidos alguns fundamentos que podem trazer alguma luz sobre estes resultados.

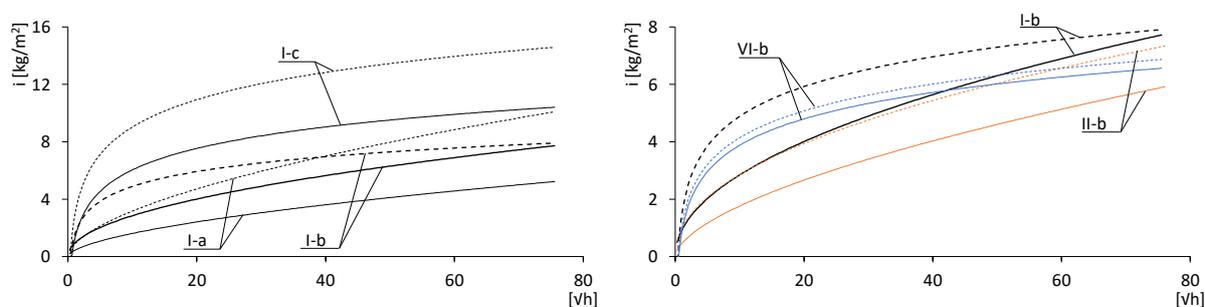


Figura 5.23 - Absorção de água por capilaridade das argamassas ao longo do ensaio das misturas de referência (esq) e das *misturas I, II e VI* (dir)

5.4.6.2 Coeficiente de capilaridade e de resistência

Na Figura 5.24 expõem-se os resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade em forma de coeficientes: coeficiente de absorção médio, S_m , e coeficiente de resistência médio, R_m . O coeficiente de absorção corresponde principalmente aos grandes poros, uma vez que para a sua obtenção são utilizadas as primeiras leituras, até ao máximo de 24 horas. O coeficiente de resistência reflete a finura dos poros capilares, utilizando-se leituras posteriores a 24 horas (CEN, 2002).

Mais uma vez fica expressa a extrema sensibilidade dos resultados à dosagem de cimento e à razão A/L , característica já bem conhecida nos ensaios de capilaridade (Kerr, 2007; Coutinho e Gonçalves, 1994). Por esse motivo os melhores resultados referem-se principalmente ao coeficiente de resistência das

misturas II, porque contêm maior quantidade de clínquer, sugerindo que os poros capilares são mais finos e a zona de interface pasta-agregado terá menos fissuras.

As misturas binárias, com 50 e 70% de incorporação de cinzas volantes (*I e IX*), manifestam capilaridades muito mais elevadas relativamente às misturas simples de cimento (*III*). Sabe-se que uma elevada incorporação de elementos finos, sem reatividade, pode aumentar a absorção capilar (Coutinho e Gonçalves, 1994), o que está em sintonia com estes resultados, uma vez que as cinzas volantes utilizadas são bastante finas e não são totalmente reativas (Quadro 4.21).

A introdução de cal hidratada resulta melhor nas misturas com 70% de incorporação de cinzas volantes (*X e XI*). Nas misturas com 50% de cinzas volantes (*VI e VIII*) os resultados mostram o incremento dos coeficientes de absorção e a diminuição dos coeficientes de resistência. Estes últimos resultados, conjugados com a análise do desenvolvimento da absorção capilar, sugerem que a incorporação de cal hidratada altera a rede porosa, diminuindo a porosidade aberta, principalmente no domínio dos capilares mais finos. Além disso, dependendo do teor de adições, pode também resultar no aumento dos macroporos.

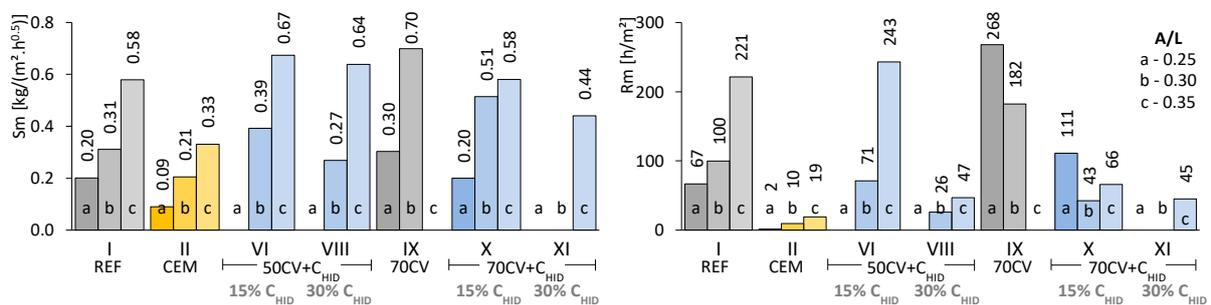


Figura 5.24 - Coeficiente de absorção por capilaridade médio das argamassas (esq) e coeficiente de resistência médio (dir)

5.4.6.3 Provetes normais e carbonatados

Para análise da diferença entre os provetes que foram submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada, *carbonatados*, e os provetes que permaneceram em *cura CH, normais*, a Figura 5.25 mostra para estes dois casos o coeficiente de absorção médio, *Sm* (à esquerda) e o coeficiente de resistência médio, *Rm* (à direita). Os resultados dos provetes *carbonatados* estão desenhados com linha “cheia” e os resultados dos provetes *normais* estão desenhados a “tracejado”.

Em todas as misturas, os provetes *carbonatados* obtêm maiores coeficientes de absorção e quase todas obtêm coeficientes de resistência menores, com exceção apenas para as *misturas II-c e VIII*. A análise de todos os resultados deste ensaio sugere que o processo de carbonatação altera, de facto, o sistema poroso, podendo dever-se essencialmente à diminuição da quantidade de pequenos poros e ao aumento da quantidade de grandes poros. O que pode esclarecer a diferença de desempenho da absorção ao longo do tempo (Figura 5.23 dir), o aumento do coeficiente de absorção (Figura 5.25 esq) e os menores coeficientes de resistência (Figura 5.25 dir).

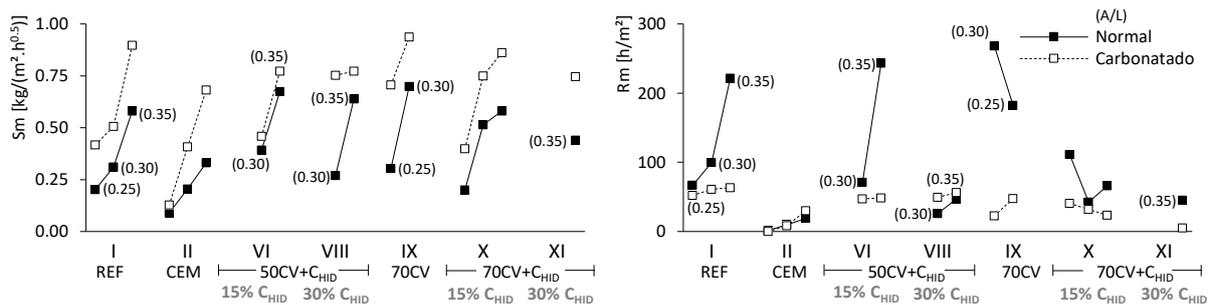


Figura 5.25 - Coeficiente de absorção por capilaridade médio das argamassas em provetes *normais e carbonatados* (esq) e coeficiente de resistência médio (dir)

No que toca à introdução de cal hidratada, não é possível afirmar-se, categoricamente, que gera um aumento do desempenho. Provavelmente, devido ao facto de que para a obtenção dos coeficientes é necessária alguma margem de subjetividade, podendo resultar em resultados desfasados. Mas, pelo contrário, as curvas de absorção (Figura 5.23 dir) são menos subjetivas, pelo que não deverá ignorar-se a sua tendência: minimização dos efeitos da carbonatação. Além disso, já foi abordado na análise ao ensaio de carbonatação acelerada (Figura 5.14) que a cal hidratada reduz a profundidade de carbonatação nas *misturas VI e VIII*. Assim, considerando como válida esta última hipótese, podem descrever-se dois grandes motivos para o melhor desempenho da cal hidratada. Primeiro, porque gera provetes mais compactos, restringindo a criação dos produtos da carbonatação. O que pode explicar o desenvolvimento da absorção da *mistura VI-b*, idêntica para provetes *normais e carbonatados* (Figura 5.23 dir). O segundo grande motivo, que reforça o anterior, advém da hipótese de que o coeficiente de absorção capilar pode ser fortemente influenciado por zonas de fratura, principalmente na zona da interface (Coutinho e Gonçalves, 1994). Assim, na presença de *portlandite* disponível poderá ocorrer a cicatrização das zonas de fratura, por carbonatação.

5.4.7 Absorção de água por imersão e variação da massa

Nos dois quadros seguintes apresentam-se os resultados do ensaio de absorção de água por imersão (Quadro 5.13) e da variação da massa (Quadro 5.14). Estes evidenciam que os coeficientes de variação relativos à absorção dos provetes *carbonatados* são de uma ordem de grandeza muito inferior, dando a entender que, de alguma forma, após a carbonatação a porosidade dos provetes torna-se mais homogênea.

Quadro 5.13 - Resultados da absorção de água por imersão das argamassas

A/L	Ai						Ai - c.v.					
	Normal			Carbonatado			Normal			Carbonatado		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	15.5%	19.8%	28.1%	14.4%	15.0%	18.7%	14.4%	15.0%	18.7%	2.1%	4.4%	1.0%
II	20.4%	16.9%	19.0%	13.2%	15.4%	17.6%	13.2%	15.4%	17.6%	1.1%	0.9%	1.1%
VI	-	21.1%	24.6%	-	16.7%	20.3%	-	16.7%	20.3%	-	0.9%	0.6%
VIII	-	20.7%	25.4%	-	17.5%	20.3%	-	17.5%	20.3%	-	1.1%	1.0%
IX	15.9%	21.2%	-	9.9%	22.6%	-	9.9%	22.6%	-	6.2%	1.1%	-
X	16.3%	23.0%	26.6%	15.7%	16.7%	22.0%	15.7%	16.7%	22.0%	1.7%	2.1%	1.1%
XI	-	-	25.6%	-	-	21.4%	-	-	21.4%	-	-	1.0%

Quadro 5.14 - Resultados da variação da massa

A/L	M [g]						M - c.v. [%]					
	Normal			Carbonatado			Normal			Carbonatado		
	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35
I	260.6	256.7	239.0	268.3	269.5	255.0	0.1%	0.4%	3.8%	0.4%	0.4%	0.9%
II	276.9	274.5	261.9	278.3	281.2	269.0	1.5%	0.3%	1.1%	0.7%	0.3%	0.4%
VI	-	245.4	237.8	-	256.7	250.6	-	1.2%	0.5%	-	2.4%	0.5%
VIII	-	252.3	239.3	-	268.4	254.4	-	2.7%	0.8%	-	2.4%	0.4%
IX	263.0	246.9	-	274.4	246.9	-	0.3%	0.9%	-	1.9%	0.9%	-
X	255.7	245.2	230.4	256.4	253.1	246.6	1.0%	2.2%	0.8%	1.2%	0.7%	1.9%
XI	-	-	230.9	-	-	245.3	-	-	0.3%	-	-	0.7%

A Figura 5.26 permite a análise simultânea dos resultados dos ensaios da absorção por imersão (esq) e da variação da massa (dir). Considerando os valores intermédios de A/L dos provetes não carbonatados (0.30), designados como *normais*, as misturas com menos porosidade aberta são as simples de cimento (*III*), seguidas das misturas binárias de cimento e cinzas volantes (*I* e *IX*), e por fim, as misturas ternárias com cal hidratada (*VI*, *VIII*, *X* e *XI*).

As diferenças entre as *misturas VI* e *VIII* são ténues, pelo que poderá afirmar-se que a adição de cal hidratada nas misturas com 50% de cinzas volantes não resulta em registos muito diferentes da referência. Já a adição de cal hidratada nas misturas com 70% de cinzas volantes, aparentemente, resulta

em valores superiores. “Aparentemente”, tendo em boa nota os elevados valores de coeficientes de variação, mas é um resultado espectável, uma vez que o hidróxido de cálcio é bastante solúvel na água.

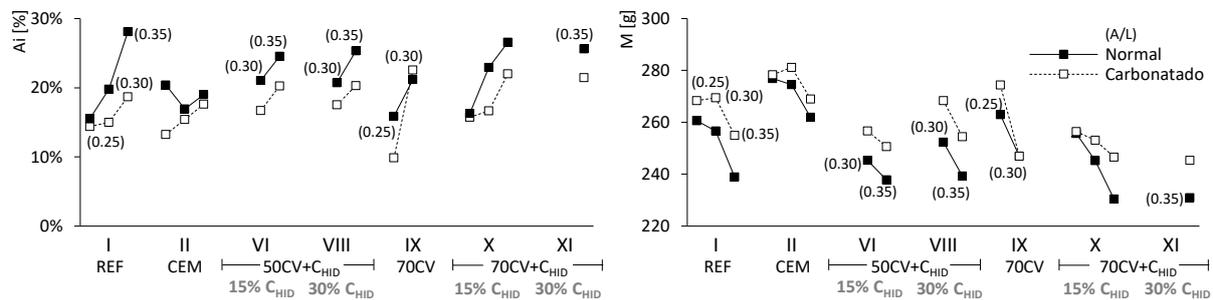


Figura 5.26 - Coef. de absorção de água por imersão das argamassas (esq) e variação da massa (dir)

Constata-se que, em quase todas as misturas, os provetes *carbonatados* possuem menor absorção. Apenas a *mistura IX-0.30* mostra um comportamento diferente, mas bem dentro da margem de erro. Considerando que este ensaio está associado à porosidade aberta total, confirma-se que a exposição ao dióxido de carbono diminuiu este tipo de porosidade. No ensaio de variação da massa, observa-se que a carbonatação aumenta a massa de todas as misturas: à medida que ocorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio deposita-se na estrutura porosa, aumentando a sua densidade (Lee *et al.*, 2012; Villain, Thierry e Platret, 2007), o que por sua vez também vai de encontro com a hipótese da diminuição da porosidade total.

Uma outra observação, igualmente importante, é a constatação de alguns resultados antagónicos, nomeadamente entre a absorção de água por capilaridade (Figura 5.25 esq) e por absorção (Figura 5.26 esq): no primeiro ensaio, os provetes *carbonatados* obtêm um coeficiente de capilaridade superior; no segundo ensaio, um coeficiente de absorção inferior. Assim, reforça-se a possível hipótese de que a carbonatação diminui a porosidade total aberta, mas também altera a porimetria e a porosidade, ou seja, aumentando o volume de grandes poros e reduzindo o volume de pequenos poros.

5.5 Conclusões

Foram discutidos os vários resultados, ensaio a ensaio. Mais adiante, os mais relevantes serão revisitados e confrontados com as demais campanhas experimentais. Assim, nesta fase da investigação interessa reter o seguinte.

A timolftaleína demonstra ser melhor indicador técnico do que a fenolftaleína: os registos da profundidade de carbonatação medidos com timolftaleína são, em média, 8% superiores aos medidos com

fenolftaleína. Acresce ainda que a timolftaleína permite mitigar o *floor effect* e é uma ferramenta mais segura do ponto de vista da sua manipulação.

A incorporação de cal hidratada mostra-se vantajosa do ponto de vista da mitigação do ataque por carbonatação, na presença de misturas com elevado volume de cinzas volantes: as misturas ternárias - com cimento, cinzas volantes e cal hidratada - permitem obter um desempenho 33% superior face às misturas binárias de cimento e cinzas volantes (referência). Outros ensaios, tais como a resistência à flexão e a resistividade elétrica, também sugerem melhores desempenhos na presença de cal hidratada, podendo eventualmente ser explicados pela maior compacidade proporcionada pelas adições, ou pela reação mais rápida, ou ainda por ambas. No entanto, estas hipóteses terão de ser confirmadas por outros meios.

O ataque por carbonatação origina a alteração das propriedades das argamassas, nomeadamente: a menor resistência à compressão, a menor absorção de água dos capilares mais finos (capilaridade), a maior absorção de água dos grandes poros (capilaridade), a maior absorção de água por imersão, ou o aumento da massa. Uma hipótese explicativa destes resultados poderá dever-se às modificações na porimetria e na porosidade: a diminuição da porosidade total aberta, o aumento do volume de grandes poros e a redução do volume de pequenos poros.

A incorporação de cinzas volantes deverá balizar-se nos 50% da massa de ligante. É mais equilibrado do que uma incorporação de 70% e permite uma substituição de cimento considerável, sem prejudicar em demasia o desempenho das misturas.

O volume de incorporação de cal hidratada também deve ser revisto em baixa, porque as misturas com maior volume não resultam em melhorias significativas no desempenho. A investigação, até ao momento, permite concluir que os melhores resultados encontram-se dentro de uma janela de incorporação máxima de 10% de cal hidratada. Além disso, a utilização de cal hidratada resulta na perda de trabalhabilidade, podendo mesmo comprometer a reologia no estado fresco a partir dos 15% de incorporação na massa de ligante.

No que respeita ao modelo de cura, observa-se que a cura dos provetes numa solução de água sobressaturada em hidróxido de cálcio é contraproducente, uma vez que eleva os registos da profundidade de carbonatação em 4%, face a uma cura com água. Outros ensaios também demonstram a mesma tendência, tais como a resistividade elétrica ou a resistência à compressão. Uma possível explicação poderá dever-se à lixiviação dos provetes submetidos à cura com água, colmatando

parcialmente os poros e, dessa forma, dificultando a penetração do CO₂. Mas não é uma hipótese de todo conclusiva e, independentemente das verdadeiras causas, face a estes resultados apenas será considerada uma cura húmida em água nas próximas campanhas experimentais.

Amassadura padrão

6.1 Introdução

Após os ensaios exploratórios em argamassas, este capítulo descreve mais uma parcela fundamental do caminho percorrido até à campanha experimental principal em betões. Pretende-se explorar as algumas propriedades de betões, ainda com um elevado conjunto de misturas, que permitam depois avaliar três características fundamentais: reologia, desempenho mecânico e durabilidade. Finalmente, afinar as opções disponíveis, resultando na definição da amassadura de referência a investigar. Esta será, posteriormente, a base da restante investigação.

6.2 Pressupostos iniciais

Nos ensaios em betões, o leque de incorporação de cal hidratada teria de ser obrigatoriamente mais curto. Não apenas porque a gama ensaiada em argamassas, até 30%, ser muito extensa, mas também porque seria difícil de executar em tempo útil em betões. Além disso, a trabalhabilidade poderia ficar bastante comprometida com volumes maiores de incorporação. Assim, para o estudo da amassadura padrão, em betões, considerou-se apenas dois grupos: com 10 e 20% de cal hidratada.

O objetivo fundamental desta campanha de ensaios em betões foi quantificar a amassadura de referência a utilizar no corpo principal do trabalho experimental deste trabalho. Esta deveria ser executada com uma reduzida razão A/L e com 50% de incorporação de cinzas volantes, na massa de ligante. Mas, muito importante, teria de possuir a capacidade de incorporar cal hidratada, mantendo uma trabalhabilidade mínima adequada.

Para alcançar esse desígnio, admitiu-se como ponto de partida a mesma composição de referência dos ensaios preparatórios em argamassas, tendo como base de apoio uma investigação de Camões (1996) (Quadro 6.1), que sugere um betão com elevada incorporação de cinzas volantes na massa de ligante,

neste caso constituído por 500 kg/m³ de ligante. Esta composição de referência apresenta várias virtudes: a mesma origem das cinzas volantes (*Pego*), o seu elevado volume (60%), o mesmo tipo de cimento (*CEM I 42.5R*) e com uma resistência média à compressão aos 28 dias de 47 MPa, perfeitamente suficiente para um betão corrente. Uma outra característica fundamental refere-se ao *slump* acima de 160 mm, correspondente a um *S4* (IPQ, 2007a), permitindo antever que poderia ser possível incorporar cal hidratada e garantir ainda uma trabalhabilidade suficiente.

Quadro 6.1 - Composição de referência para betão ecoeficiente de Camões (2006a)

Desig.	Slump	Flow	fcm 7	fcm 28	fcm 365	L	C	CV	Brita	Areia	A/L	SP
[-]	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[kg/m ³]	[-]	[%L]				
C500	175	470	26.9	47.0	58.3	500	200	300	1097	731	0.23	1%

CEM I 42.5R - CV do Pego - SP última geração e 20% de teor sólidos - Agregado granítico esmagado, D_{4.75}=9.53 e μ=5.75 - Areia de rio, D_{4.75}=2.38 e μ=2.53

Desta forma, as misturas a ensaiar foram dimensionadas com 400 kg/m³ de ligante, dos quais, 50% com incorporação de cinzas volantes na massa de ligante, diminuindo o volume de incorporação de cinzas volantes e a quantidade de ligante, uma vez que não era ambicionado um volume acima dos 50%. A cal hidratada foi admitida como pertencente à massa do agregado, mais propriamente da *areia 0/4*, pelos mesmos motivos já descritos nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5). O teor de superplastificante foi variável, até ao máximo de 2.5% da massa de ligante, correspondendo ao ponto de saturação do superplastificante, previamente determinado na sua caracterização e detalhado no capítulo 4 (Quadro 4.29). Finalmente, no que respeita à quantidade de água, adotou-se como ponto de partida uma razão *A/L* de 0.28, ou seja, mais 0.05 do que a composição de referência.

6.3 Trabalho experimental

Pretende-se nesta fase expor todos os trabalhos realizados de forma sistemática. Nesse sentido, para cada tarefa realizada descreve-se de forma pormenorizada a sua execução, incluindo notas cronológicas, bem como, quando necessário, a justificação da metodologia adotada.

6.3.1 Descrição dos trabalhos

Na figura seguinte (Figura 6.1) representa-se o esquema de princípio do estudo da amassadura padrão. São indicados todos os ensaios realizados, a duração de cada procedimento, a idade, as dimensões e o número de provetes. Os ensaios foram reunidos em 2 grupos de interesse: *A e B*.

Imediatamente após a produção dos betões, realizou-se um ensaio no estado de betão fresco, de abaixamento, o único do *grupo A*. Continuou-se com a moldagem dos provetes e, passadas 48 horas, a

sua desmoldagem. Seguiu-se o início do período de cura em água, até aos 7 dias de idade, referente ao *grupo B*, executando-se a primeira série de ensaios de resistência à compressão com o objetivo de caracterizar mecanicamente o betão nas idades mais jovens.

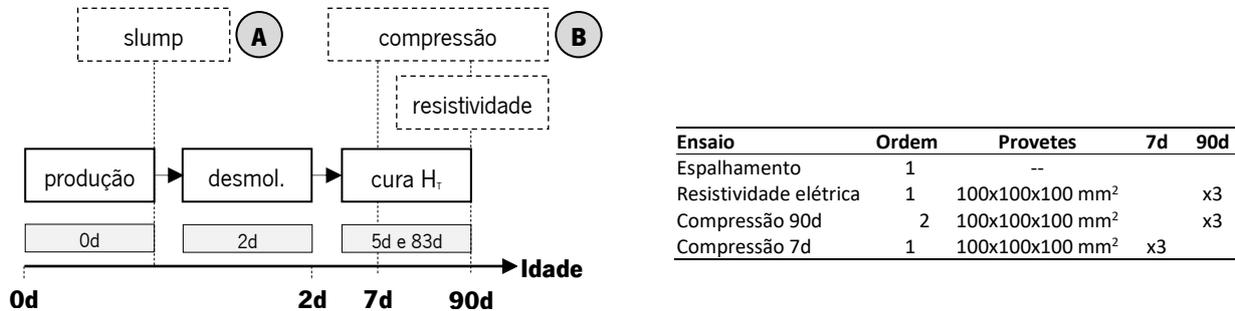


Figura 6.1 - Plano de trabalhos do estudo da amassadura padrão

O período de cura foi prolongado até aos 90 dias de idade, onde foram executados os últimos ensaios do *grupo B*: primeiro, a resistividade elétrica e depois, com os mesmos provetes, a resistência à compressão, permitindo caracterizar os betões numa idade mais elevada, o que oferece uma melhor garantia para o adequado desenvolvimento das reações pozolânicas. A opção pela realização de um ensaio de resistividade elétrica decorreu do facto de estar referenciado como um bom indicador de durabilidade, bem como pela sua natureza não destrutiva (Ferreira, 2000).

6.3.2 Metodologia de dimensionamento

A metodologia usada para o estudo de composição do betão foi o método das *curvas de referência de Faury*. Sendo o método mais usado em Portugal, é reconhecido o seu sucesso nas últimas décadas na gama de resistências correntes, podendo também ser usado com vantagens em betões de alta resistência (Nepomuceno, 1999). Além disso, esta metodologia tem tradição no próprio Laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Minho. Assim, a escolha da *metodologia de Faury* resultou de forma muito natural, mantendo uma tipologia de produção do betão consolidada.

Sendo a máxima dimensão do agregado (D) de 12.7 mm (ASTM, 2001), usou-se este valor para o raio médio do molde (R), uma vez que a configuração $R/D=1$ é a mais desfavorável. Dado que o volume de vazios seria difícil de determinar, este foi definido por interpolação linear dos valores médios de volume de vazios em função da máxima dimensão dos agregados, conforme sugerido pela norma *ACI 613* (ACI Committee, 1954). No que respeita aos parâmetros A e B da *Curva de Faury*, selecionaram-se duas configurações bastante semelhantes, de forma a maximizar a trabalhabilidade. Assim, fixou-se o B com

o valor de 2, representando uma consistência teórica do betão entre *mole e fluida*. O parâmetro *A* foi especificado como 30 e 35, pretendendo-se um *slump* teórico entre 10 e 15 cm, respetivamente (Coutinho, 2006b).

No Quadro 6.2 reúnem-se as características mais importantes, dos materiais e dos pressupostos assumidos para o dimensionamento das *Curvas de Faury*. A aproximação destas *curvas de referência* foi executada de forma analítica, mantendo-se sempre a validade da fórmula fundamental da composição do betão (Coutinho, 2006b), adaptada aos pressupostos deste trabalho (eq. 6.1). Foi também utilizada uma folha de cálculo de *Excel* munida da função *Solver*, para o ajuste das *curvas* pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se automaticamente a correta dosagem dos materiais. No final, no caso de amassaduras com cal hidratada, foi necessário corrigir apenas a massa de *areia 0/4*, conforme já foi referido.

$$1 \text{ m}^3 = \sum \frac{M_i}{\delta_{M_i}} + \frac{C_{HID}}{\delta_{C_{HID}}} + \frac{C}{\delta_C} + \frac{CV}{\delta_{CV}} + A + V_V \quad (\text{eq. 6.1})$$

M_i	massa agregado i (kg/m ³)	δ_{M_i}	massa volúmica agregado i (kg/m ³)		
C_{HID}	dosagem cal hidratada (kg/m ³)	$\delta_{C_{HID}}$	massa volúmica cal hidratada (kg/m ³)		
C	dosagem cimento (kg/m ³)	δ_C	massa volúmica cimento (kg/m ³)	A	dosagem de água (kg/m ³)
CV	dosagem cinzas volantes (kg/m ³)	δ_{CV}	massa volúmica cinzas volantes (kg/m ³)	V_V	volume de vazios (0.0258/m ³)

Quadro 6.2 - Dados para a determinação das *Curvas de Faury* da amassadura padrão

	<u>D_{máx}</u> [1]	<u>Massa volúmica</u> [3]	<u>Absorção de água</u> [3]		<u>Dosagem</u>	<u>Massa volúmica</u>
Areia 0/4	2.0 mm	2550 kg/m ³	0.7 %	CEM	200 kg/m ³	3130 kg/m ³ [4]
Brita 4/8	12.7 mm	2580 kg/m ³	1.2 %	CV	200 kg/m ³	2420 kg/m ³
Brita 6/12	12.7 mm	2610 kg/m ³	0.9 %	C _{hid}	0 / 40 / 80	2317 kg/m ³
				SP	0.75 / 2.00 /	
D _{máx} betão (D)	12.7 mm	Volume vazios [2]	25.8 [L/m ³]	Parâmetros de Faury		A=30 ou 35
Raio médio molde	12.7 mm	A/L	0.28-0.43			B=2

[1] C33/C33M (ASTM, 2001); [2] ACI 613-54 (ACI Committee, 1954); [3] EN 1097-6 (IPQ, 2003b); [4] (SECIL, 2014)

Para o dimensionamento das amassaduras, admitiu-se que o ligante (*L*) seria constituído pelo cimento (*C*) e pelas cinzas volantes (*CV*) (eq. 6.2). Esta expressão é igual à utilizada nos ensaios em argamassas, repetindo-se por motivos de facilidade de interpretação. A cal hidratada (*C_{hid}*) foi considerada como agregado, mais propriamente como *areia 0/4*, não entrando por isso na contabilidade do ligante ou da razão água/ligante (*A/L*). Assim, durante a concretização da *metodologia de Faury* ignorou-se a presença da cal hidratada. Após o ajustamento das *curvas* na contabilidade final, a massa referente à cal hidratada foi subtraída à massa da *areia 0/4*, mantendo-se válida a seguinte expressão (eq. 6.3).

$$L = C + CV \quad (\text{eq. 6.2})$$

$$M = M_a + M_{B1} + M_{B2} + M_{CHID} \quad (\text{eq. 6.3})$$

L dosagem de ligante (kg/m^3)	M massa total de agregado (kg/m^3)	M_{B2} massa da brita 6/12 (kg/m^3)
C dosagem de cimento (kg/m^3)	M_a massa da areia 0/4 (kg/m^3)	M_{CHID} massa da cal hidratada (kg/m^3)
CV dosagem de cinzas volantes (kg/m^3)	M_{B1} massa da brita 4/8 (kg/m^3)	

A dosagem de água (A) foi simplesmente determinada como o produto da razão água/ligante (A/L) pela dosagem de ligante (eq. 6.4), sendo esta uma dosagem efetiva. Já no que se refere à quantidade de água a introduzir na amassadura (A_T) real, foi necessário entrar em consideração com mais parâmetros, como se descreve na continuidade (eq. 6.5). Por um lado, considerou-se a água presente no superplastificante, dependendo da sua dosagem (SP) e do respetivo teor de sólidos (X) (Quadro 4.29). Além disso, como será pormenorizado adiante, foi contabilizado o teor de humidade total dos agregados, determinado individualmente para cada amassadura, no momento da sua introdução na betoneira. Também, se teve em consideração a absorção máxima de água de cada um dos agregados, já determinada anteriormente (Quadro 4.5). Finalmente, nas amassaduras com cal hidratada foi necessário descontar a água absorvida em areia 0/4, equivalente à massa, uma vez que na *metodologia de Faury* a sua presença foi ignorada.

$$A = A/L \cdot L \quad (\text{eq. 6.4})$$

$$A_T = A - (1 - X) \cdot SP - M_i \cdot W_{ag} - M_{CHID} \cdot WA_a + \sum M_i \cdot WA_{ag,i} \quad (\text{eq. 6.5})$$

A_T água a introduzir (kg/m^3)	SP dosagem de superplastif. (kg/m^3)	W_{ag} teor humidade dos agregados (%)
A dosagem de água (kg/m^3)	X teor de sólidos de superplastif. (%)	WA_a absorção água da areia 0/4 (%)
L dosagem de ligante (kg/m^3)	M_i massa do agregado i (kg/m^3)	$WA_{ag,i}$ absorção água do agregado i (%)
A/L razão água/ligante (-)	M_{CHID} massa da cal hidratada (kg/m^3)	

6.3.3 Amassaduras

No Quadro 6.3 expõe-se a constituição de cada amassadura realizada e as respetivas quantidades de materiais. Note-se que a água (A_T) refere-se à água a introduzir na amassadura, e não, à quantidade efetiva (A). Realizaram-se no total 18 amassaduras, decorrentes de um processo iterativo que dependeu essencialmente dos resultados dos ensaios de abaixamento. Destas, apenas 13 contribuíram para a produção de provetes (A até M), porque, nem sempre resultaram com trabalhabilidade adequada, ou seja, com abaixamento mínimo de 10 mm, no âmbito de aplicação da norma *NP EN 12350-2* (IPQ, 2002c). Fazem parte deste lote, as amassaduras com designação entre parêntesis ($A1$, $A2$, $D1$, $G1$ e $G2$) e nestes casos, repetiram-se os dois últimos passos da amassadura, como se verá adiante: durante cerca de 30 segundos, introduziu-se mais água na betoneira, até à obtenção de uma maior trabalhabilidade; seguindo-se a mistura durante 120 segundos. Por este motivo, as amassaduras $A2$, A ,

D, *G2* e *G*, não foram dimensionadas como as restantes: uma vez que resultaram do acréscimo de água na betoneira, durante a fase das *amassaduras A1, D1 e G1*. Logo, os valores apresentados no Quadro 6.3 procederam do cálculo dos componentes a partir da água total de amassadura realmente utilizada (A_r), mantendo-se sempre válida a fórmula fundamental do betão (eq. 6.5). Estas estão sinalizadas com um índice, de 1 a 3.

Quadro 6.3 - Amassaduras consideradas no estudo da amassadura padrão

Desig.	Descrição	A/L [-]	SP [%L]	A _r [kg/m ³]	X _{Ag} [%]	L			M				Faury	
						L [kg/m ³]	C [kg/m ³]	CV [kg/m ³]	B6/12 [kg/m ³]	B4/8 [kg/m ³]	A0/4 [kg/m ³]	C _{HID} [kg/m ³]	[A]	[B]
(A1)	50C+50CV-0.28/0.75	0.28	0.75%	116	0.66%	400	200	200	459	640	756	0	30	2
(A2) ¹	50C+50CV-0.34/0.75	0.34	0,75%	136	0.89%	392	196	196	449	627	740	0	30	2
A ¹	50C+50CV-0.35/0.75	0.35	0,75%	139	0.93%	390	195	195	447	624	737	0	30	2
B	50C+50CV-0.38/0.75	0.38	0.75%	156	0.65%	400	200	200	434	607	710	0	30	2
C	50C+50CV-0.40/0.75	0.40	0.75%	157	1.02%	400	200	200	431	603	703	0	30	2
(D1)	50C+50CV+20C _{HID} -0.39/0.75	0.39	0.75%	157	0.78%	400	200	200	432	605	626	80	30	2
D ²	50C+50CV+20C _{HID} -0.41/0.75	0.41	0.75%	161	1.06%	396	198	198	428	599	621	80	30	2
E	50C+50CV+20C _{HID} -0.43/0.75	0.43	0.75%	171	0.87%	400	200	200	423	593	607	80	30	2
F	50C+50CV-0.34/2.00	0.34	2.00%	138	0.69%	400	200	200	444	621	726	0	30	2
(G1)	50C+50CV-0.30/2.50	0.30	2.50%	116	0.97%	400	200	200	368	638	832	0	35	2
(G2) ³	50C+50CV-0.32/2.50	0.32	2.50%	121	1.14%	396	198	198	365	633	825	0	35	2
G ³	50C+50CV-0.33/2.50	0.33	2.50%	130	0.88%	396	198	198	363	630	822	0	35	2
H	50C+50CV-0.33/2.50	0.33	2.50%	132	0.77%	400	200	200	447	624	734	0	30	2
I	50C+50CV-0.34/2.50	0,34	2.50%	131	1.02%	400	200	200	360	625	812	0	35	2
J	50C+50CV-0.35/2.50	0,35	2.50%	136	0.95%	400	200	200	357	622	806	0	35	2
K	50C+50CV-0.36/2.50	0.36	2.50%	141	0.91%	400	200	200	440	615	721	0	30	2
L	50C+50CV+10CHID-0.35/2.50	0.35	2.50%	140	0.74%	400	200	200	357	620	765	40	35	2
M	50C+50CV+10CHID-0.40/2.50	0.40	2.50%	158	0.86%	400	200	200	347	605	740	40	35	2

() Sem trabalhabilidade adequada ¹ dimensionamento pela (A1) ² dimensionamento pela (D1) ³ dimensionamento pela (G1)

Os agregados (*M*) são constituídos pelo conjunto das duas britas (*B 6/12 e B 4/8*), a areia (*A/ 0/4*) e a cal hidratada (*C_{HID}*). Também foi determinado para cada amassadura o teor de água dos agregados (X_{Ag}), cujos procedimentos e cálculos serão descritos mais adiante, em secção própria.

Com a experiência adquirida, manipulou-se o parâmetro *B* de *Faury*, ajustando a trabalhabilidade. Assim, foram organizados 5 grandes grupos dependentes da composição, tal como se descreve de seguida. No que respeita ao ligante foram usadas misturas com cimento e cinzas volantes (binárias) e misturas com cimento, cinzas volantes e cal hidratada (ternárias). Quanto ao teor de superplastificante preconizaram-se os seguintes valores: 0.75%, 2.00% e 2.50%.

6.3.4 Produção dos provetes de betão

A produção do betão consistiu na amassadura em betoneira. Nas fases iniciais de cada amassadura foi necessário realizar um ensaio do teor de humidade dos agregados. Seguiu-se o ensaio de abaixamento do betão fresco, o enchimento dos moldes, a vibração, a desmoldagem e a cura. Todos estes trabalhos foram alvo de avaliação e são descritos metodicamente a seguir.

6.3.4.1 Amassadura

As amassaduras foram realizadas numa betoneira da marca *Controls*, modelo *54-C0199/9AY*, de eixo vertical, com capacidade máxima de operação de 90 litros (Figura 6.2-1).



Figura 6.2 - Sequência do processo da amassadura padrão: betoneira (1), moldes (2), mesa vibratória (3) (esq) e características da betoneira (dir)

Os procedimentos de amassadura foram divididos em três fases, sempre de forma sistemática: homogeneização dos agregados; ensaio para determinação do teor de humidade dos agregados; e, finalmente, a produção do betão:

1ª fase: homogeneização dos agregados

- 60 s - betoneira parada, molhagem da superfície da betoneira que irá estar em contacto com o betão.
- 300 s - betoneira parada, escoamento da água em excesso.
- 120 s - betoneira parada, introdução dos agregados.
- 300 s - mistura, homogeneização dos agregados.

2ª fase: ensaio para determinação do teor de humidade dos agregados

Procedimentos descritos adiante, em secção própria.

3ª fase: produção do betão

- 120 s - betoneira parada, introdução do cimento, cinzas volantes e cal hidratada.

- 120 s - mistura, introdução de 5/6 da água.
- 120 s - mistura.
- 60 s - mistura, introdução do superplastificante.
- 120 s - mistura.
- 30 s - mistura, introdução de 1/6 da água, a restante.
- 120 s - mistura.

6.3.4.2 Moldagem

Imediatamente após a amassadura, realizou-se o ensaio de abaixamento, conforme pormenorizado mais adiante. Depois, introduziu-se o betão dentro da betoneira, e, durante 30 segundos, voltou a homogeneizar-se a mistura. Seguiu-se o enchimento dos moldes, todos referentes a provetes 100x100x100 mm³, já previamente limpos e pincelados com óleo descofrante. Colocaram-se em cima da mesa vibratória, conjuntos de moldes para oito provetes. Depois, encheu-se a primeira camada, até cerca de metade do volume, seguido da primeira fase de vibração com a duração de 30 segundos. Continuou-se, realizando a picagem com a colher da primeira camada e o preenchimento da segunda e da última camada, seguindo-se a segunda fase de vibração também com a duração de 30 segundos. Por fim, com a colher, procedeu-se a um último acabamento da superfície superior, corrigindo alguma eventual falha, terminando-se com uma terceira e última fase de vibração, mais curta, de 3 segundos. Para garantir a mesma energia de vibração para todos os provetes de todas as amassaduras, este procedimento foi realizado sempre deste modo, de forma sistemática.

Os provetes ficaram 2 dias em ambiente de laboratório antes da desmoldagem ($T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $HR \approx 55\%$). Garantiu-se assim, que os provetes com as misturas mais lentas - com mais cinzas volantes - obtivessem uma resistência mínima aquando a desmoldagem. Após a desmoldagem, os provetes seguiram imediatamente para a fase de cura.

6.3.4.3 Determinação do teor de humidade dos agregados

Para a determinação da água total de amassadura, foi contabilizada a humidade presente nos agregados durante a fase de mistura, que abrange a 1^a fase e a 2^a fase, referidas precedentemente. De salientar que esta consideração foi fundamental, pois os agregados não foram previamente secos antes da sua armazenagem. Além disso, procedeu-se à molhagem do interior do recipiente de mistura da betoneira, imediatamente antes da introdução dos materiais.

Numa primeira etapa, preliminar, foi necessário aferir qual o tempo de secagem ideal dos agregados. Para tal, foram escolhidas três amassaduras com composições distintas, submetendo-as à vez, a diversos tempos de secagem crescentes. Determinou-se desta forma o tempo otimizado para secagem das amostras de agregados. Após a validação deste tempo de secagem, fechou-se definitivamente o procedimento de ensaio, replicando-o sistematicamente para todas as amassaduras subsequentes.

Com estes pressupostos, iniciou-se a etapa preliminar, de forma independente para cada uma das primeiras três amassaduras. Após a colocação de todos os agregados na betoneira, procedeu-se à mistura homogênea destes, durante 300 segundos (*1ª fase*). Imediatamente a seguir, retiraram-se amostras representativas de três zonas distintas da betoneira, sendo colocadas em cadinhos de porcelana cujas massas (M_1) já tinham sido previamente determinadas com recurso a uma balança de precisão. Depois, pesaram-se os cadinhos com os agregados húmidos (M_2), sendo depois colocados numa mufla com o seguinte programa: aquecimento até aos 200 °C durante cerca de 30 minutos; seguido de um patamar de 200 °C durante mais 180 minutos, perfazendo um período total de aquecimento de 210 minutos.

Para avaliar a evolução do teor de humidade em função do tempo de secagem na mufla, realizaram-se medições aos 15, 40 e aos 210 minutos de aquecimento. Portanto, pesaram-se os cadinhos com os agregados secos (M_3), permitindo obter o teor de humidade em cada cadinho, munido da seguinte expressão (eq. 6.6). O teor de humidade final dos agregados de cada amassadura resultou da média aritmética dos três cadinhos. Na Figura 6.3, podem-se observar os provetes, antes e após o aquecimento.

$$X_{Ag} = \frac{M_2 - M_3}{M_3 - M_1} \quad (\text{eq. 6.6})$$

X_{Ag} teor de humidade dos agregados (%)
 M_1 massa do cadinho vazio (g)

M_2 massa do cadinho com agregados húmidos (g)
 M_3 massa do cadinho após secagem (g)



Figura 6.3 - Sequência do procedimento para o ensaio de determinação do teor de humidade dos agregados: mufla (1), provetes antes (2) e depois (3) do aquecimento

Os resultados das três amassaduras, para os diferentes tempos de secagem, apresentam-se no Quadro 6.4 e na Figura 6.4. Nesta última, é importante mencionar que os eixos verticais das duas imagens são diferentes, apesar das amplitudes das curvas serem semelhantes. Com estes dados, é possível aferir que para estas amassaduras distintas o tempo de secagem na mufla é determinante até aos 40 minutos, uma vez que entre os 40 e os 210 minutos a diferença é perfeitamente residual. Validou-se assim que, para os próximos ensaios de determinação do teor de humidade dos agregados, a realizar para todas as amassaduras, seria imposto no procedimento um tempo único de aquecimento com o seguinte programa: aquecimento até aos 200 °C durante 30 minutos; seguido de um patamar de 200 °C durante mais 10 minutos.

Quadro 6.4 - Evolução com o tempo de secagem do teor de humidade dos agregados

Desig. Cadinho		M_i					X_{ag} (15 min)			X_{ag} (40 min)			X_{ag} (210 min)		
		Vazio	Cheio	15 min	40 min	210 min	Un.	Média	c.v.	Un.	Média	c.v.	Un.	Média	c.v.
		[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
(A1)	A	40.702	65.870	65.360	65.342	65.327	2.07%			2.14%			2.21		
	B	42.388	70.054	69.728	69.710	69.702	1.19%	1.46%	30%	1.26%	1.53%	29%	1.29	1.56%	30%
	C	48.219	72.359	72.095	72.077	72.077	1.11%			1.18%			1.18		
I	A	40.685	74.555	73.795	73.758	73.745	2.30%			2.41%			2.45		
	B	42.362	70.245	69.497	69.468	69.458	2.76%	2.50%	8%	2.87%	2.61%	7%	2.90	2.65%	7%
	C	48.189	70.574	70.041	70.015	70.008	2.44%			2.56%			2.59		
L	A	42.365	62.719	62.374	62.361	62.356	1.72%			1.79%			1.82		
	B	40.687	66.305	65.971	65.952	65.948	1.32%	1.34%	23%	1.40%	1.40%	23%	1.41	1.42%	22%
	C	48.195	77.198	76.919	76.907	76.900	0.97%			1.01%			1.04		

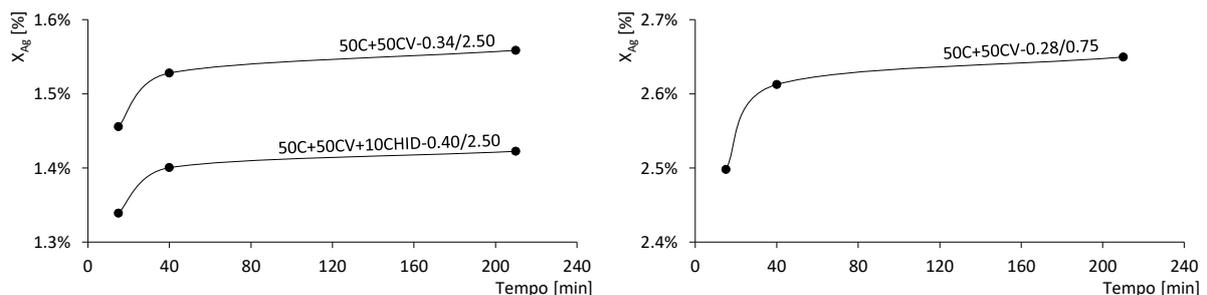


Figura 6.4 - Evolução com o tempo de secagem do teor de humidade dos agregados (esq e dir)

6.3.4.4 Cura

Com a experiência adquirida nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5), a hipótese de uma cura em água sobressaturada de hidróxido de cálcio foi descartada. Assim, para garantir a

homogeneidade das condições de cura durante todo o período de cura, adotou-se para todos os provetes uma cura húmida submersa em água.

Optou-se assim, nesta fase da investigação, por uma cura dentro de água, garantindo à partida as condições ideais para um ambiente constante de humidade relativa e, com grande probabilidade, também de temperatura (Figura 6.5-2 e 3). As características da água fornecida pela rede já foram alvo de caracterização no capítulo 4 (Quadro 4.30), faltando validar as condições ambientais da câmara e a temperatura da água. Para tal, instalou-se um equipamento de leitura do ambiente na câmara húmida, durante um período de 15 dias. Este consistia simplesmente num *data logger*, da marca *LASCAR*, modelo *EL-USB-2-LCD*, com gama de medição de temperatura entre -35 a 80 °C, gama de medição da humidade relativa entre 0 a 100 % e cálculo do ponto de orvalho com recurso a *software* (Figura 6.5-4).



Figura 6.5 - Etapas do estudo da amassadura padrão: provetes após desmoldagem (1), cura na câmara húmida (2)(3) e *data logger* (4)

Na Figura 6.6 encontra-se o resultado da monitorização da câmara húmida, verificando-se que a temperatura é constante, com alguns picos esporádicos entre os 20 aos 24 °C. Admite-se que os valores são bastante consistentes, refletidos na média de 20.8 ± 0.27 °C e na moda de 21 °C. O mesmo se poderá dizer da humidade relativa, com registos aproximadamente constantes, com valor médio de 87.8 ± 3.38 %, com pequenos desvios que se devem provavelmente à abertura da porta de acesso à câmara. Relativamente ao ponto de orvalho, concluiu-se que nunca é atingido para estas condições ambientais, o que é congruente com o facto da humidade relativa ser inferior a 100%.

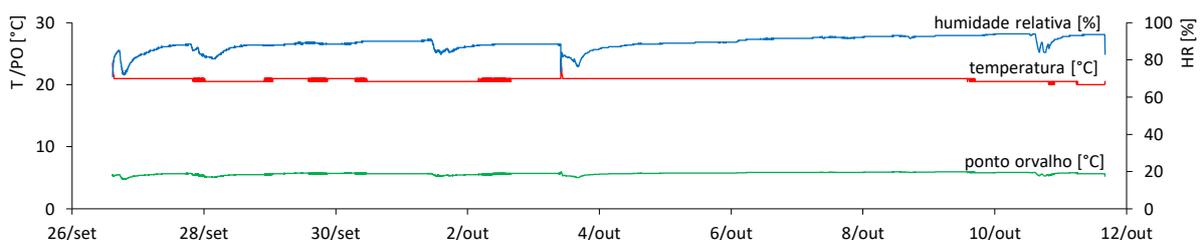


Figura 6.6 - Avaliação das condições da câmara húmida, durante 15 dias

A temperatura da água usada para a cura húmida foi avaliada com um termómetro, concluindo-se que esta permanecia sensivelmente constante, a 15 °C.

6.3.5 Procedimentos dos ensaios

6.3.5.1 Trabalhabilidade

Para o estudo de trabalhabilidade, considerou-se o ensaio de abaixamento, tendo como guia a *NP EN 12350-2* (IPQ, 2002c) (Figura 6.7). Imediatamente antes do ensaio, humedeceram-se os aparelhos e utensílios: o molde, o funil, a placa de apoio, o tabuleiro, a colher e o varão de compactação. Após a paragem da betoneira, retiraram-se com a colher amostras da amassadura para o tabuleiro, procedendo-se de seguida à sua homogeneização.

Com o molde fixo nos pés de um dos operadores, procedeu-se ao seu preenchimento, em 3 camadas de volume aproximadamente igual. Cada uma das camadas foi solicitada uniformemente com 25 pancadas do varão de compactação. Após a colocação de betão no topo, rasou-se a sua superfície com o varão de compactação e removeu-se o excesso, seguindo-se a operação de desmoldagem com um único movimento, entre 5 a 10 segundos. Em caso de validade do ensaio, isto é, o provete abaixado tenha ficado “substancialmente intacto e simétrico”, mediu-se o abaixamento, ou seja, a distância entre a altura do molde e o ponto mais alto do provete desmoldado (Figura 6.7-5).

Nos casos, raros, em que o abaixamento foi “deformado”, repetiu-se o ensaio. Por outro lado, as amassaduras que resultaram em abaixamento inferior a 10 mm, logo, fora do âmbito de aplicação da norma *NP EN 12350-2* (IPQ, 2002c), foram consideradas com trabalhabilidade “não adequada”, tendo sido descartadas. Todos os procedimentos, desde o início do enchimento até à retirada do molde, foram temporizados em menos de 150 s.



Figura 6.7 - Ensaio de abaixamento: preparação (1), enchimento (2), resultados (3)(4) e critério de medição

6.3.5.2 Resistência à compressão

O ensaio da resistência à compressão foi executado de acordo com a *NP EN 12390-3* (IPQ, 2003c), em provetes cúbicos com as dimensões de 100x100x100 mm³. Após extração dos provetes da cura, secaram-se as suas superfícies com um pano húmido, removendo o excesso de humidade. Também, se eliminou qualquer eventual residuo ou material estranho que porventura estivesse nas suas faces, deixando-se de seguida em ambiente de laboratório durante 1 hora ($T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $HR \approx 55\%$). Findo este período, os provetes foram submetidos a ensaio numa prensa, da marca *ELE International*, com gama de carga entre os 50 até aos 3000 kN (Figura 6.8).

		Marca da prensa	<i>ELE International</i>
		Número de módulos	2
		Carga mínima	50 kN
		Carga máxima	3000 kN
		Dimensões dos provetes	100x100x100 mm ³
		Pré-carga	Não
		Velocidade constante	7 kN/s
		Características elétricas	220 V/50 Hz

Figura 6.8 - Ensaio resistência à compressão: prensa (1), ensaio na fase de rotura (2) e características da prensa (dir)

Com os pratos da prensa limpos, posicionou-se o provete para que a carga fosse aplicada perpendicularmente à direção da moldagem. De forma manual, a uma velocidade muito lenta, ajustou-se o prato da prensa à dimensão do provete, mas sem chegar a encostar o prato à sua face superior. Após esta preparação, deu-se início ao ensaio de forma automática, a um ritmo de 7 kN/s, até ser atingida a rotura, isto é, até a prensa cessar a carga. Apreciou-se o tipo de rotura, e, se satisfatória, considerou-se o ensaio como válido. A resistência à compressão do provete foi então determinada com a seguinte expressão (eq. 6.7). Para cada mistura ensaiaram-se no mínimo três provetes, pelo que o valor final resultou da média aritmética dos resultados individuais. Não foram validados os provetes que tenham obtido uma resistência à rotura, individual, com uma dispersão superior a 10% da média aritmética do conjunto dos três provetes. Nos casos, raros, em que tal sucedeu, repetiu-se o ensaio, uma vez que existiam provetes disponíveis.

$$R_c = \frac{F}{A_c} \quad (\text{eq. 6.7})$$

R_c resistência à compressão (MPa)

F carga máxima de rotura (N)

A_c área da secção transversal do provete (mm²)

6.3.5.3 Resistividade elétrica

A metodologia para o ensaio de resistividade elétrica foi elaborada por adaptação de um procedimento de ensaio interno da Universidade do Minho (UM, 2005), empregando-se o mesmo equipamento utilizado nos ensaios exploratórios em argamassas, no capítulo 5 (Figura 5.4). Os procedimentos também foram idênticos, ensaiando-se três provetes por mistura. A única diferença dos ensaios em argamassas foram as zonas de leitura nos provetes, uma vez que as dimensões dos provetes de betão eram diferentes (Figura 6.9). Por estes motivos, não se repete a descrição dos procedimentos de ensaio.



Figura 6.9 - Ensaio de resistividade elétrica: princípio de funcionamento (1), leitura sobre um provete (2); localização das leituras (3)

6.4 Resultados

Os resultados obtidos para os vários ensaios para o estudo da amassadura padrão, apresentam-se no Quadro 6.5: a trabalhabilidade, a resistência mecânica aos 7 e 90 dias, a evolução da resistência mecânica entre os 7 e os 90 dias, bem como a resistividade elétrica aos 90 dias.

São, também, apresentados os coeficientes de variação dos ensaios na fase de betão endurecido, concluindo-se que são na sua generalidade relativamente reduzidos. Observa-se no ensaio de resistência à compressão dois coeficientes de 7.0 e 7.1%, mas admitem-se perfeitamente justificados, uma vez que resultam de um ensaio que exibe, normalmente, alguma dispersão de resultados.

Este resumo demonstra que algumas misturas não apresentam trabalhabilidade, estando indicadas entre parêntesis, o que significa ter-se ultrapassado o limiar da razão água/ligante (A/L), que depende também da dosagem de superplastificante (SP) ou da incorporação de cal hidratada (C_{HD}). Note-se em dois casos muito particulares referentes às misturas $G1$ e $G2$, que sugerem que mesmo sem incorporação de cal hidratada e com a introdução de 2.50% de superplastificante, não é possível atingir trabalhabilidade com uma razão A/L inferior a 0.33.

Quadro 6.5 - Resumos dos resultados do estudo da amassadura padrão

Desig.	Descrição	A/L [-]	SP [%L]	C [%L]	CV [%L]	C _{hid} [%L]	Fauy		Trab.	Rc7d	Rc90d	Rc7-90	Resistiv.	
							[A]	[B]	Slump [mm]	fc [MPa]	c.v. [%]	fc [MPa]	c.v. [%]	$\Delta 7-90$ [%]
(A1)	50C+50CV-0.28/0.75	0.28	0.75%	50	50	0	30	2	-	-	-	-	-	-
(A2)	50C+50CV-0.34/0.75	0.34	0.75%	50	50	0	30	2	-	-	-	-	-	-
A	50C+50CV-0.35/0.75	0.35	0.75%	50	50	0	30	2	70	47.0	0.4%	61.5	3.1%	31% 34.8 4.5%
B	50C+50CV-0.38/0.75	0.38	0.75%	50	50	0	30	2	215	40.0	1.4%	50.5	7.1%	26% 28.0 3.1%
C	50C+50CV-0.40/0.75	0.40	0.75%	50	50	0	30	2	260	33.0	2.6%	43.5	1.7%	32% 27.1 2.0%
(D1)	50C+50CV+20C _{hid} -0.39/0.75	0.39	0.75%	50	50	20	30	2	-	-	-	-	-	-
D	50C+50CV+20C _{hid} -0.41/0.75	0.41	0.75%	50	50	20	30	2	10	38.5	4.4%	51.0	3.0%	32% 26.5 4.2%
E	50C+50CV+20C _{hid} -0.43/0.75	0.43	0.75%	50	50	20	30	2	30	41.5	0.0%	55.0	1.0%	33% 21.4 4.0%
F	50C+50CV-0.34/2.00	0.34	2.00%	50	50	0	30	2	105	61.0	1.4%	74.5	3.5%	22% 36.2 1.4%
(G1)	50C+50CV-0.30/2.50	0.30	2.50%	50	50	0	35	2	-	-	-	-	-	-
(G2)	50C+50CV-0.32/2.50	0.32	2.50%	50	50	0	35	2	-	-	-	-	-	-
G	50C+50CV-0.33/2.50	0.33	2.50%	50	50	0	35	2	35	42.0	1.1%	62.5	0.7%	49% 41.5 3.5%
H	50C+50CV-0.33/2.50	0.33	2.50%	50	50	0	30	2	70	39.0	0.6%	59.0	5.2%	51% 39.5 3.6%
I	50C+50CV-0.34/2.50	0.34	2.50%	50	50	0	35	2	120	37.0	7.0%	56.5	0.1%	53% 34.8 2.4%
J	50C+50CV-0.35/2.50	0.35	2.50%	50	50	0	35	2	190	38.0	1.2%	57.0	0.6%	50% 32.8 4.1%
K	50C+50CV-0.36/2.50	0.36	2.50%	50	50	0	30	2	210	36.5	3.6%	53.5	2.5%	47% 32.4 3.0%
L	50C+50CV+10CHID-0.35/2.50	0.35	2.50%	50	50	10	35	2	20	46.5	4.7%	72.0	5.4%	55% 24.1 2.7%
M	50C+50CV+10CHID-0.40/2.50	0.40	2.50%	50	50	10	35	2	190	49.0	6.1%	76.0	2.0%	55% 27.8 6.7%

() Sem trabalhabilidade adequada

6.4.1 Trabalhabilidade

Este ensaio é sensível para consistências entre 100 a 200 mm, podendo não ser adequado para intervalos fora destes valores (IPQ, 2002c). O que sucede para as *misturas B e K*, embora muito perto do limite superior e, também, para a *mistura C*, com maior afastamento do mesmo limite (Quadro 6.5). As misturas que não alcançaram o limite inferior não foram realizadas.

Na Figura 6.10 à esquerda, estão representados os resultados de abaixamento, em grupos de mistura, concluindo-se sem grandes surpresas que independentemente das misturas, quanto maior a razão *A/L* maior a trabalhabilidade. Esta relação é válida para as várias misturas, exceto para aquelas que incorporam 20% de cal hidratada. Aliás, a introdução de cal hidratada é bastante penalizadora, sendo mais evidente para as misturas com 20% de cal hidratada e apenas 0.75% de superplastificante.

Deste modo, tal como o pretendido, é possível observar quais são os limites inferiores de plasticidade das misturas, como se explica a seguir. As misturas com cimento e cinzas volantes obtêm uma razão *A/L* mínima entre 0.33, 0.34 e 0.35, dependendo da dosagem de superplastificante: 2.50, 2.00 e 0.75%, respetivamente. As misturas com incorporação de 20% de cal hidratada e 0.75% de superplastificante

têm um limiar de 0.41. E, as misturas com incorporação de 10% de cal hidratada e 2.50% de superplastificante, alcançam um limiar de 0.35. Como se pode verificar, os limites entre 0.33 e 0.35 são os mais importantes.

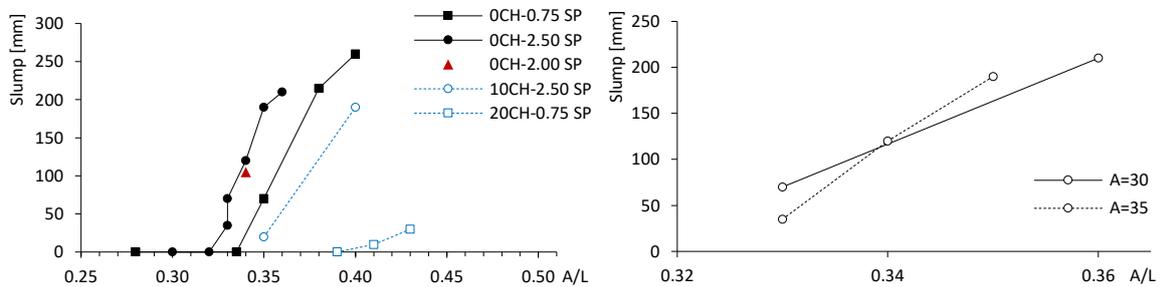


Figura 6.10 - Trabalhabilidade (esq) e parâmetro A de *Faury* para a mistura 10CH-2.50 SP (dir)

Na análise ao teor de superplastificante, tal como se esperava, observa-se que para uma maior percentagem corresponde uma maior trabalhabilidade. Por exemplo, a mistura com cimento e cinzas volantes com 2.50% de superplastificante é proporcionalmente mais trabalhável do que uma mistura semelhante com apenas 0.75% de superplastificante.

Um outro aspeto observável dos resultados refere-se à alteração do parâmetro A de *Faury*, podendo-se afirmar que a sua influência é residual. Na Figura 6.10 à direita, são exibidos os resultados para as misturas com incorporação de 10% de cal hidratada e 2.50% de superplastificante. Repara-se, primeiro, que a escala horizontal representa apenas resultados entre uma razão A/L entre 0.33 e 0.36. Depois, não está vincada uma tendência, porque provavelmente as diferenças nos resultados do ensaio são menores do que o próprio erro do ensaio, pois caso contrário, seria claro que o abaixamento aumentaria com um parâmetro de A superior.

6.4.2 Resistência à compressão

Os resultados do ensaio à compressão estão expostos na Figura 6.11: à esquerda, os valores referentes aos 7 e aos 90 dias de idade, bem como a evolução, em percentagem, entre os 7 e os 90 dias; à direita, a resistência à compressão aos 90 dias, em função da razão A/L .

Imediatamente concluiu-se que, na generalidade das misturas, a resistência à compressão diminuiu com o aumento da razão A/L . Esta tendência está de acordo com o esperado, uma vez que com o acréscimo da quantidade de água na amassadura, aumenta a quantidade de água que não contribuiu para as reações, o que por sua vez gera matrizes menos compactas, com mais porosidade, logo com menor

resistência à compressão. Note-se que, as misturas com cal hidratada (*10CH-2.50 SP* e *20CH-0.75 SP*) não demonstram esta evolução. Provavelmente, faz parte do erro do ensaio, uma vez que da análise do Quadro 6.5, concluiu-se que os coeficientes de variação não são negligenciáveis, atingindo os 6.1%. Também, poderá ser devido à circunstância de este tipo de misturas necessitar de mais energia de compactação durante a vibração dos provetes, especialmente numa gama com razão A/L entre os 0.35 a 0.43. Uma vibração menos eficiente poderia, eventualmente, conduzir a um betão com alguma deficiência, resultando em pontos fracos na sua estrutura. Não é também de descartar a hipótese, mais remota, da cal hidratada necessitar de água adicional para alguma reação, o que poderia explicar o porquê das misturas com mais água serem as mais compactas. Não é possível com estes dados averiguar qual o real motivo desta dispersão.

Também se conclui que todos os resultados são superiores com o aumento da idade. É aquilo que se aguardava, uma vez que com um maior tempo de cura continuam a dar-se reações hidráulicas e pozolânicas, gerando o incremento das ligações físicas e químicas dos seus constituintes, aumentando a densidade do betão, diminuindo a sua porosidade, e logo, traduzindo-se no aumento da sua resistência mecânica. Mas neste assunto, o mais relevante, é que a maior evolução de resistências situa-se entre os 7 e os 90 dias e ocorre nas misturas com 10% de incorporação de cal hidratada e 2.50% de superplastificante (*10CH-2.50 SP*), resultando em um acréscimo de 55%. Além disso, estas misturas apresentam uma resistência à compressão relativamente elevada, mesmo nas idades mais jovens: superior a 45 e a 70 MPa, aos 7 e 90 dias, respetivamente.

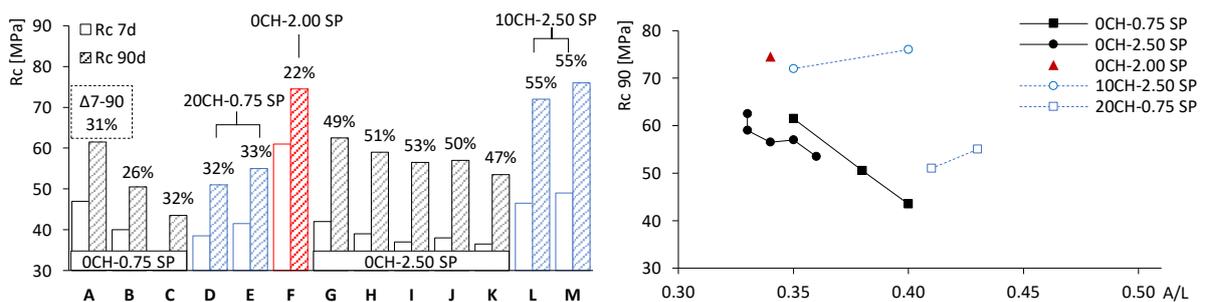


Figura 6.11 - Resistência à compressão aos 7 ou 90 dias (esq) e aos 90 dias em função da A/L (dir)

Finalmente, também é possível concluir que as misturas mais resistentes são as que possuem uma incorporação de 10% de cal hidratada com 2.50% de superplastificante (*10CH-2.50 SP*), bem como, a mistura com cimento, cinzas volantes e com 2.00% de superplastificante (*0CH-2.00 SP*). Por outro lado, os piores desempenhos registam-se nas misturas com incorporação de 20% de cal hidratada e com

2.50% de superplastificante (*20CH-2.50 SP*), o que sugere que tamanha incorporação de cal hidratada poderá não ter efeitos benéficos, pelo menos, para a resistência à compressão.

6.4.3 Resistividade elétrica

Os resultados do ensaio de resistividade elétrica estão expostos na Figura 6.12: do lado esquerdo, por mistura; do lado direito, por grupos de misturas. Observa-se também uma boa sensibilidade à razão A/L , com a exceção das *misturas 10CH-0.75 SP*. Os valores mais elevados ocorrem para as misturas binárias de cimento e cinzas volantes, com um teor de 2.50% de superplastificante (*G a K*), com um desempenho bem superior a misturas semelhantes com apenas 0.75% de teor de superplastificante (*A até C*). A explicação poderá ser simples: com 2.50% de superplastificante é possível executar misturas com menor razão A/L , com mais compacidade, refletindo-se na resistividade elétrica. Deste modo, a par dos ensaios realizados para determinação do teor ótimo de superplastificante, no capítulo 4 (Quadro 4.29), estes resultados sugerem um teor de superplastificante em 2.50%.

As misturas com cal hidratada são as que têm o pior desempenho e além disso, não se vislumbram vantagens na introdução de maiores quantidades. Por exemplo, as misturas com 20% de incorporação (*D e E*), não exibem melhores resultados do que as misturas com 10% de incorporação (*L e M*). Admite-se, por isso, que o teor de 10% de cal hidratada poderá eventualmente ser o limiar máximo para a sua introdução nas amassaduras, o que corrobora as conclusões dos ensaios exploratórios em argamassas, já realizados no capítulo 5.

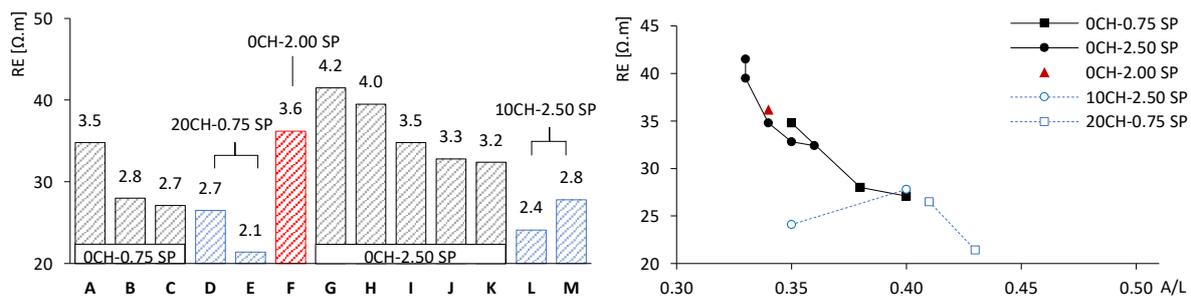


Figura 6.12 - Resistividade elétrica aos 90 dias, por mistura (esq) e por grupos de misturas (dir)

6.5 Amassadura padrão

6.5.1 Pressupostos

Concluiu-se que a incorporação de 20% de cal hidratada é muito penalizadora, principalmente na trabalhabilidade do betão fresco. Por outro lado, a incorporação de 10% agrava a trabalhabilidade de

forma mais moderada, e, simultaneamente, permite boas resistências mecânicas. Também, a par destes registos, nas conclusões dos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5) observa-se que os resultados mais interessantes estão balizados até aos 10% de incorporação de cal hidratada.

Por estes motivos, a gama de incorporação de cal hidratada teve ser ajustada, com teor bem inferior ao dos ensaios anteriores, devido a dois motivos fundamentais. Primeiro, porque no binómio resistência mecânica e profundidade de carbonatação, os resultados até ao momento sugerem que o limite superior de incorporação poderá situar-se nos 10%, ou menos. Segundo, e não menos importante, a partir dos 10% de incorporação a trabalhabilidade poderá ficar comprometida.

Assim, nesta etapa da investigação, definiu-se um novo teto de incorporação de cal hidratada, um limiar, a investigar nos ensaios principais em betão, deparando-se com duas possíveis opções: a decisão de optar por admitir um máximo de 10% ou 2.5%. A vantagem da primeira opção seria a investigação de uma tendência geral, enquanto a vantagem da segunda inseria-se numa ótica de otimização. Rapidamente foi preferida a primeira escolha, uma vez que seria necessário conhecer a tendência geral.

Mutatis mutandis, tendo em consideração estas premissas, admitiu-se uma amassadura padrão com a menor quantidade de água possível, para um teor de superplastificante de 2.5%, ou seja, com uma razão A/L de 0.33. Prevê-se que este padrão possa comportar a incorporação máxima de 10% de cal hidratada, ainda, com alguma trabalhabilidade.

6.5.2 Metodologia de dimensionamento

A metodologia usada para o estudo de composição do betão foi também o método das *curvas de referência de Faury*, efetuada da mesma forma que as anteriores amassaduras. Como a metodologia já foi extensivamente descrita, apenas são agora relatados os conceitos mais relevantes.

No Quadro 6.6, reúnem-se as características mais importantes, dos materiais e dos pressupostos assumidos para o dimensionamento das *Curvas de Faury*. A cal hidratada (C_{HD}) também foi considerada como agregado, mais propriamente como *areia 0/4*, não entrando por isso na contabilidade do ligante ou da razão água-ligante (A/L). Os parâmetros A e B , da *Curva de Faury* foram fixados de forma a maximizar a trabalhabilidade, respeitantes a um *slump* teórico entre 10 e 15 cm, respetivamente: o primeiro foi especificado como 35; o segundo, com o valor de 2, representando uma consistência teórica do betão, entre *mole e fluída* (Coutinho, 2006b). Por fim, na Figura 6.13, representa-se o resultado, para a composição padrão, que será designada de *I-a*.

Quadro 6.6 - Dados fundamentais para determinação da *Curva de Faury* da amassadura padrão, I-a

	$D_{m\acute{a}x}$ [1]	Massa volúmica [3]	Absorção de água [3]		Dosagem	Massa volúmica
Areia 0/4	2.0 mm	2550 kg/m ³	0.7 %	CEM	200 kg/m ³	3130 kg/m ³ [4]
Brita 4/8	12.7	2580 kg/m ³	1.2 %	CV	200 kg/m ³	2420 kg/m ³
Brita 6/12	12.7	2610 kg/m ³	0.9 %	C _{HID}	0/10/20/40	2317 kg/m ³
				SP	2.5%	
D _{máx} betão (D)	12.7	Volume vazios [2]	25.8 [L/m ³]	Parâmetros de Faury		A=35
Raio média molde (R)	12.7	A/L	0.33/0.35 -			B=2

[1] C33/C33M (ASTM, 2001); [2] ACI 613-54 (ACI Committee, 1954); [3] EN 1097-6 (IPQ, 2003b); [4] (SECIL, 2014)

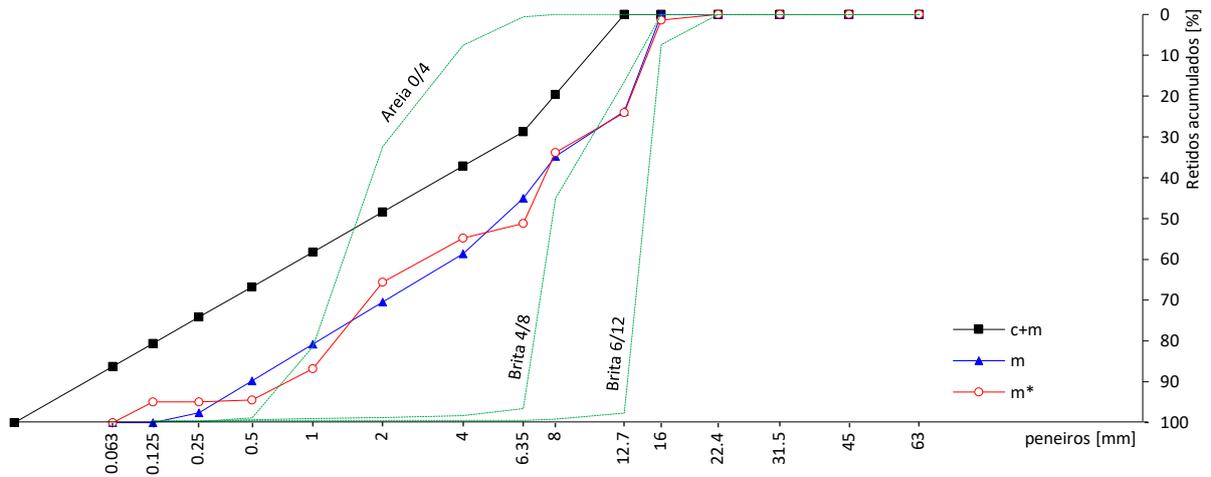


Figura 6.13 - *Curva de Faury* da composição padrão I-a.

Programa experimental em betão

7.1 Introdução

Ao nível experimental, este capítulo descreve a última etapa experimental desta tese. Previamente, investigaram-se os materiais disponíveis, selecionaram-se as adições, balizou-se o volume de cal hidratada a incorporar, bem como, a mínima razão A/L e o teor ótimo de superplastificante, o que permitiu obter a amassadura padrão. Nos próximos parágrafos, agregam-se as restantes amassaduras e desenvolve-se a bateria de ensaios mais relevantes para esta investigação.

O capítulo desenvolve-se em quatro partes. Inicia-se com a indicação dos pressupostos na génese desta campanha, com a indicação clara dos objetivos a atingir e qual a conexão com os restantes capítulos desta investigação. Segue-se a demonstração da campanha. Depois, a exposição das amassaduras estudadas, as considerações sobre a sua produção e cura. Finalmente, a descrição pormenorizada de todos os trabalhos realizados e seus fundamentos: abordam-se as análises de desempenho, sobre a microestrutura e a caracterização química. Agregam-se, também, estudos adicionais de aprofundamento aos procedimentos do ensaio de carbonatação acelerada, incluindo ainda, estudos em pastas representativas dos betões ou dos sistemas pozolânicos em estudo.

A maioria dos ensaios foram levados a cabo no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil, inserido no *Laboratório Professor Júlio Barreiros Martins* da Universidade do Minho. Os ensaios sobre porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*) foram executados no Departamento de Engenharia Civil da Universidade da Beira Interior. Finalmente, os estudos de caracterização química, *ATS*, *DRX*, *MEV* e *EED* foram executados na Unidade de Investigação & Desenvolvimento em Materiais, do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (*ESTG-IPVC*).

7.2 Pressupostos iniciais

7.2.1 Amassaduras

Uma vez definida no capítulo anterior (capítulo 6) a amassadura padrão, a referência, o desenvolvimento das restantes amassaduras foi facilitado. Também já foi investigado no mesmo capítulo, qual o limiar máximo de incorporação de cal hidratada, concluindo-se que seria de cerca de 10%. Mas, desconhece-se ainda qual a principal tendência na sua introdução. Assim, admitiram-se três níveis crescentes de cal hidratada: 2.5, 5 e 10%, procurando-se determinar quais serão os mecanismos e as consequências nas propriedades do betão, sabendo que o desígnio fundamental desta investigação é a avaliação da influência da cal hidratada na carbonatação de betões com elevado volume de cinzas volantes.

Com base nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5), associaram-se, também, outras amassaduras de controlo, tendo apenas o cimento como ligante, com diversas razões A/L .

Para produção, vibração, desmoldagem e cura, mantiveram-se os mesmos princípios metodológicos abordados no capítulo anterior, uma vez que não foi considerada qualquer necessidade de alteração.

7.2.2 Precondicionamento

A execução de um precondicionamento é importante, por quatro grandes motivos. Primeiro, para otimizar o teor de humidade nos provetes, de forma a maximizar a velocidade de carbonatação. Segundo, para padronizar a humidade nos provetes, sendo ainda mais relevante quando são utilizadas curas submersas. Terceiro, como forma de garantir a uniformidade das condições ambientais durante esse período. Por fim, o quarto motivo, porque está implícito nos procedimentos prescrito na *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), o documento normativo adotado para o ensaio de carbonatação acelerada. Assim, devido a estes fundamentos, todos os provetes submetidos à carbonatação acelerada foram alvo de precondicionamento.

Para este propósito elaborou-se um ensaio (precondicionamento) em que foram avaliados outros modelos de precondicionamento, para além do que está preconizado na *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), ou seja, modelos teoricamente mais exigentes, que possam permitir a sua comparação e a observação de eventuais diferenças ou mesmo vantagens na sua aplicação.

7.2.3 Teor de água

O processo de carbonatação é essencialmente um fenómeno de difusão, uma vez que a intensidade do ataque também está relacionada com a maior ou menor capacidade de difusão do dióxido de carbono

na água. Por outro lado, as reações de carbonatação libertam água para o ambiente. Por estes motivos, a investigação do teor de água no betão reveste-se de uma enorme importância.

Assim, pretendeu-se estudar como o teor de humidade é modificado durante o processo de carbonatação acelerada e, para alcançar este objetivo, programou-se a execução de medições pontuais ao longo dos provetes, de forma a conhecer o seu perfil de humidade com o decorrer do ataque. Note-se, entretanto, que na realidade este ensaio está intrinsecamente agregado ao condicionamento e, por esse motivo, seria também importante avaliar o teor de água dos vários modelos de condicionamento.

7.2.4 Indicador ácido-base

Nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5) já foi investigada a utilização de dois indicadores ácido-base: fenolftaleína e timolftaleína. Na campanha experimental em betões também seria relevante continuar o estudo, aproveitando um volume de variáveis muito superior.

7.2.5 Ensaio adimensionais

Os ensaios não destrutivos permitem realizar muitas leituras com uma menor quantidade de provetes. Beneficiando desta vantagem, considerou-se um grupo de ensaios que teriam como objeto provetes de dimensões 100x100x100 e 150x150x150 mm³, nomeadamente: a variação da massa, a resistividade elétrica e os ultrassons.

Esta abordagem teve o propósito de executar uma análise de sensibilidade, modificando os resultados de forma a suprimir o fator “dimensão dos provetes”. Ou seja, uma análise adimensional, eliminando o ruído que possa eventualmente subsistir, para, em última instância, encontrar alguma variável relevante que de outro modo poderia não ser perceptível.

7.2.6 Prescrição dos ensaios

Os ensaios preconizados nesta campanha propunham oito grandes categorias de informação: o estado fresco, a carbonatação acelerada, o desempenho mecânico, o desempenho de durabilidade, o estudo da microestrutura, a caracterização química em perfil, a caracterização química ao longo do tempo e as análises térmicas simultâneas, *ATS (análise termogravimétrica + análise termo-diferencial)* sobre pastas pozolânicas.

A primeira categoria: os ensaios no betão fresco. Efetuou-se a avaliação da trabalhabilidade com o ensaio de abaixamento, acrescido da determinação da massa volúmica.

Segunda categoria: o ensaio de carbonatação acelerada. Incluiu-se, naturalmente, os resultados da profundidade de carbonatação, mas, também, investigações sobre os modelos de condicionamentos, e de medição, o tipo de indicador ácido-base e do teor de água nos provetes. Previu-se a execução de leituras aos 0, 30 e 120 dias de exposição em câmara climática, podendo assim observarem-se as modificações das suas propriedades durante todo o processo de carbonatação acelerada.

Terceira categoria: o desempenho mecânico, nomeadamente a resistência à compressão. Foram executados ensaios de compressão ao longo da idade dos provetes, por forma a estudar a sua evolução e, também, a diferenciação entre provetes *normais e carbonatados* (ensaio natural ou acelerado).

Quarta categoria: o desempenho de durabilidade. Para além da avaliação da variação da massa, estudaram-se também a resistividade elétrica e os ultrassons. Como se tratavam de ensaios não destrutivos, propôs-se um conjunto de séries mais apertadas com a idade, conjugadas também com a avaliação da diferença entre provetes *normais e carbonatados* (ensaio natural ou acelerado). Além disso, previu-se a utilização de dois tipos de provetes com duas dimensões distintas, permitindo os ensaios adimensionais.

Quinta categoria: o estudo da microestrutura. Foram preconizados ensaios de absorção de água por capilaridade, de absorção de água por imersão e de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*): os dois primeiros, ao longo da idade dos provetes; o último, apenas na idade final (730 dias) sob provetes *normais e carbonatados*.

Sexta categoria: a caracterização química em perfil, ou seja, a investigação das características dos provetes em profundidade. Esta incidiu somente em provetes *carbonatados*, executando medições do potencial de hidrogénio (*pH*), de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) e análises térmicas simultâneas (*ATS*), com a pretensão de investigar quais as alterações nos seus compostos químicos.

Sétima categoria: a caracterização química ao longo da idade dos provetes, nomeadamente análises térmicas simultâneas (*ATS*), de difração de raios X (*DRX*) e de microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*). Estes ensaios foram efetuados em pastas representativas dos betões, de forma a analisar a evolução das suas propriedades no tempo.

Por fim, a oitava categoria: as análises térmicas simultâneas (*ATS*) sobre pastas pozolânicas. Foi importante executar ensaios em pastas, constituídas apenas por cinzas volantes e cal hidratada, com o

intuito de balizar e compreender mais facilmente os fenómenos energéticos, como base de partida para os demais ensaios de caracterização química.

7.3 Trabalho experimental

Pretende-se expor todos os trabalhos realizados de forma sistemática. Para todas as tarefas executadas, descreve-se de forma pormenorizada a sua execução, incluindo notas cronológicas. Quando necessário, acrescentam-se as normas adotadas, a justificação da metodologia adotada e os cálculos realizados.

7.3.1 Descrição dos trabalhos

Na figura seguinte (Figura 7.1) expõe-se o esquema de princípio da campanha experimental em betões, estando indicado: os ensaios realizados, a duração de cada procedimento, a idade, as dimensões e quantidades de provetes. Adicionalmente, assinalam-se quais os provetes que foram submetidos à câmara climática (*carbonatação acelerada*), submetidos à exposição ambiental (*carbonatação natural*) ou, permaneceram sempre em cura submersa (*normais*). Também são assinalados “entre parênteses” os provetes provenientes de outros ensaios, ou seja, não exclusivos. As categorias de informação são expostas pelas diferentes cores do caixilho: o estado fresco (verde), a carbonatação acelerada (negro), o desempenho mecânico (cinza), o desempenho de durabilidade (roxo), a microestrutura (azul) e a caracterização química em perfil (vermelho). Por sua vez, os ensaios foram reunidos em quatro grupos de interesse: *A, B, C e D*.

Imediatamente após a produção dos betões executaram-se os dois ensaios no estado de betão fresco, os únicos do *grupo A*: a determinação da massa volúmica e do abaixamento. Seguiu-se a moldagem dos provetes e, passadas 48 horas, a sua desmoldagem. Continuou-se com a cura inicial por imersão em água até aos 120 dias de idade. Após este intervalo, os provetes foram divididos em três grandes conjuntos: um permaneceu em cura até aos 730 dias; outro conjunto foi submetido aos procedimentos de carbonatação acelerada; e por fim, um último conjunto de provetes foi encaminhado para os procedimentos de carbonatação natural. Note-se que os ensaios sob carbonatação natural não serviram o propósito da medição direta da profundidade de carbonatação, mas sim para a avaliação das modificações das propriedades do betão, como se examinará posteriormente.

Durante o período de cura inicial procedeu-se à execução à primeira fase dos ensaios do *grupo C*, com o objetivo de caraterizar as propriedades dos betões até aos 120 dias de idade, nomeadamente: a variação da massa, a resistividade elétrica, os ultrassons, a resistência à compressão, ou a absorção de água por capilaridade e por imersão. Os três primeiros pertencem a um grupo bastante particular: por

um lado, são ensaios não destrutivos, executados sobre o mesmo conjunto de provetes; e por outro lado, encerram o conjunto de ensaios adimensionais (“Ad”), ou seja, executados tanto em provetes de dimensões 100x100x100 mm³, como 150x150x150 mm³. A segunda fase dos ensaios do grupo C será descrita mais adiante.

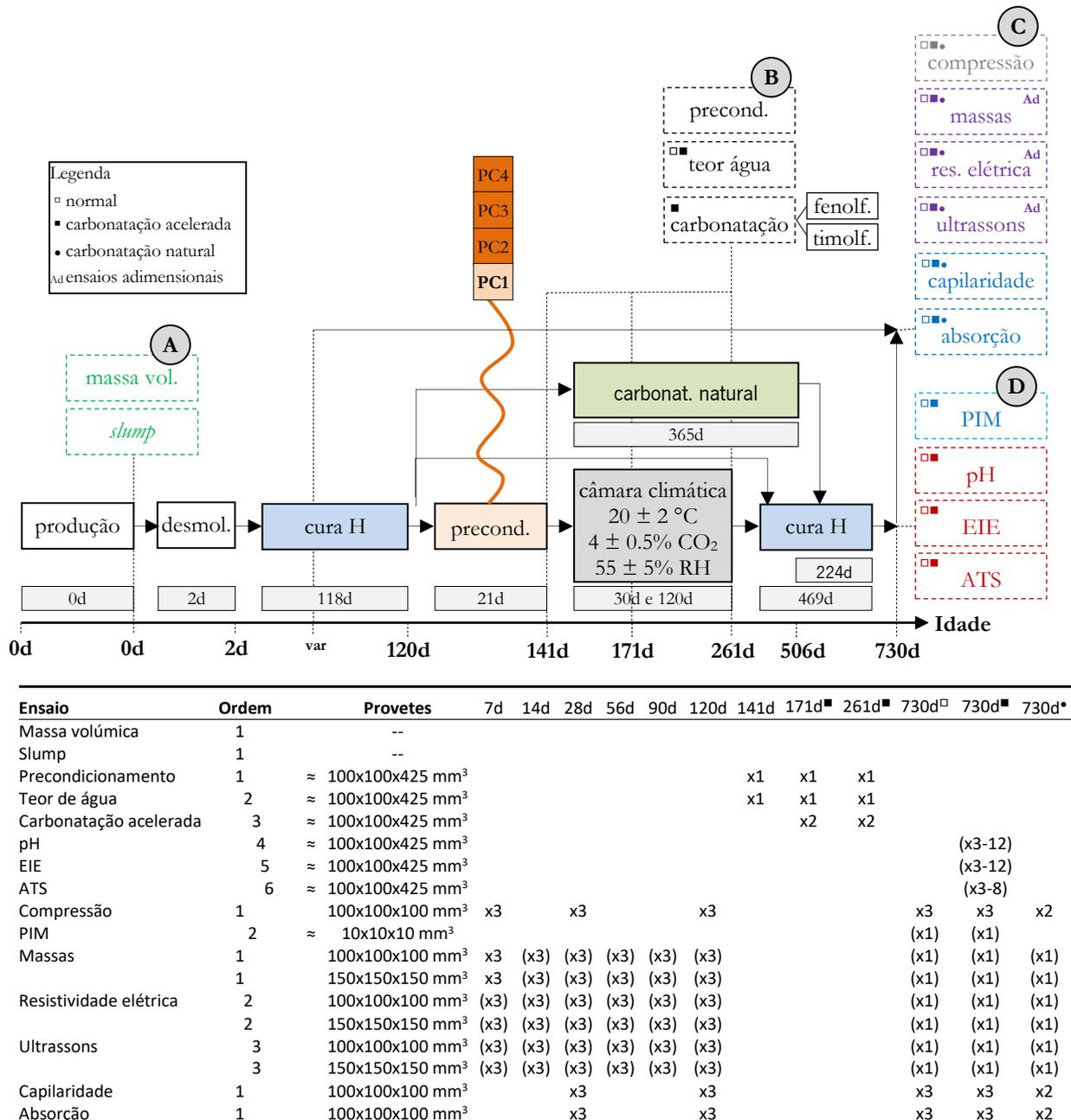


Figura 7.1 - Plano de trabalhos dos ensaios em betões

O protocolo de carbonatação acelerada foi decomposto em três partes: condicionamento, exposição e cura. Note-se, no entanto, que no caso da carbonatação natural não houve lugar a condicionamento. Descreve-se assim, muito sucintamente, o conjunto de procedimentos. O condicionamento teve a

duração de 21 dias e foi aplicado a todos os provetes sujeitos a carbonatação acelerada. Após este período prévio, os provetes dependentes da carbonatação acelerada ficaram instalados na câmara climática durante 120 dias de exposição ao dióxido de carbono, enquanto os provetes sujeitos à carbonatação natural foram expostos em ambiente exterior durante 365 dias. Seguiu-se a condução de todos os provetes a um segundo momento de cura, por imersão em água, fundamental para uniformizar o universo de provetes. Deste modo, antes dos últimos ensaios, aos 730 dias de idade, referentes ao *grupo C e grupo D*, todos os provetes *normais e carbonatados* (ensaio natural ou acelerado) continham o mesmo teor de humidade. Assim, para alcançar este objetivo foi necessário, simplesmente, garantir 224 ou 469 dias de cura para os provenientes da carbonatação natural e acelerada, respetivamente.

Durante todo este período de carbonatação executaram-se os ensaios do *grupo B*: ensaios de carbonatação acelerada, de condicionamento e do teor de água nos provetes, com registos aos 0, 30 e 120 dias de exposição na câmara climática. Ou seja, o mesmo que dizer, aos 141, 171 e 261 dias de idade. Com o ensaio de condicionamento, "*precond.*", pretendeu-se estudar o desempenho da profundidade de carbonatação para um pequeno universo de modelos de condicionamentos.

Finalmente, aos 730 dias de idade, retomaram-se novamente os ensaios do *grupo C*, acrescentando-se resultados na idade final (730 dias), tanto em provetes não expostos, como após carbonatação natural e acelerada. Também se deu início aos ensaios do *grupo D*. Note-se que a diferença entre o *grupo C* e o *grupo D* reside neste último conter unicamente resultados dos provetes na idade final, nomeadamente dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*), de potencial de hidrogénio (*pH*), de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) e das análises térmicas simultâneas (*ATS*).

Também se conduziram ensaios em pastas e, naturalmente, o seu desenho experimental entronca os mesmos pontos comuns (Figura 7.2). Assim, estes foram reunidos em dois grupos de interesse: *E e F*. O primeiro grupo trabalha o estudo das misturas pozolânicas, constituídas por cinzas volantes e cal hidratada, servindo apenas para balizar as restantes análises. Para tal, executaram-se análises térmicas simultâneas (*ATS*) aos 7 e 14 dias de idade.

O *grupo F* compreende um outro conjunto de três ensaios realizados ao longo do tempo, sobre pastas representativas dos betões, nomeadamente: as análises térmicas simultâneas (*ATS*), a difração de raios X (*DRX*) e a microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*). Nesse conjunto de ensaios em pastas foram, também, realizadas leituras em provetes *normais e carbonatados*, não havendo lugar à carbonatação natural.

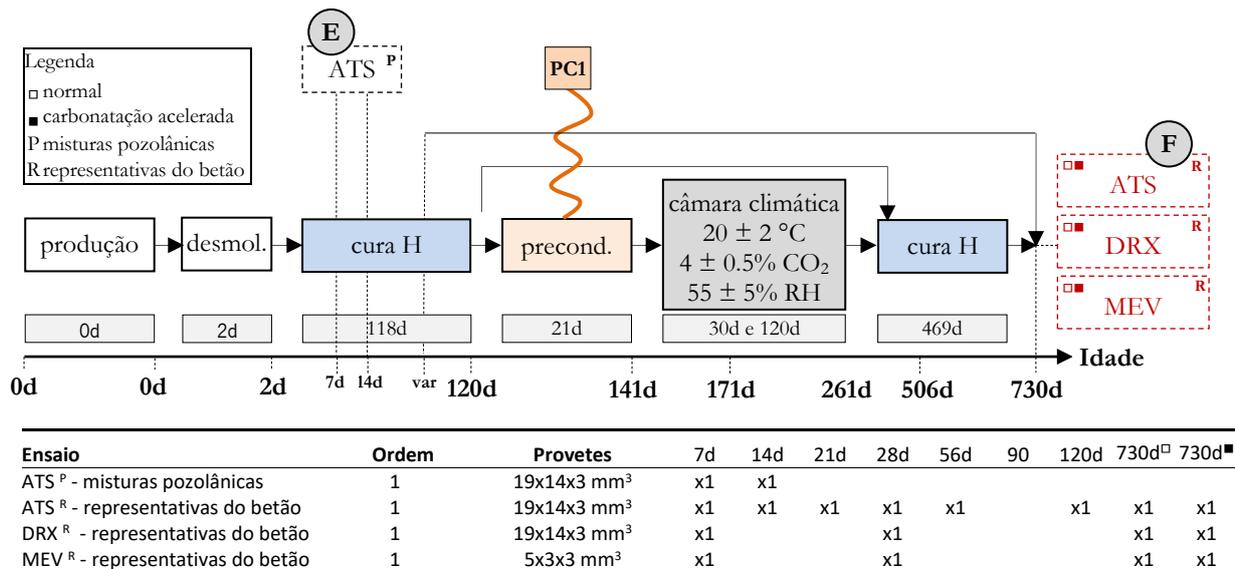


Figura 7.2 - Plano de trabalhos dos ensaios em pastas

7.3.2 Constituição das amassaduras de betão

No capítulo anterior determinou-se a amassadura padrão (Quadro 6.6) e com base na sua constituição, construíram-se as restantes amassaduras. Ou seja, alterando a composição dos ligantes, da razão A/L e do teor de superplastificante.

No Quadro 7.1 expõe-se a constituição de cada amassadura realizada e as respetivas quantidades de materiais, tendo as anotações o mesmo significado que as indicadas no estudo da amassadura padrão (Quadro 6.3) e dos ensaios exploratórios em argamassas (Quadro 5.2), pelo que não é novamente detalhado. Note-se que a quantidade de água (A_T) refere-se à água total a introduzir na amassadura e não à água efetiva (A). O teor de superplastificante é de 2.5% da massa de ligante.

As amassaduras referentes às várias proporções de ligante e cal hidratada foram divididas em seis grupos, de I a VI. A referência (*amassadura I*), com apenas cimento e cinzas volantes, sendo a *I-a*, proveniente da amassadura padrão, determinada no capítulo anterior. As *amassaduras II, III e IV*, com incorporação de cal hidratada na proporção da massa de ligante: 2.5, 5 e 10%, respetivamente, mantendo-se os mesmos pressupostos já definidos nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5). As *amassaduras V e VI* foram produzidas apenas com cimento, fazendo parte de um grupo de controlo. Note-se que a *amassadura VI* resultou numa série de provetes moldados mais curta.

Por sua vez, estes grupos foram divididos em quatro subgrupos, *a, b, c, d*, pertencentes a diferentes razões A/L . Esta diferenciação teve como objetivo detetar alguma sensibilidade importante no teor de

água. Assim, executaram-se no total doze amassaduras, mas apenas onze contribuíram para a produção de provetes, uma vez que a *amassadura IV-b* não apresentou trabalhabilidade adequada, como evidenciado mais adiante.

Quadro 7.1 - Amassaduras de betão

Desig. Descrição	A/L [-]	A [kg/m ³]	A _r [kg/m ³]	SP [kg/m ³]	X _{Az} [%]	L			M				
						L [kg/m ³]	C [kg/m ³]	CV [kg/m ³]	B6/12 [kg/m ³]	B4/8 [kg/m ³]	A0/4 [kg/m ³]	C _{hid} [kg/m ³]	
I	a 50C+50CV-0.33 (Ref)	0.33	132.0	124.1	10.0	1.19	400	200	200	362	630	819	-
	b 50C+50CV-0.35 (Ref)	0.35	140.0	142.7	10.0	0.60	400	200	200	356	620	804	-
II	a 50C+50CV+2.5CH-0.33	0.33	132.0	130.9	10.0	0.81	400	200	200	361	627	805	10
	b 50C+50CV+2.5CH-0.35	0.35	140.0	138.0	10.0	0.86	400	200	200	357	621	796	10
III	a 50C+50CV+5CH-0.33	0.33	132.0	126.9	10.0	1.03	400	200	200	362	629	797	20
	b 50C+50CV+5CH-0.35	0.35	140.0	128.5	10.0	1.39	400	200	200	359	624	790	20
IV	a 50C+50CV+10CH-0.33	0.33	132.0	123.5	10.0	1.21	400	200	200	362	630	779	40
	b 50C+50CV+10CH-0.35	0.35	140.0	131.2	10.0	1.23	400	200	200	358	623	769	40
V	a C-0.33	0.33	132.0	131.0	10.0	0.81	400	400	-	369	636	848	-
	b C-0.35	0.35	140.0	136.4	10.0	0.95	400	400	-	365	630	839	-
VI	c C-0.60	0.60	240.0	197.8	-	0.92	330	330	-	346	592	803	-
	d C-0.65	0.65	260.0	210.8	-	1.13	330	330	-	338	579	784	-

7.3.3 Constituição das amassaduras em pasta

No quadro seguinte, apresentam-se as amassaduras de pastas (Quadro 7.2).

Quadro 7.2 - Amassaduras de pastas

Desig. Descrição	A/L [-]	A [kg/m ³]	A _r [kg/m ³]	SP [kg/m ³]	SP [%L]	L			M	
						L [kg/m ³]	C [kg/m ³]	CV [kg/m ³]	C _{hid} [kg/m ³]	
I	a 50C+50CV-0.33 (Ref)	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	200	200	-
	b 50C+50CV-0.35 (Ref)	0.35	140.0	132.0	10.0	2.5%	400	200	200	-
II	a 50C+50CV+2.5CH-	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	200	200	10
	b 50C+50CV+2.5CH-	0.35	140.0	132.0	10.0	2.5%	400	200	200	10
III	a 50C+50CV+5CH-0.33	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	200	200	20
	b 50C+50CV+5CH-0.35	0.35	140.0	132.0	10.0	2.5%	400	200	200	20
IV	a 50C+50CV+10CH-0.33	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	200	200	40
	b 50C+50CV+10CH-0.35	0.35	140.0	132.0	10.0	2.5%	400	200	200	40
V	a C-0.33	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	400	-	-
	b C-0.35	0.35	140.0	132.0	10.0	2.5%	400	400	-	-
P1	a 100CV+1.25CH-0.33	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	-	400	5
P2	a 100CV+2.50CH-0.33	0.35	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	-	400	10
P3	a 100CV+5.00CH-0.33	0.33	132.0	124.0	10.0	2.5%	400	-	400	20
P4	c 100CV+5.00CH-0.60	0.60	240.0	240.0	-	-	400	-	400	20

Foram considerados dois conjuntos de pastas: as representativas dos betões e das misturas pozolânicas. As primeiras, *I a V*, foram determinadas com os mesmos pressupostos das amassaduras de betões, mantendo-se as proporções, apenas com a diferença da inexistência de agregados. No entanto, por coerência metódica, manteve-se a cal hidratada como parte integrante do agregado. As misturas pozolânicas, *P1 a P4*, caracterizam-se ainda pela ausência de cimento, mantendo-se os anteriores pressupostos.

7.3.4 Produção do betão

A produção do betão consistiu na amassadura em betoneira com os mesmos procedimentos e equipamentos dos ensaios de estudo da amassadura padrão (capítulo 6). Também foram executados ensaios para determinação do teor de humidade dos agregados, individualmente para cada amassadura. Seguiu-se o ensaio de abaixamento do betão fresco, enchimento dos moldes, vibração, desmoldagem e cura em água. Todos estes trabalhos foram alvo de avaliação e foram descritos metodicamente no capítulo anterior e por esse motivo não são novamente descritos em profundidade.

7.3.5 Produção da pasta

As necessidades de volume de amassadura das pastas foram, naturalmente, reduzidas. Assim usou-se uma misturadora de 15 litros, da marca *Wurko*, modelo *M-15A*, a mesma que foi utilizada na determinação da dosagem do superplastificante no capítulo 4 (Figura 4.31), mantendo-se os procedimentos de operação, não sendo por isso novamente detalhado.

Após a mistura, despejou-se a amassadura sobre moldes de silicone, prescindindo-se da vibração, uma vez que a fluidez era elevada. Dois dias depois seguiu-se a desmoldagem, reservando-se imediatamente os provetes em cura submersa em água, dentro de recipientes herméticos. De forma a evitar contaminações, cada mistura possuía os seus próprios recipientes de cura.

7.4 Procedimentos dos ensaios em betões

7.4.1 Trabalhabilidade

Para o estudo de trabalhabilidade considerou-se o ensaio de abaixamento, tendo como guia a *NP EN 12350-2* (IPQ, 2002c). Estes procedimentos foram em tudo idênticos aos realizados para os ensaios da amassadura padrão (capítulo 6), pelo que não são novamente descritos.

7.4.2 Massa volúmica do betão fresco

Para a avaliação da massa volúmica do betão fresco, de cada mistura, utilizou-se como base a norma *NP EN 12350-6* (IPQ, 2002d), adaptada ao presente trabalho. Para tal, aproveitou-se a moldagem de três moldes de dimensões 100x100x100 m³ para a produção de provetes de outros ensaios. Assim, os procedimentos de preparação, de enchimento e de vibração foram semelhantes aos preconizados para os demais provetes do restante trabalho experimental. Numa primeira fase, após a aplicação do óleo descofrante, registou-se o peso vazio de cada provete (m_1). Depois, seguiu-se o enchimento dos provetes com betão e a respetiva vibração, pesando-se imediatamente a massa de cada molde cheio de betão (m_2). Finalmente, determinou-se a massa volúmica para cada provete, de acordo com a seguinte expressão (eq. 7.1), sendo obtido o resultado final com a média aritmética da massa volúmica dos três provetes.

$$D = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000 \quad (\text{eq. 7.1})$$

D massa volúmica do betão fresco (kg/m³) m_1 massa do recipiente (kg)
 V volume do recipiente (m³) m_2 massa do recipiente e do provete (kg)

7.4.3 Precondicionamento

Adotaram-se quatro modelos de precondicionamento distintos (Quadro 7.3): do *PC1* ao *PC4*. Os três primeiros com duas fases: uma de secagem em câmara de precondicionamento (*Câmara PC*); seguida de uma fase de distribuição interna da humidade dos provetes, na mesma câmara ou em estufa ventilada a 40 °C. O *PC4* foi, ainda, submetido a uma fase adicional de estágio em câmara de precondicionamento, com o objetivo de garantir um período total de precondicionamento igual aos restantes, ou seja, 21 dias.

Quadro 7.3 - Detalhe dos modelos de precondicionamento

Desig. [-]	Fase 1 - Secagem		Fase 2 - Distribuição		Fase 3 – Estágio	Total
	Câmara PC [dias]	Estufa vent. 40 °C [dias]	Câmara PC [dias]	Estufa vent. 40 °C [dias]	Câmara PC [dias]	PC [dias]
PC1	7	–	14	–	N	21
PC2	7	–	14	–	S	21
PC3	7	–	–	14	S	21
PC4	–	4	–	14	S	21

No que toca aos precondicionamentos *PC2* ao *PC4*, os provetes foram fechados na fase de distribuição interna da humidade, de forma a aumentar a eficácia da uniformização da humidade dentro dos provetes. A opção por não fechar os provetes no *PC1*, teve como intuito representar da forma mais fidedigna

possível o estágio de acondicionamento constante na pré-norma *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), que é o documento normativo que serviu de base para os ensaios de carbonatação acelerada realizados.

Para a materialização destes procedimentos, após um período de 120 dias de cura, seccionaram-se os provetes de dimensões 100x100x850 mm³ em duas metades, resultando dois provetes de dimensões aproximadas de 100x100x425 mm³. Para cada uma das *misturas I a V*, obtiveram-se quatro provetes 100x100x425 mm³, correspondentes aos quatro modelos de acondicionamento diferentes. Para a *mistura VI*, obtiveram apenas dois provetes (Figura 7.3-1), uma vez que a série de provetes moldados foi mais curta.

Posteriormente, os provetes foram colocados em caixas fechadas, estanques e isoladas termicamente. Nestas, também foi instalado um *data logger* e uma solução salina saturada com cloreto de sódio (Figura 7.3-2), de forma a obter-se um ambiente fechado, em equilíbrio, com humidade relativa constante de 75% (ASTM, 1996). O *data logger* foi do mesmo modelo que o utilizado nos ensaios da amassadura padrão, como detalhado no capítulo anterior (capítulo 6).

A selagem de cada provete, quando aplicável, foi executada em cinco etapas. Primeiro, envolveu-se com película de polietileno em torno do eixo longitudinal, até que todo o provete estivesse contido em dez camadas. Depois, aplicaram-se mais dez camadas de película no sentido perpendicular ao anterior. Seguiu-se o reforço dos vértices do provete com aplicação de quatro camadas de fita adesiva de embalar (Figura 7.3-3). Após, aplicou-se ainda uma última embalagem em polietileno, com 0.5 mm de espessura, em forma de manga e, finalmente, fecharam-se as extremidades dessa manga com recurso a uma máquina de selagem de embalagens (Figura 7.3-4).



Figura 7.3 - Ensaio de acondicionamento: seccionamento das vigas (1), câmara de acondicionamento (2) e selagem dos provetes (3)(4)

Para monitorizar a perda de água durante o estágio de acondicionamento, a massa dos provetes foi registada imediatamente antes da fase de secagem (m_i) e no final dos procedimentos (m_f), determinando-se a perda de humidade, por mistura, recorrendo à seguinte expressão (eq. 7.2).

$$\Delta M = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{eq. 7.2})$$

m_i massa inicial do provete (g)

m_f massa final do provete (g)

ΔM variação da massa do provete (%)

7.4.4 Carbonatação acelerada

O ensaio de carbonatação acelerada é um dos objetos primordiais deste trabalho, sendo sustentado na pré-norma *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), com adaptações à presente investigação. Os procedimentos iniciaram-se já com o período de acondicionamento, descrito anteriormente. Após essa fase, cada modelo de acondicionamento de cada uma das misturas estava representado por um provete com dimensões aproximadas de 100x100x425 mm³. Antes de dar continuidade ao ensaio de carbonatação acelerada, alguns desses provetes foram ainda fatiados, para o ensaio de determinação do teor de humidade do betão aos 0 dias de exposição.

Para as *misturas VI*, apenas foram ensaiados os provetes referentes aos acondicionamentos *PC1* e *PC3*, admitindo-se para a primeira fase de medição aos 30 dias de exposição, apenas os ensaios das misturas com razão *A/L* de 0.35 e 0.65, medidos com a fenolftaleína. Ou seja, com a razão *A/L* mais elevada de cada amassadura.

Imediatamente após, todos os provetes foram selados com parafina, aplicada em pelo menos duas camadas, nos topos, bem como nas faces superior e inferior (Figura 7.4-1). Depois, estes foram submetidos a uma câmara climática, para exposição ao dióxido de carbono, com a seguinte configuração: 4 ± 0.5% de dióxido de carbono (*CO₂*), 55 ± 5% de humidade relativa (*HR*) e 20 ± 2 °C de temperatura (*T*). Aí permaneceram até aos 30 dias de exposição, para a primeira fase de medição da profundidade de carbonatação (Figura 7.4-2 a 4).

Para tal, retiraram-se da câmara climática apenas os provetes que iriam ser ensaiados. Estes foram fraturados a partir de um dos topos, de forma a extrair uma ou duas fatias, de dimensões aproximadas de 100x100x30 mm³: uma fatia no caso de ser utilizada apenas timolftaleína e duas fatias no caso de também ser utilizada fenolftaleína. As fraturas foram executadas pela interposição de varões de aço, com

6 mm de diâmetro, entre os pratos de uma prensa e o provete a fatiar. Imediatamente executou-se a medição da profundidade de carbonatação.

Após a realização da medição da profundidade de carbonatação aos 30 dias de exposição, os provetes foram fatiados novamente, para a execução do ensaio de humidade do betão, como se verá. Para dar continuidade ao trabalho experimental foi necessário voltar a aplicar parafina nos topos fatiados e num ou outro local que tenha ficado com a impermeabilização danificada. Só após estes preparos se voltou a instalar os provetes remanescentes na câmara climática, permanecendo até ser alcançado um período total de exposição ao dióxido de carbono de 120 dias. Depois deste intervalo, todos os provetes foram retirados, sendo medida a profundidade de carbonatação com os mesmos procedimentos realizados para os 30 dias de exposição.



Figura 7.4 - Ensaio de carbonatação acelerada: aplicação de parafina (1), interior da câmara climática (2)(3) e câmara climática (4)

Modelos de medição

Avaliaram-se três modelos de medição: *In situ*, *Pontos CAD* e *Área CAD*. O primeiro refere-se à medição executada sobre a fatia seccionada do provete, baseada nas recomendações da *CPC 18* (RILEM, 1988). Para tal, imediatamente após os cortes do provete, aplicou-se em cada fatia o indicador ácido-base, aguardando-se cerca de 10 minutos para secagem, desenhando-se depois os perfis da frente de carbonatação. Cada um destes perfis foi dividido em seis partes diferentes, fornecendo cinco pontos de leitura em cada face exposta ao dióxido de carbono. A profundidade de carbonatação foi então determinada, como a média aritmética dos dez pontos de medição, arredondada ao décimo de milímetro (Figura 7.5-1).

O segundo modelo, *Pontos CAD*, consistiu no levantamento fotográfico de cada fatia e a medição dos mesmos dez pontos, mas de forma digital. Para tal, procedeu-se a uma instalação com máquina

fotográfica apoiada sobre tripé, mantendo cerca de 90 cm entre a parte posterior da máquina e a face exposta dos diversos provetes (Figura 7.5-2 e 3). Uma vez que a secção dos provetes era irregular, foi necessário proceder ao seu nivelamento, interpondo elementos de papel entre os provetes e a mesa de suporte. Também, evitou-se logo à partida alguma distorção das imagens, ajustando cuidadosamente o enquadramento. Posteriormente, as imagens foram importadas para o *software Autocad 2010* da *Autodesk (ACAD)* e, uma vez que as dimensões dos provetes eram conhecidas, as imagens foram submetidas a ajustes, *scale, align ou stretch*, de modo a corrigir as distorções que persistiam. Finalmente, mediui-se a profundidade de carbonatação usando os mesmos pontos que na medição *In situ* (Figura 7.5-4), sendo o resultado final calculado com os mesmos critérios que o anterior modelo, com a média aritmética dos dez pontos de medição.



Figura 7.5 - Ensaio de carbonatação acelerada: medição *In situ* (1), levantamento fotográfico (2)(3) e medição em *CAD* (4)

O terceiro modelo, *Área CAD*, consistiu em utilizar as mesmas imagens ajustadas no *ACAD*, medindo-se a superfície carbonatada. Estas foram consideradas descontando as faixas laterais, com largura de 1/6 cada, como se pode observar na Figura 7.5-4. O resultado final foi calculado tendo em consideração a distância média da profundidade de carbonatação correspondente às duas áreas (eq. 7.3), com igual critério de arredondamento dos anteriores modelos.

$$d_k = \frac{A_1 + A_2}{2 \cdot \frac{400}{6}} \quad (\text{eq. 7.3})$$

d_k profundidade de carbonatação (mm) A_1 e A_2 áreas carbonatadas (mm²)

7.4.5 Carbonatação natural

O ensaio de carbonatação natural foi bem mais trivial do que o seu congénere acelerado. Imediatamente após o primeiro período de cura, os provetes foram simplesmente expostos ao ambiente natural exterior,

depositados ao longo de uma grande soleira de um vão envidraçado do laboratório, com orientação a sudoeste, os seja, não protegidos da chuva. Permaneceram nesse local durante 365 dias,

Para a avaliação das condições de carbonatação natural, registou-se durante quatro dias a concentração de dióxido de carbono, a temperatura e a humidade relativa, com um equipamento da marca *TES* modelo *1370* (Figura 7.6)

Observa-se que a concentração de dióxido de carbono é de 377 ± 36 ppm, podendo atingir registos máximos de cerca de 578 ppm, precisamente nos picos de maior temperatura e menor humidade relativa diária. Admite-se, assim, que estes resultados estão em linha com o esperado (Quadro 3.5).

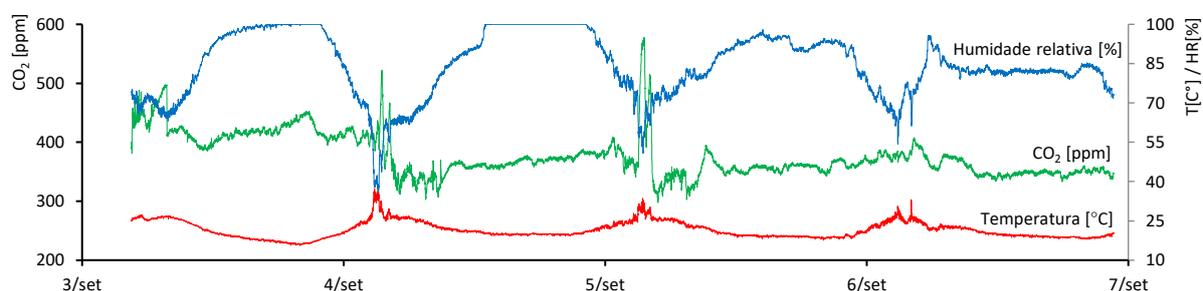


Figura 7.6 - Avaliação das condições de carbonatação natural, durante 4 dias

7.4.6 Teor de água

Os procedimentos para avaliar o teor de água do betão foram baseados no método gravimétrico. Este é um dos métodos disponíveis para medir o teor de humidade do betão (Baroghel-Bouny, 2004) ou outros materiais de construção, sendo o mais antigo, mas também o mais direto e confiável (Carvalho, 2010; Šelih, Sousa e Bremner, 1996). Pretendeu-se não só determinar o teor médio de água na secção do provete, mas também traçar o respetivo perfil transversal.

Para cada modelo de acondicionamento e por mistura, utilizou-se um provete de dimensões aproximadas de $100 \times 100 \times 425$ mm³. O ensaio foi conduzido imediatamente antes da entrada dos provetes na câmara climática, 0 dias, assim como também após os ensaios de carbonatação acelerada, aos 30 e 120 dias de exposição ao dióxido de carbono. Para as *misturas VI*, apenas foram ensaiados os provetes correspondentes aos acondicionamentos *PC1* e *PC3*. Além disso, na primeira fase, aos 0 dias, limitou-se a quantidade de ensaios a realizar, testando somente as misturas com razão *A/L* de 0.35 e 0.65, isto é, com a razão *A/L* mais elevada de cada amassadura.

Primeiro, foi necessário fatiar uma secção de betão, de dimensões aproximadas de $100 \times 100 \times 30$ mm³. A fratura realizou-se pela interposição de varões de aço com 6 mm de diâmetro, entre o prato superior

de uma prensa e a base de apoio do provete a sectionar (Figura 7.7-1). Sendo um método de corte “a frio” evitou-se, dentro do possível, o aquecimento do provete e a consequente perda de água. Depois, utilizando o mesmo processo, eliminaram-se as faixas superior e inferior da secção, permanecendo uma secção transversal com cerca de 3 cm de altura média. O próximo passo foi dividir essa secção no máximo de segmentos com a menor perda de material possível, utilizando apenas um varão de aço entre o provete e o prato superior da prensa (Figura 7.7-2).



Figura 7.7 - Ensaio de teor de água do betão: fatiamento inicial (1), divisão em partes menores (2) e resultado final (3)(4)

Cada conjunto de secções foi então catalogado (Figura 7.7-3 e 4), pesando-se individualmente cada amostra (m_h). Depois, as amostras foram sujeitas a uma estufa ventilada a 105 °C, até obtenção de massa constante, individualmente, considerada quando a diferença de duas medições espaçadas de 24 horas não fosse superior a 0.1% (Carvalho, 2010). Finalmente, conhecendo a massa final (m_s), obteve-se o teor de água de cada amostra (eq. 7.4).

$$w = \frac{m_h - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (\text{eq. 7.4})$$

w teor de água (%)
 m_h massa inicial (g) m_s massa final (g)

7.4.7 Resistência à compressão

O ensaio da resistência à compressão foi executado sobre provetes de dimensões 100x100x100 mm³. Estes permaneceram na cura inicial até aos 120 dias de idade e, durante esse período, foram realizados ensaios aos 7, 28 e 120 dias, utilizando-se três provetes por idade e por mistura. Depois, para cada mistura, separaram-se três conjuntos de provetes: um conjunto de três provetes permaneceu em cura até aos 730 dias de idade, correspondente aos *normais*; outro conjunto de três provetes foi submetido

aos procedimentos de carbonatação acelerada, referente aos *carbonatados*; por fim, um último conjunto de dois provetes foi encaminhado para procedimentos de carbonatação natural.

Os provetes da carbonatação natural foram expostos a condições ambientais naturais, durante 365 dias, enquanto os provetes da carbonatação acelerada foram sujeitos ao condicionamento do modelo *PCI* durante 21 dias, seguido da sua exposição na câmara climática durante 120 dias. Seguiu-se o segundo período de cura até aos 730 dias de idade, realizando-se novos ensaios. Note-se que os provetes só foram selados com parafina exatamente antes da entrada na câmara climática, ou seja, logo após o condicionamento.

Os procedimentos do ensaio da resistência à compressão foram executados de acordo com a norma *NP EN 12390-3* (IPQ, 2003c), sendo utilizada uma prensa da marca *ELE International*, tal como nos ensaios de estudo da composição padrão, referidos no capítulo anterior (capítulo 6). Os resultados finais de cada mistura foram gerados pela média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto de provetes ensaiados, descartando-se os resultados que tenham obtido uma resistência à rotura, individual, com uma dispersão superior a 10% da média aritmética do conjunto, o que sucedeu de forma muito pontual. Foram ensaiadas todas as misturas, com exceção da *VI-d*.

7.4.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Para a realização dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*) foi utilizado um porosímetro da marca *Micromeritics*, modelo *Autopore IV 9500*, pertencente ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade da Beira Interior. Este equipamento é constituído por duas câmaras, uma de alta e outra de baixa pressão, com capacidade de operação entre a pressão atmosférica e os 33000 psis (228 MPa), permitindo a análise de uma gama de diâmetros aproximada, entre 360 a 0.005 μm , considerando a tensão superficial e ângulo de contacto de 485 N/m e 130°, respetivamente (Micromeritics, 2005).

Numa primeira fase, prévia, foi necessário preparar provetes com o tamanho adequado aos penetrómetros disponíveis, extraindo-se amostras de fragmentos resultantes do ensaio de resistência à compressão aos 730 dias de idade. Com o intuito de obter um material o mais representativo possível, apenas foram aproveitadas frações provenientes das camadas imediatamente abaixo da superfície externa, sem agregado visível a *olho nu*. Com um martelo e um alicate, moldaram-se os melhores fragmentos, obtendo-se provetes com cerca de 10x10x10 mm³ e massa entre os 0.9 a 3.2 g (Figura 7.8-1). Seguiu-se a secagem em estufa ventilada a 105 °C, durante 24 horas (Figura 7.8-2), com o

objetivo de reduzir a sua humidade interior, de modo a permitir o vácuo adequado ao ensaio. Após essa etapa, os provetes foram colocados num exsiccador, até alcançarem a temperatura ambiental.

Imediatamente depois desta preparação inicial, para cada mistura, colocou-se um provete dentro de um penetrómetro para sólidos, modelo *3 Bulb-0.412 Stem* (Figura 7.8-3). Pesou-se o conjunto - penetrómetro com o provete - seguindo-se a sua colocação dentro da câmara de baixa pressão do equipamento (Figura 7.8-4), dando início à primeira fase do ensaio: primeiro, criou-se vácuo no penetrómetro, seguindo-se o seu enchimento com mercúrio; após, aumentou-se a pressão, submetendo o provete à *intrusão* de mercúrio com pressões crescentes, até aos 30 psi (0.21 MPa).

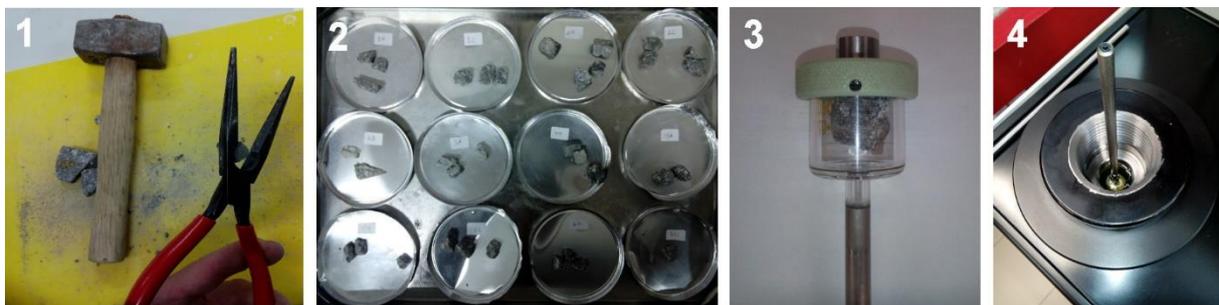


Figura 7.8 - Ensaio de *PIM*: moldagem dos provetes (1), amostras na estufa ventilada (2), provete no penetrómetro (3) e detalhe do penetrómetro montado na câmara de baixa pressão do equipamento (4)

Depois, voltou a pesar-se a massa do conjunto - penetrómetro com provete e mercúrio - seguindo-se a segunda fase do ensaio: o penetrómetro foi colocado na câmara de alta pressão, reiniciando-se os procedimentos, mas desta vez com pressões crescentes desde os 30 psi (0.21 MPa) até aos 33000 psi (228 MPa); por fim, realizou-se a fase de *extrusão*, baixando gradualmente a pressão até à pressão atmosférica. Ensaïaram-se no total doze provetes, representando cada mistura com razão *A/L* de 0.33 ou 0.65: *I-b* a *V-b* e a *V-d*: metade referente aos *normais* e a outra metade aos *carbonatados*.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é baseado na lei de capilaridade de penetração de um líquido nos poros, a pressões crescentes. Na presença de um líquido não-molhante, como no caso do mercúrio e poros teoricamente cilíndricos, esta lei pode ser expressa pela *equação de Washburn* (eq. 7.5). Os líquidos não molhantes não penetram nos poros *per si*, sendo necessária a aplicação de uma pressão exterior. Conhecendo o volume de mercúrio penetrado na amostra e sabendo que este é função da pressão aplicada, pode-se caracterizar o sistema poroso (Correia, 2013; Reimbrecht, Bazzo e Fredel, 1999). Este modelo não é a melhor representação dos poros, nomeadamente por que estes

raramente apresentam forma cilíndrica mas sim formas muito complexas, mas é um modelo geralmente aceite por ser prático (Micromeritics, 2005).

$$D = -\left(\frac{1}{P}\right) \cdot 4 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi \quad (\text{eq. 7.5})$$

D diâmetro do poro (m) γ tensão superficial do mercúrio (N/m)
 P pressão aplicada (Pa) φ ângulo de contacto entre o mercúrio e a amostra (°)

Com os resultados do ensaio obtiveram-se os volumes de intrusão e extrusão acumulados, em função do diâmetro dos poros. Determinam-se ainda outras características dos materiais, tais como, o volume total de intrusão, o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$, o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\leq 0.05 \mu\text{m}$, o diâmetro médio dos poros, o diâmetro crítico, a porosidade, a densidade aparente ou a densidade real. Os quatro primeiros parâmetros foram obtidos, quase diretamente, nos registos adquiridos do ensaio. A porosidade ou porosidade aberta foi calculada tendo em consideração que esta corresponde ao volume total de mercúrio necessário para preencher os poros, dividido pela massa da amostra. A densidade aparente, *bulk density*, determinou-se considerando o rácio da massa da matéria sólida sobre o volume do provete, incluindo o volume de poros de diâmetro inferior a $0.005 \mu\text{m}$, uma vez que estão fora da gama do equipamento. A densidade real, *skeletal density*, foi obtida de modo semelhante à densidade aparente, mas, atendendo a que o volume do provete incluiu os poros fechados, ou por outras palavras, considerando que à pressão máxima o mercúrio entra em todos os poros do provete. Por fim, o diâmetro crítico foi determinado no ponto de mudança brusca das curvas de intrusão acumulada (Rodrigues e Guimarães, 2008; Webb, 2001; Mata, 1998).

7.4.9 Variação da massa

O ensaio de variação da massa foi abordado dentro de uma trilogia de análises não destrutivas, admitindo-se a partilha dos mesmos provetes com outros ensaios, nomeadamente o de resistividade elétrica e de ultrassons. Para estudo dos dados fundamentais utilizou-se um conjunto de três provetes por mistura, de dimensões $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$. Para uma outra análise secundária, adimensional, incluiu-se outro conjunto de três provetes por mistura, mas de dimensões $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$, procurando-se assim avaliar a diferença na cinética da carbonatação em função da área exposta. Cada conjunto dimensional foi submetido às mesmas condições dos ensaios e os resultados foram extraídos e calculados considerando as dimensões dos provetes, separadamente. Por este motivo, descreve-se no seguimento os procedimentos para os provetes de menores dimensões, que são em tudo idênticos aos provetes de maiores dimensões. Foram ensaiadas todas as misturas, com exceção da *V-b*.

Todos estes provetes permaneceram na cura inicial até aos 120 dias de idade e, durante essa etapa, foram realizados ensaios aos 7, 14, 28, 56, 90 e 120 dias, utilizando-se três provetes por idade e por mistura. Depois, este conjunto de três provetes foi dividido em três: um provete permaneceu em cura até aos 730 dias de idade, correspondente aos *normais*; outro provete foi submetido aos procedimentos de carbonatação acelerada, referente aos *carbonatados*; por fim, um último provete foi encaminhado para o processo de carbonatação natural.

O provete da carbonatação natural foi exposto a condições ambientais naturais durante 365 dias, enquanto o provete da carbonatação acelerada foi sujeito ao condicionamento do modelo *PCI* durante 21 dias, seguido da sua exposição na câmara climática durante 120 dias. Seguiu-se o segundo período de cura até aos 730 dias de idade, para novos ensaios. É importante referir que estes provetes não foram selados com parafina antes da entrada na câmara climática.

Para a execução de cada ensaio nas idades indicadas, removeram-se os provetes da cura e foram colocados em ambiente de laboratório durante 5 minutos ($T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $HR \approx 55\%$). Imediatamente, com um pano húmido, retirou-se qualquer humidade superficial ou impurezas que, eventualmente, estivessem agregadas aos provetes. Seguiu-se a pesagem individual dos provetes, anotando a sua massa (m_{id}). No fim de realizada toda a campanha experimental, a variação da massa foi então determinada individualmente em cada provete, considerando como referência os 7 dias de idade (eq. 7.6), sendo o resultado final considerado como a média aritmética dos três provetes, até aos 120 dias de idade. Foram ensaiadas todas as misturas, com exceção da *mistura VI-d*.

$$\Delta M_{id} = \frac{m_{id} - m_{7d}}{m_{7d}} \cdot 100 \quad (\text{eq. 7.6})$$

ΔM_{id} variação da massa aos i dias (%)
 m_{id} massa do provete aos i dias (g) m_{7d} massa do provete aos 7 dias (g)

O cálculo da variação da massa aos 730 dias de idade foi precedido da homogeneização dos resultados de cada provete. Este procedimento, fundamental, deveu-se ao facto de ser avaliado apenas um provete aos 730 dias, bem diferente das restantes idades de ensaio, onde foi avaliada uma média de três provetes. Com a seguinte expressão (eq. 7.7), foi possível compatibilizar as medições dos 120 e 730 dias.

$$\Delta M_{730d} = \frac{\Delta M_{n,730d} - \Delta M_{120d}}{\Delta M_{n,120d}} \quad (\text{eq. 7.7})$$

ΔM_{730d} variação da massa aos 730 dias (%) ΔM_{120d} variação da massa aos 120 dias (%)
 $\Delta M_{n,730d}$ variação da massa do provete n aos 730 dias (%) $\Delta M_{n,120d}$ variação da massa do provete n aos 120 dias (%)

Finalmente, a execução da análise secundária, adimensional, de sensibilidade das dimensões dos provetes, foi determinada pelo simples rácio entre os resultados dos provetes com 100 mm de aresta sobre os referentes aos provetes com 150 mm de aresta (eq. 7.9).

$$\Delta M_{id,100/150} = \frac{\Delta M_{id,A100}}{\Delta M_{id,A150}} \quad (\text{eq. 7.8})$$

$\Delta M_{id,A100}$ variação massa dos provetes com 100 mm de aresta aos i dias (%) $\Delta M_{id,100/150}$ rácio adimensional aos i dias (%/%)
 $\Delta M_{id,A150}$ variação massa dos provetes com 150 mm de aresta aos i dias (%)

7.4.10 Resistividade elétrica

O ensaio de resistividade elétrica foi realizado imediatamente após o ensaio de variação da massa, utilizando os mesmos provetes: por mistura usaram-se três provetes de dimensões 100x100x100 mm³ e três provetes de dimensões 150x150x150 mm³. Os menores, para a extração dos dados fundamentais e, os maiores, para a avaliação da diferença na cinética da carbonatação em função da área exposta. De forma a tentar manter a humidade dos provetes constante para todos os ensaios e misturas, o protocolo foi muito preciso: imediatamente após o ensaio da variação da massa de uma única mistura, procedeu-se ao ensaio de resistividade elétrica. Assim, as leituras também incidiram aos 7, 14, 28, 56, 90, 120 e, também, aos 730 dias considerando para cada dimensão um provete referente aos *normais*, um provete referente aos *carbonatados* e mais um provete exposto à carbonatação natural.

A metodologia para o ensaio de resistividade elétrica foi elaborada por adaptação de um procedimento de ensaio interno, da Universidade do Minho (UM, 2005), utilizando-se o mesmo equipamento e os mesmos procedimentos que os usados nos ensaios de estudo da amassadura padrão (capítulo 6). Por este motivo não se repete a sua descrição. Com estes protocolos obtiveram-se oito leituras por provete e o resultado final de cada amassadura, até aos 120 dias de idade, resultou na média aritmética de cada conjunto de três provetes. Para o cálculo da resistividade elétrica aos 730 dias foi necessário homogeneizar o resultado de cada provete com a média obtida aos 120 dias, usando a seguinte expressão (eq. 7.9). Foram ensaiadas todas as misturas, com exceção da *V-d*.

$$RE_{730d} = \frac{RE_{n,730d} - RE_{120d}}{RE_{n,120d}} \quad (\text{eq. 7.9})$$

RE_{730d} res. elétrica aos 730 dias ($\Omega.m$) RE_{120d} res. elétrica aos 120 dias ($\Omega.m$)
 $RE_{n,730d}$ res. elétrica do provete n aos 730 dias ($\Omega.m$) $RE_{n,120d}$ res. elétrica do provete n aos 120 dias ($\Omega.m$)

Para a análise secundária, adimensional, de sensibilidade das dimensões dos provetes, procedeu-se simplesmente à determinação do rácio dos resultados dos provetes com 100 mm de aresta sobre os referentes aos provetes com 150 mm de aresta (eq. 7.10).

$$RE_{id,100/150} = \frac{RE_{id,A100}}{RE_{id,A150}} \quad (\text{eq. 7.10})$$

$RE_{id,A100}$ res. elétrica dos provetes com 100 mm de aresta aos i dias ($\Omega.m$)
 $RE_{id,A150}$ res. elétrica dos provetes com 150 mm de aresta aos i dias ($\Omega.m$) $RE_{id,100/150}$ rácio adimensional aos i dias ($\Omega.m/\Omega.m$)

7.4.11 Ultrassons

O ensaio de ultrassons foi o último da trilogia das análises não destrutivas, sendo realizado imediatamente após o ensaio de resistividade elétrica e onde se usaram os mesmos provetes. Por mistura, três provetes de dimensões 100x100x100 mm³ e três provetes de dimensões 150x150x150 mm³: os menores para a extração dos dados fundamentais; e os maiores para a avaliação da diferença na cinética da carbonatação, em função da área exposta. Desta forma, as leituras também recaíram aos 7, 14, 28, 56, 90, 120 dias. E também aos 730 dias, considerando para cada dimensão um provete referente aos *normais*, um provete referente aos *carbonatados*, e mais um provete exposto à carbonatação natural.

A metodologia para o ensaio de ultrassons teve por base a norma *NP EN 12504-4* (IPQ, 2007b), com a utilização de um equipamento da marca *Proceq*, modelo *Pundit Lab*, sendo constituído por um gerador de impulsos elétricos, um par de transdutores, um amplificador e um dispositivo eletrónico de medição de tempo. Este permite medir a duração entre a frente de impulso gerado pelo transdutor transmissor e a sua chegada ao transdutor recetor. O dispositivo utilizado durante os ensaios para avaliar o tempo foi um contador com um visor digital de leitura direta.

Primeiro, configurou-se o equipamento: tensão de excitação e o ganho do recetor em modo “*auto*”; transmissão de modo “*contínua*”. Depois, executou-se a calibração dos transdutores, utilizando um bloco de calibração (Figura 7.9-1). Seguiu-se a instalação do provete a ensaiar sobre uma base de poliestireno extrudido (*XPS*), com o topo da betonagem orientado para cima. De seguida, aplicou-se eletrogel nos transdutores, garantindo um contacto íntimo entre estes e a superfície do betão. Imediatamente, posicionaram-se os transdutores, de forma direta, permitindo a realização de três leituras do tempo de ultrassons (Figura 7.9-3). Por fim, aplicou-se novamente eletrogel nos transdutores, posicionando-se nas outras duas faces ortogonais, realizando-se mais três leituras.



Figura 7.9 - Ensaio de ultrassons: calibração (1) e pormenor da realização de um ensaio (2)(3)

O resultado final de cada amassadura, até aos 120 dias de idade, resultou na média aritmética de cada conjunto de três provetes. Para o cálculo do tempo de ultrassons aos 730 dias, foi necessário homogeneizar o resultado de cada provete com a média obtida aos 120 dias, usando a seguinte expressão (eq. 7.11). Também, neste caso, foram ensaiadas todas as misturas com exceção da *VI-d*.

$$US_{730d} = \frac{US, n_{730d} - US_{120d}}{US, n_{120d}} \quad (\text{eq. 7.11})$$

US_{730d} tempo dos ultrassons aos 730 dias (μs) US_{120d} tempo dos ultrassons aos 120 dias (μs)
 US, n_{730d} tempo dos ultrassons do provete n aos 730 dias (μs) US, n_{120d} tempo dos ultrassons do provete n aos 120 dias (μs)

A análise secundária, adimensional, de sensibilidade das dimensões dos provetes, foi executada de uma forma ligeiramente diferente dos anteriores ensaios. Primeiro, converteu-se o tempo de ultrassons (μs) em velocidade (ms^{-1}) (eq. 7.12) e, só depois, foi determinado o rácio entre os resultados da velocidade de ultrassons dos provetes com 100 mm de aresta sobre os referentes aos provetes com 150 mm (eq. 7.13), adquirindo-se assim uma correspondência direta à prova das dimensões dos provetes.

$$V_{US} = \frac{L_{prov}}{US} \cdot 1000 \quad (\text{eq. 7.12})$$

$$US_{id,100/150} = \frac{US_{id,A100}}{US_{id,A150}} \quad (\text{eq. 7.13})$$

V_{US} velocidade dos ultrassons (ms^{-1}) US tempo dos ultrassons (μs)
 L_{prov} dimensão da aresta do provete (mm) $US_{id,A100}$ vel. ultrassons dos provetes com 100 mm de aresta, aos i dias (ms^{-1})
 $US_{id,100/150}$ rácio adimensional ($\text{ms}^{-1} / \text{ms}^{-1}$) $US_{id,A150}$ vel. ultrassons dos provetes com 150 mm de aresta, aos i dias (ms^{-1})

7.4.12 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi conduzido segundo a norma *EN 13057* (CEN, 2002), adaptada de forma a incorporar os provetes *carbonatados*. Para cada amassadura, catorze provetes de dimensões $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ permaneceram durante um período de cura inicial até aos 120 dias de idade e, durante esta etapa, foram executados ensaios aos 28 e 120 dias, utilizando-se três provetes por

cada idade. Após essa etapa, os provetes não ensaiados foram divididos em três grupos: três permaneceram em cura até aos 730 dias de idade, correspondentes aos *normais*; outros três provetes foram submetidos aos procedimentos de carbonatação acelerada, referentes aos *carbonatados*; por fim, dois provetes foram encaminhados para procedimentos de carbonatação natural.

Os provetes da carbonatação natural foram expostos a condições ambientais naturais durante 365 dias. Simultaneamente, iniciou-se o protocolo de carbonatação acelerada com o condicionamento do modelo *PCI*, durante 21 dias em câmara de condicionamento. Continuou-se com a colocação dos provetes na câmara climática, durante 120 dias de exposição ao dióxido de carbono, seguindo-se o segundo período de cura, até aos 730 dias de idade, para novos ensaios. Também neste caso, os provetes da carbonatação acelerada foram selados em todas as faces exceto numa, a única que ficaria em contacto com o CO_2 , mantendo-se, assim, a coerência com os ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5).

Os procedimentos do ensaio também apresentam semelhanças aos realizados nos ensaios exploratórios em argamassas, repetindo-se sucintamente, incluindo as expressões de cálculo, por conveniência de uma melhor descrição. Estes iniciaram-se com a secagem dos provetes em estufa ventilada a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, até à obtenção de massa constante. Entretanto, preparou-se um recipiente de ensaio, com água, com tapete perfurado no fundo, de forma que os provetes ficassem expostos a cerca de 2 ± 1 mm de água permanente. O recipiente usado estava dotado de tampa hermética, para evitar a evaporação de água ao longo do ensaio.

Seguiu-se a medição das massas iniciais de cada provete e a sua colocação no recipiente de ensaio, iniciando-se a contagem do tempo de absorção. Para a concretização das leituras periódicas, os provetes foram retirados da água, sacudidos e colocados sobre uma superfície de vidro limpa, durante 30 seg. Logo após as suas massas foram medidas, sendo os provetes recolocados em contacto com a água, prosseguindo-se com a absorção. Realizaram-se leituras aos 5, 10, 20, 30, 60 min, 2, 3, 4, 5, 6 horas, 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 9 dias.

Com as leituras obtidas, construíram-se os gráficos da absorção capilar, i , em função da raiz quadrada do tempo, \sqrt{h} . O que permitiu obter para cada provete o coeficiente de absorção, S , e de resistência, R (CEN, 2002), considerando as seguintes expressões (eq. 7.14 à 7.16). Os resultados finais de cada amassadura, S_m e R_m , decorreram da média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto de provetes ensaiados. Foram ensaiadas todas as misturas, com exceção da *V/d*.

$$i = \frac{\Delta m}{A_c} \quad S = \frac{i}{\sqrt{h}} \quad R = \frac{t_c}{X^2} \quad (\text{eq. 7.14}) \quad (\text{eq. 7.15}) \quad (\text{eq. 7.16})$$

i	absorção capilar (kg/m ²)	S	coeficiente de absorção (kg/(m ² .h ^{0.5}))	t_c	tempo para a saturação (h)
Δm	incremento de massa (kg)	h	tempo de imersão (h)	X	espessura do provete (min)
A_c	área secção transversal do provete (m ²)	R	coeficiente de resistência (h/m ²)		

7.4.13 Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão empregou a especificação *E 394* (LNEC, 1993b), com adaptações, de forma a incorporar o ensaio de provetes *carbonatados*. Todos os protocolos, desde a primeira fase de cura até ao início dos ensaios de absorção de água por imersão, bem como as idades dos ensaios, foram executados exatamente da mesma forma do ensaio de absorção de água por capilaridade, anteriormente descrito. Apenas com a exceção de que os provetes não foram selados com parafina antes da entrada na câmara climática.

Os procedimentos do ensaio foram também semelhantes aos realizados nos ensaios exploratórios em argamassas, descritos no capítulo 5, sendo aqui sumariamente relatados e revisitada a respetiva expressão de cálculo, apenas para uma conveniente boa descrição. Primeiro, determinou-se a massa constante dos provetes saturados (m_1), seguindo-se a pesagem dos provetes dentro água, determinando a massa hidrostática (m_2). Por último, os provetes deram entrada numa estufa ventilada a 105 ± 5 °C, até a obtenção da massa constante, referente aos provetes secos (m_3). Com a posse destes elementos foi possível determinar a absorção de água por imersão, A_i , para cada provete, munido da seguinte expressão (eq. 7.17), sendo o resultado final, por mistura, determinado pela média aritmética dos resultados parciais de cada conjunto provetes ensaiados. Foram ensaiadas todas as misturas, com exceção da *VI-c* e *VI-d*.

$$A_i = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \cdot 100 \quad (\text{eq. 7.17})$$

A_i	absorção de água por imersão (%)	m_2	massa hidrostática do provete saturado (g)
m_1	massa do provete saturado no ar (g)	m_3	massa do provete seco (g)

7.4.14 Potencial de hidrogénio e espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios dos perfis do potencial de hidrogénio (pH) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) têm alguns procedimentos comuns, nomeadamente no que concerne à recolha e tratamento das amostras. Por esse motivo são descritos conjuntamente. O caminho crítico destes ensaios foi

precisamente a recolha das amostras, uma vez que subsistia uma grande probabilidade da sua contaminação, pelo que os procedimentos foram executados com especial cuidado.

Aos 730 dias de idade, para cada mistura, realizaram-se três furos de recolha de amostras com auxílio de um berbequim com percussão, sobre um tabuleiro de recolha (Figura 7.10-1). A profundidade máxima dos furos foi progredindo desde os 2.5 aos 30 mm, sempre com espaçamento de 2.5 mm, resultando em doze amostras por mistura. Assim, para cada espaçamento, a furação foi sendo executada muito lentamente, medindo-se constantemente a profundidade com um paquímetro digital, garantindo que não era ultrapassada (Figura 7.10-2). Quando se alcançava a profundidade pretendida, procedeu-se à limpeza interna dos furos com um borrifador de ar manual (Figura 7.10-3). Seguiu-se a recolha das amostras do tabuleiro, provenientes dos três furos (Figura 7.10-4) e o seu armazenamento provisório em recipientes individuais, herméticos, por profundidade (Figura 7.10-5). Após, procedeu-se à limpeza dos utensílios, reiniciando-se os procedimentos para a próxima profundidade alvo. Ensaaiaram-se no total doze provetes, representando cada mistura com razão A/L de 0.33: *I-b* a *V-b*; ou com razão A/L de 0.65: *VI-d*, correspondendo metade a provetes *normais* e outra metade a provetes *carbonatados*.



Figura 7.10 - Ensaio de pH e *E/E*: perfuração com broca (1), medição da profundidade do furo (2), recolha da amostra (3), limpeza do furo (4) e armazenamento da amostra (5)

O tratamento das amostras foi baseado na metodologia de digestão de pó, proposta por McPolin *et al.* (2007), que por sua vez, note-se, tinha sido adaptada do trabalho de Malviya e Chaudhary (2006). Assim, imediatamente após a recolha das amostras de cada provete, procedeu-se à sua diluição em água destilada na proporção de 1:20. Estas soluções, representativas das várias profundidades, ficaram dentro de recipientes de armazenamento herméticos durante 24 horas, garantindo-se que as misturas entrassem em equilíbrio e, também, prevenindo-se a sua evaporação. Após este intervalo, procedeu-se à filtragem das soluções, eliminando os sólidos (Figura 7.11-1). Por fim, mediu-se o pH das soluções resultantes com recurso a um equipamento da marca *Crison*, modelo *micropH 2000* (Figura 7.11-2), obtendo-se, desta forma, o perfil de pH em função da profundidade, para cada provete.

Uma vez que, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) teriam de ser realizados no Instituto Politécnico de Viana do Castelo (*ESTG- IPVC*), as soluções das amostras do ensaio de pH foram novamente armazenadas, também em recipientes herméticos, garantindo um transporte adequado. Após a chegada ao laboratório preparou-se o *setup* do ensaio, que consistia num circuito controlado por uma ponte de impedância da marca *Hewlett Packard*, modelo *4284*, preparado para trabalhar numa gama de frequências entre 20 Hz a 1 MHz (Figura 7.11-3) e que estava conectada a dois elétrodos de cobre, colocados em duas faces opostas de um porta-amostras devidamente preparado para receber a solução (Figura 7.11-4). O sistema funcionava com o *software MultiSweep*, para aquisição de dados de espectroscopia de impedâncias, compatível com as placas de aquisição *GPiB* da *Agilent*, da autoria de Abrantes (2019). Sobre cada solução, fez-se variar a frequência (entre 1000 Hz a 1 MHz) mantendo-se a tensão de 0.05 V e a temperatura nos 21 °C.

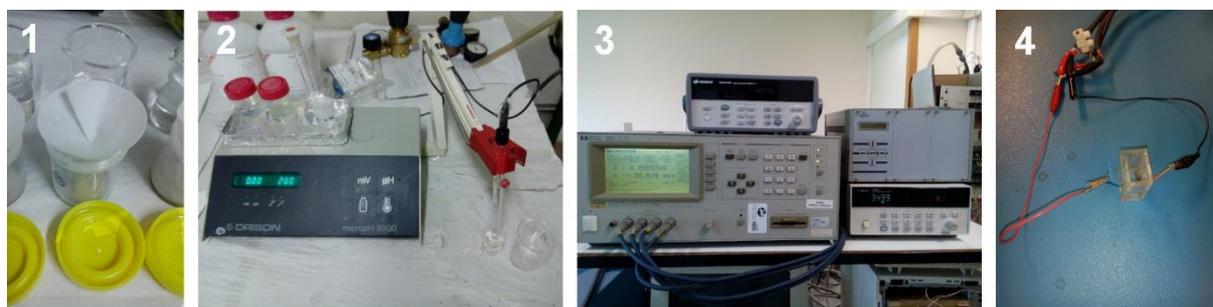


Figura 7.11 - Ensaios de pH e *EIE*: filtragem (1), medição do pH (2), ponte de impedâncias do *EIE* (3) e porta-amostras para as soluções a analisar por *EIE* (4)

A técnica de *EIE* pressupõe que uma determinada interface pode ser investigada como uma combinação de elementos de uma simples resistência elétrica, ou seja: resistência, capacitância e indutância. Desta forma, o comportamento de uma amostra, por exemplo, pode ser representado por um circuito elétrico. Aplicando um sinal elétrico alternado de pequena amplitude num determinado material, compara-se a perturbação inicial com a resposta da solução, podendo ser observada pela mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem, bem como das suas amplitudes. Sendo realizada, neste caso, no domínio das frequências (Ribeiro e Abrantes, 2016).

Esta perturbação inicial de potencial, ΔE , do tipo senoidal, é imposta no estado estacionário do sistema. A resposta da solução é uma corrente, ΔI , também senoidal, mas com uma diferença de fase, Φ , em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância, Z , mede a relação entre ΔE e ΔI (Langford e Broomfield, 1987).

Uma das formas clássicas de interpretação de resultados é o diagrama de Nyquist. Para tal, é necessário considerar a impedância, Z , decomposta na sua parte real - ou termo resistivo, Z' - e na parte imaginária - ou termo capacitivo e indutivo, Z'' - admitindo que $Z=Z'+jZ''$ (Ribeiro e Abrantes, 2016). Para tal, a análise de resultados foi executada com recurso ao *software ISA (Impedance Spectroscopy Analysis)*, versão 1.2, da autoria de Abrantes e Frade (2019).

7.4.15 Análises térmicas simultâneas dos betões

As análises térmicas simultâneas dos betões, *ATS (análise termogravimétrica + análise termo-diferencial)* também foram realizadas em profundidade, aos 730 dias de idade. Tal como nos ensaios de pH e de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*), foram executadas perfurações nos provetes para obtenção de amostras. A metodologia é exatamente a mesma, com a diferença do seu armazenamento. Assim, após a colocação de cada amostra no recipiente hermético foi introduzido azoto (N) no recipiente, fechando-se imediatamente a tampa, garantindo-se que as amostras ficassem sob uma atmosfera inerte. Além disso, para aumentar a garantia de permanência do azoto, os recipientes foram selados exteriormente com parafina líquida, seguindo-se a aplicação de uma camada exterior de silicone. Após a recolha e a selagem das amostras, estas foram transportadas para o Instituto Politécnico de Viana do Castelo (*ESTG-IPVC*), para poderem serem ensaiadas.

Imediatamente antes de cada ensaio, cada amostra com cerca de 440 mg de matéria, foi ainda moída com um almofariz, para reduzir e uniformizar o tamanho das partículas. Depois, submetida à mesma termobalança e com os mesmos procedimentos que os utilizados no ensaio dos materiais, no capítulo 4 (4.4.1). Ensaíram-se no total seis amostras, referentes a três misturas (*I-b*, *II-b* e *V-b*), cada uma representativa de uma composição distinta: binária, ternária e simples, respetivamente. Metade das amostras referente a provetes *normais* e outra metade a provetes *carbonatados*.

7.5 Procedimentos dos ensaios em pastas

7.5.1 Difração de raios X em pastas

Os ensaios executados sobre pastas pretenderam estudar a evolução na idade dos betões, considerando, claro está, que algumas das suas características podem ser representadas pelas pastas. Foram executadas análises térmicas simultâneas (*ATS*), difração de raios X (*DRX*), microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) e espectroscopia de energia dispersiva (*EED*). Para todos estes ensaios usaram-se os mesmos provetes base para extração de amostras, uma vez que as quantidades de matéria a ensaiar

eram muito reduzidas. Além disso, estes ensaios tinham uma componente comum, relativamente à preparação das amostras, como se verá seguidamente.

Os provetes das pastas, de dimensões de $25 \times 25 \times 20 \text{ mm}^3$, foram curados em água em caixas individuais, por mistura, até aos 120 dias de idade. Durante esse período foram executados ensaios aos 28 e 120 dias, utilizando-se uma amostra extraída de um provete, por idade e por mistura. Depois, para cada mistura, separaram-se dois conjuntos de provetes até aos 730 dias de idade, para novos ensaios: um conjunto de seis provetes permaneceu em cura, correspondente aos *normais*; outro conjunto de seis provetes foi submetido aos procedimentos de carbonatação acelerada, referente aos *carbonatados*. A opção de serem considerados conjuntos de seis provetes deveu-se, apenas, ao incremento de segurança face a imprevistos. O protocolo de carbonatação acelerada foi exatamente o mesmo usado para os betões, incluindo o acondicionamento e o segundo período de cura.

Para cada ensaio foi necessário extrair uma amostra de um provete, como se descreve seguidamente. Primeiro, cortou-se uma primeira secção do provete, com cerca de $25 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$, descartando-a (Figura 7.12-1) Imediatamente cortou-se uma outra secção contígua à anterior, de iguais dimensões. A esta, subtraíram-se todas as quatro arestas exteriores, restando uma amostra com cerca de $19 \times 14 \times 3 \text{ mm}^3$ (Figura 7.12-2). Todos os cortes foram executados com uma serra de mesa, com água.

A amostra foi, depois, moída num almofariz e o pó resultante foi colocado num porta-amostras (Figura 7.12-3) para ensaio de *DRX*. O protocolo de ensaio e os equipamento foram exatamente os mesmos que os utilizados na análise mineralógica dos materiais, no capítulo 4 (4.5.9), tendo sido ensaiadas no total dez amostras, representando as misturas com razão *A/L* de 0.33, metade referente a provetes *normais* e outra metade a provetes *carbonatados*: *I-a*, *II-a*, *III-a*, *IV-a* e *V-a*.

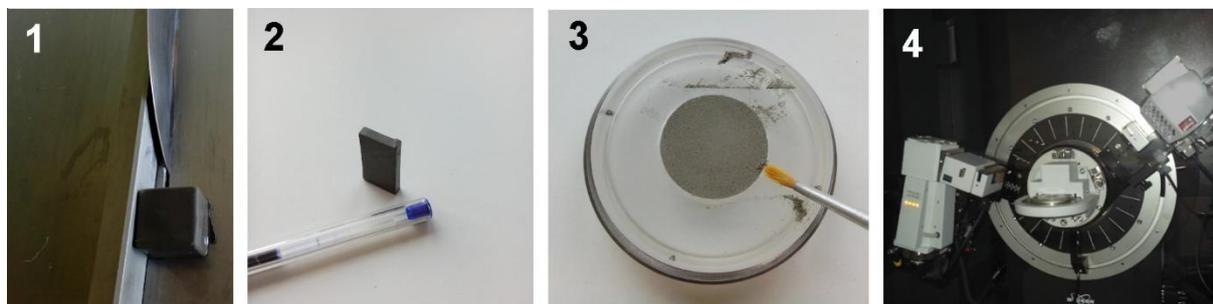


Figura 7.12 - Ensaio de *DRX* em pastas: corte das amostras (1)(2), colocação da amostra em pó no porta-amostras (3) e colocação do porta-amostras no equipamento de *DRX* (4)

7.5.2 Análises térmicas simultâneas em pastas

As análises térmicas simultâneas (*ATS*) em pastas foram ensaiadas com o mesmo equipamento e configurações que nos betões (7.4.15) e, por esse, motivo não são novamente descritos. Os provetes são os mesmos que os utilizados na difração de raios X (*DRX*), bem como a extração e preparação das amostras, com a diferença de que o pó resultante foi aplicado dentro de um cadinho de alumina.

Foram investigadas pastas com misturas pozolânicas, com apenas cinzas volantes e cal hidratada: *P1 a P3*, aos 7 e 14 dias de idade; *P4* aos 7 dias. Também foram estudadas as pastas representativas dos betões: *I-b a V-b*, ensaiadas em diversas idades, com os seguintes pontos comuns: 21, 28, 120 e 730 dias, sendo esta última com provetes *normais e carbonatados*. Além disso, também foram efetuados ensaios adicionais: 14 dias na *I-b, III-b e V-b*; 7 dias na *V-b*; 56 dias na *II-b e III-b*. O objetivo foi maximizar o uso dos equipamentos, sabendo que um ciclo completo do ensaio (aquecimento e arrefecimento do respetivo conjunto forno + cadinhos) durava pelo menos 5 horas.

7.5.3 Microscopia eletrónica de varrimento em pastas

A análise de microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) foi realizada sob os mesmos provetes que os utilizados no ensaio de *DRX*. Manteve-se a preparação das amostras, com a diferença que estas foram ainda reduzidas até aos $19 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$, e depois, diminuídas até cerca de $5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ com um corte de flexão manual, de forma a garantir um plano de observação o mais plano possível e com superfície natural (Figura 7.13-1). Os equipamentos e procedimentos de ensaio foram os mesmos que os utilizados na análise dos materiais, no capítulo 4 (4.5.6), considerando neste caso, que todas as amostras foram pulverizadas com carbono para garantir uma adequada condutividade elétrica superficial das amostras, o que permitiria obter uma boa qualidade das micrografias (Figura 7.13-2 e 3). Analisaram-se no total dez amostras, representando as misturas com razão *A/L* de 0.33, metade referente a provetes *normais* e outra metade a provetes *carbonatados*: *I-a, II-a, III-a, IV-a e V-a*.



Figura 7.13 - Ensaio de *MEV* em pastas: colocação e identificação das amostras no porta-amostras (1), depositador de carbono (2) e *setup* do equipamento (3)

Resultados: desempenho

8.1 Introdução

Os resultados dos trabalhos experimentais principais, em betão, estão convenientemente agrupados em três capítulos: desempenho, carbonatação acelerada e caracterização química (capítulo 8 ao 10). Note-se que a palavra “desempenho” é aqui usada de uma forma mais estrita, apenas como “expressão” de diferenciação dos resultados analisados nos próximos dois capítulos. Assim, primeiro, apresentam-se os ensaios no estado fresco, nomeadamente a trabalhabilidade e a massa volúmica do betão fresco. Depois, seguem-se os ensaios no estado endurecido, tais como: a resistência à compressão, a variação da massa, a resistividade elétrica, os ultrassons, ou a absorção de água por capilaridade e por imersão.

Para quase todos os ensaios no estado endurecido estuda-se a evolução na idade, comparam-se os registos antes e após carbonatação, apresentam-se os índices de atividade e analisa-se o desempenho da introdução da cal hidratada. Acrescem ainda os estudos de sensibilidade da diferença da carbonatação natural e acelerada. Quando relevante, são confrontados os diversos resultados com a resistência à compressão e com a profundidade de carbonatação, pese embora a principal apresentação e discussão dos ensaios de carbonatação esteja patente no próximo capítulo (capítulo 9). Também são comparados os registos dos ensaios em betões com os dos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5) ou, ainda, com outras investigações relevantes.

Conjuntamente, leva-se a cabo uma metodologia de ensaios adimensionais, recorrendo à duplicação das medições em provetes de diferentes dimensões, eliminando o ruído da variável dimensão, o que poderá permitir encontrar algum fator relevante que de outro modo seria impercetível.

No fim do capítulo, elabora-se um resumo dos resultados mais relevantes, face aos objetivos propostos desta investigação.

8.2 Trabalhabilidade

Os resultados do ensaio de abaixamento do betão fresco estão expostos na Figura 8.1. Este é sensível para consistências entre 100 e 200 mm, podendo não ser adequado para intervalos fora destes valores (IPQ, 2002c), o que sucede em algumas misturas. Esta ocorrência deve-se ao baixo teor de água na amassadura, principalmente nas *misturas I a V*, com razão A/L entre 0.33 e 0.35. Mesmo assim, consideram-se válidos os resultados apresentados, uma vez que demonstram sensibilidade à razão A/L .

Uma premissa fundamental desta tese de doutoramento é a investigação de misturas com reduzido teor de água na sua composição. Neste contexto, é de salientar que com 10% de incorporação de cal hidratada já não é possível realizar betões com razão A/L de 0.33, pois a sua trabalhabilidade fica seriamente comprometida.

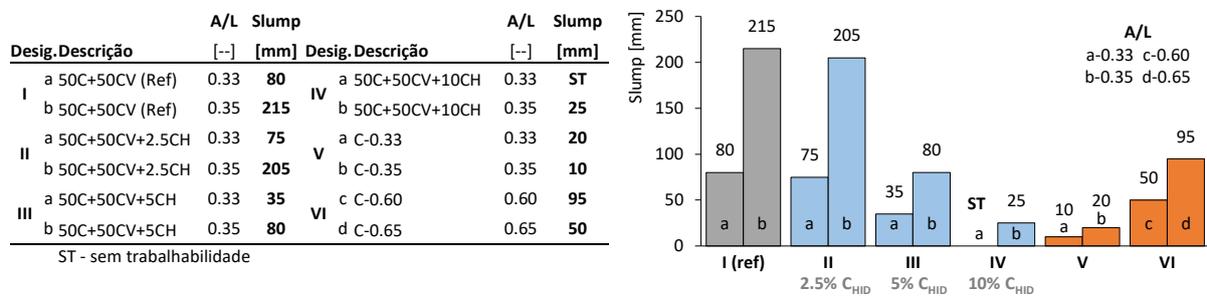


Figura 8.1 - Resultados do ensaio de abaixamento do betão fresco

Do ponto de vista do desempenho face à referência (Figura 8.2 esq), observa-se que as misturas com cimento e igual razão A/L (*V*) têm reduções da trabalhabilidade muito elevadas, entre 88 e 91%, enquanto as misturas com cinzas volantes (*I a IV*) parecem indicar que a introdução das cinzas volantes não é muito penalizadora. Mas, é importante referir que na realidade as cinzas volantes dão origem a problemas acrescidos na sua reologia. Estes não são quantificados nos resultados do ensaio, mas sabe-se que são identificadas algumas dificuldades no manuseamento das suas amassaduras, nomeadamente um característico aumento de viscosidade da mistura.

Para uma análise mais fina da incorporação de cal hidratada, considera-se para as *misturas II a IV* com razão A/L de 0.33 e 0.35, os resultados relativos do abaixamento face à referência (*mistura I*). Se estes forem expressos em função do teor de cal hidratada (Figura 8.2 dir) pode-se concluir que as linhas de tendência são aproximadamente paralelas, com coeficientes de determinação, R^2 , de 0.83 e 0.90, respetivamente, o que permite calcular uma média aritmética por cada nível de teor de cal hidratada, a negrito, e traçar a tendência média, a azul, concluindo-se que a incorporação de cal hidratada reduz o

abaixamento de forma crescente com a sua quantidade na amassadura. Este aspeto é bastante penalizador com 5 e 10% de incorporação de cal hidratada, sendo responsável por perdas de 56 e 88%, respetivamente. Mas, o mais relevante é a conclusão de que a incorporação de 2.5% de cal hidratada demonstra ser uma opção bastante viável do ponto de vista reológico, com uma perda de trabalhabilidade de apenas 5%.

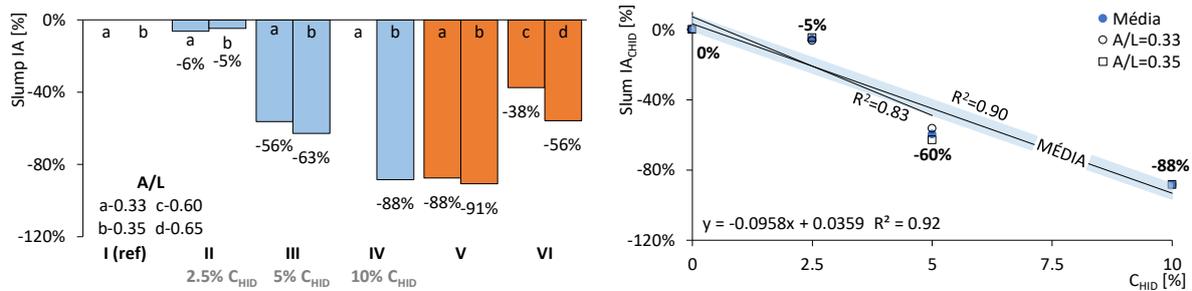


Figura 8.2 - Índice de atividade (IA) do abaixamento do betão em função da referência (esq) e em função da cal hidratada (C_{HID}) (dir)

8.3 Massa volúmica do betão fresco

Os resultados do ensaio de determinação da massa volúmica do betão fresco encontram-se detalhados no Quadro 8.1: em valores absolutos e coeficientes de variação, sendo possível observar que estes últimos são reduzidos, o que atesta a boa qualidade dos resultados.

Quadro 8.1 - Resultados do ensaio de determinação da massa volúmica do betão fresco

Desig.	A/L	D [kg/m ³]	c.v. [%]	Desig.	A/L	D [kg/m ³]	c.v. [%]		
I	a	0.33	2340	0.53%	IV	b	0.35	2330	0.73%
	b	0.35	2400	1.48%					
II	a	0.33	2370	1.05%	V	a	0.33	2400	0.90%
	b	0.35	2380	0.00%			b	0.35	2480
III	a	0.33	2350	1.32%	VI	c	0.60	2320	0.20%
	b	0.35	2360	0.40%			d	0.65	2330

A análise comparativa dos resultados obtidos para as várias composições (Figura 8.3 esq) mostra que a massa volúmica aumenta com a razão A/L , ou seja, os registos “b” e “d” são superiores aos registos “a” e “c”, para uma determinada mistura ($I a V$). Estes resultados não são de todo o esperado, uma vez que para uma maior água na composição deveria corresponder um maior volume de vazios, logo maior massa volúmica. Como tal não se verifica, pode ser explicado por uma compactação menos eficaz nas misturas “a” e “c”.

Também se observa que os maiores registos pertencem às misturas constituídas apenas por cimento e reduzida razão A/L (V). Seguem-se as misturas binárias (II), as ternárias com cal hidratada (III a IV) e por fim, as de cimento com elevada razão A/L (VI). Estes resultados são congruentes com a constituição das amassaduras, uma vez que a massa volúmica das cinzas volantes (2420 kg/m^3) é cerca de 23% inferior à do cimento (3130 kg/m^3) (Quadro 4.27). Além disso, a incorporação de cal hidratada na composição do betão é realizada à custa da substituição de agregado, em massa, explicando a menor massa volúmica dos betões no estado fresco.

Por estes motivos, o índice de atividade médio das misturas com cal hidratada, face à referência (misturas I), decrece com o volume de incorporação: 1 a 3%, para uma incorporação de cal hidratada de 5 e 10%, respetivamente (Figura 8.3 dir).

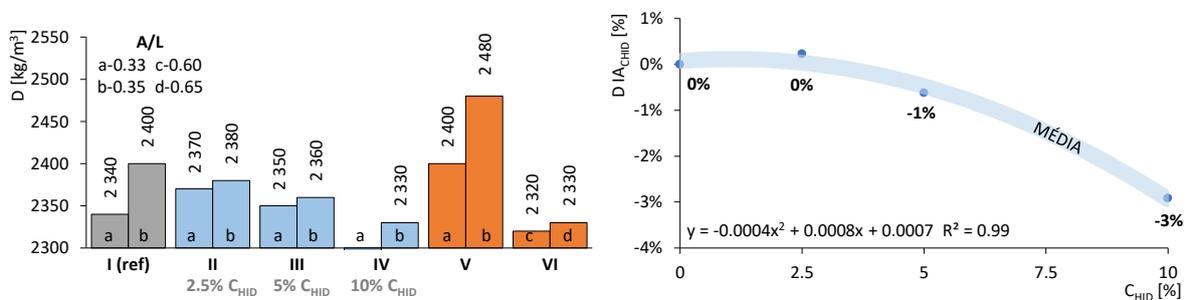


Figura 8.3 - Massa volúmica do betão fresco em valores absolutos (esq) e índice de atividade (IA) em função da cal hidratada (C_{HID}) (dir)

8.4 Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão estão organizados no Quadro 8.2: à esquerda, os valores absolutos; à direita, os respetivos coeficientes de variação. Pode-se que concluir que estes últimos são relativamente reduzidos e apresentam uma tendência crescente quando os provetes são expostos à carbonatação natural ou acelerada, sugerindo alguma perda de homogeneidade microestrutural.

Na Figura 8.4 expõem-se os resultados da resistência à compressão sob a forma de gráficos e em função da evolução no tempo, entre os 7 e os 730 dias de idade: no canto superior esquerdo, a visão de conjunto, exibindo apenas o comparativo das misturas mais representativas (I a V) com a razão A/L mais elevada em provetes *normais*; nos restantes, a evolução por mistura, incluindo os registos após carbonatação natural e acelerada.

Quadro 8.2 - Resultados do ensaio de resistência à compressão em valores absolutos (esq) e respectivos coeficientes de variação (dir)

Desig.	A/L	Idade [dias] / Rc [MPa]						Idade [dias] / c.v. [%]						
		7	28	120	730	730 cn	730 CA	7	28	120	730	730 cn	730 CA	
I	a	0.33	34.3	50.5	72.8	80.1	80.3	77.4	3.8%	1.7%	3.0%	3.6%	3.4%	4.2%
	b	0.35	31.1	48.4	70.7	78.8	79.9	74.4	2.6%	2.1%	3.2%	4.2%	4.5%	5.2%
II	a	0.33	32.6	52.7	73.1	82.1	78.2	89.9	5.2%	5.6%	4.0%	2.4%	2.5%	3.9%
	b	0.35	31.8	53.3	74.6	79.3	64.7	88.9	3.6%	5.5%	0.3%	3.9%	4.3%	3.7%
III	a	0.33	33.2	54.5	74.8	84.7	88.9	101.7	2.5%	6.2%	4.8%	5.4%	4.8%	5.0%
	b	0.35	31.9	52.9	72.4	82.4	83.8	88.8	2.5%	3.3%	1.8%	0.2%	3.7%	4.4%
IV	b	0.35	34.3	55.4	77.7	86.9	69.4	72.2	3.1%	0.9%	3.5%	4.2%	4.8%	6.2%
V	a	0.33	65.2	73.1	82.7	84.2	81.7	84.8	3.0%	2.1%	5.0%	4.9%	6.2%	5.1%
	b	0.35	63.7	65.6	70.8	82.7	79.8	92.6	4.5%	8.0%	1.9%	4.3%	4.1%	6.1%
VI	c	0.60	26.4	27.8	30.7	30.6	26.0	40.2	2.6%	2.4%	3.2%	4.4%	3.8%	7.2%
	d	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

cn - carbonatação natural; CA - carbonatação acelerada

Observa-se na visão de conjunto que as misturas pozolânicas com cinzas volantes (*I-b a IV-b*), até aos 120 dias apresentam resistências relativamente baixas, em comparação com a mistura constituída apenas por cimento (*V-b*). Este atraso nas primeiras idades é um efeito esperado, devendo-se principalmente a dois fatores: o primeiro, devido à menor disponibilidade de hidróxido de cálcio proveniente das reações hidráulicas do cimento, ficando uma parcela de cinzas volantes sem reagentes disponíveis para as reações pozolânicas; o segundo, porque estas reações pozolânicas são bem mais lentas do que as reações hidráulicas. No entanto, a partir dos 120 dias de idade as misturas pozolânicas tendem a recuperar ou superar as misturas simples. Conclusões semelhantes foram também apuradas em investigações muito recentes, em betões e argamassas executadas com os mesmos lotes de materiais (Herdeiro, 2017; Soares, 2015), ou mesmo, em trabalhos anteriores, executados com cinzas volantes da mesma proveniência (Reis, 2009; Camões, 2002).

Ainda na visão de conjunto, reconhece-se que a mistura com 10% de incorporação de cal hidratada (*IV-b*) é a que alcança os valores mais elevados, enquanto as restantes têm desenvolvimentos mais reduzidos e relativamente próximos uns dos outros. De forma menos vincada, a mistura de referência (*I-b*) é a que possui os registos mais modestos. Estes dados são um forte indício de que a introdução de cal hidratada em provetes *normais* pode dar origem a materiais com mais resistência. Esta capacidade é muito importante, porque induz que o controlo da carbonatação pode ser acompanhado por um acréscimo da resistência mecânica à compressão.

Na mesma figura também são apresentados os desenvolvimentos da resistência, por mistura, bem como os efeitos da carbonatação. Observa-se que os provetes submetidos a carbonatação acelerada (CA) das misturas com incorporação de cal hidratada (II-b a IV-b) mostram maiores resistências mecânicas do que os submetidos à carbonatação natural (cn), o que tem todo o sentido, uma vez que as condições do ensaio acelerado são muito mais intensas do que as adquiridas de forma natural, originando resultados também mais expressivos. No que se refere às restantes misturas, os resultados indiciam que a tendência é quase sempre semelhante, com a exceção da referência (I-b), pese embora os registos estejam relativamente próximos.

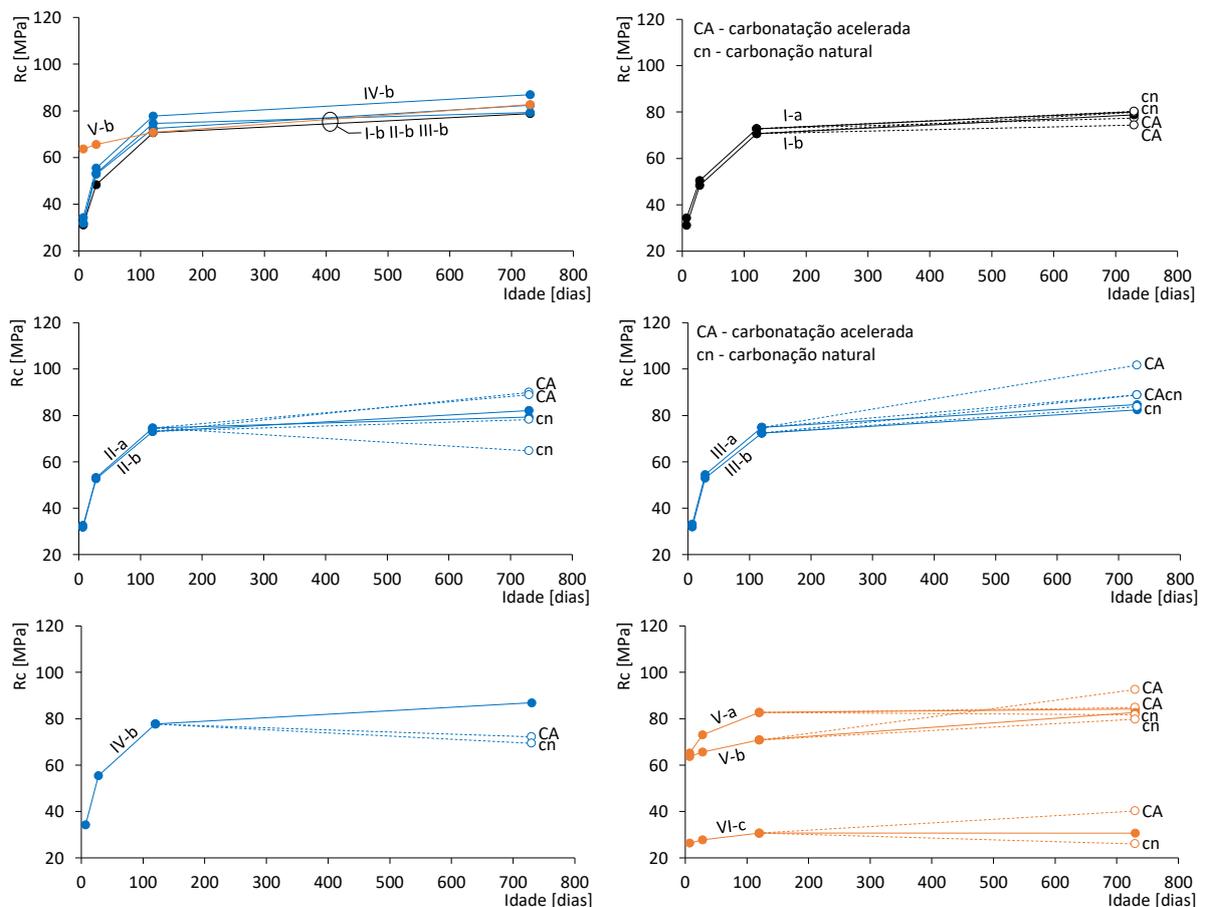


Figura 8.4 - Evolução da resistência à compressão até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)

A Figura 8.5 evidencia uma análise objetiva aos 730 dias de idade: à esquerda para provetes *normais* e à direita para provetes *carbonatados*. Esta permite juntamente com a análise da figura anterior, confirmar que o ensaio distingue as misturas com diferentes razões A/L , isto é, as misturas com menor água na amassadura têm resistências superiores: são mais compactas, com menor porosidade, logo, com maior resistência à compressão. Estes resultados também indiciam que, embora a maioria das amassaduras

tenham reduzida quantidade de água na sua composição (*I a IV*), essa água é a suficiente, tanto para as reações hidráulicas como para as pozolânicas. Caso contrário, seriam observadas melhorias de resistência, com o aumento da quantidade de água.

Também é de salientar que os registos da resistência à compressão das misturas binárias (*I*) e ternárias (*I a IV*) são relativamente elevados, acima dos 80 MPa para provetes *normais* e acima dos 72 MPa no caso de provetes *carbonatados*. Estes resultados são um bom indicador, ou seja, é possível produzir betões resistentes, com 50% do cimento substituído por cinzas volantes.

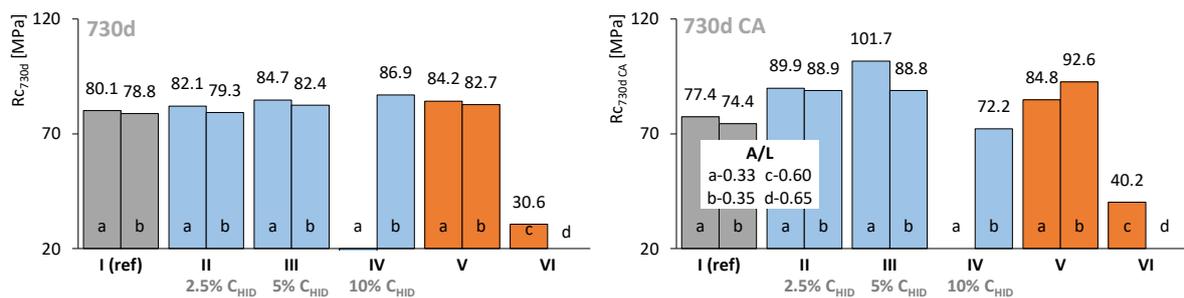


Figura 8.5 - Resistência à compressão aos 730 dias em provetes *normais* (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

A diferença, em valores absolutos, de provetes *carbonatados e normais* é bem distinta. Com as exceções das misturas de referência (*I*) e com 10% de incorporação de cal hidratada (*IV-b*), em geral os provetes *carbonatados* têm resistência superior aos provetes *normais*. Para além da inevitável queda do pH, podem enumerar-se três transformações importantes com a carbonatação: o aumento de volume, a menor solubilidade e o fecho dos canais de acesso. Primeiro, à medida que decorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio deposita-se na estrutura do betão. Ora, o volume molar do carbonato de cálcio (36.93 m³/mol) é cerca de 17% superior ao do hidróxido de cálcio (31.66 m³/mol) (Quadro 3.2), o que, de acordo com Houst (1996) corresponde a um aumento de volume real entre 3, 12 ou 19% para calcites, aragonites ou vaterites, respetivamente. Ou seja, depende do cristal de carbonato de cálcio entretanto formado, cuja forma principal é a calcite (uma vez que é a mais estável à temperatura e pressão normais), enquanto a aragonite e a vaterite são meta-estáveis, podendo transformar-se facilmente em calcite (Melo, 2010). Independentemente do valor exato, o essencial é que este aumento de volume origina, provavelmente, uma diminuição da porosidade da matriz.

A segunda transformação deve-se ao facto da solubilidade em água do carbonato de cálcio (≈ 0.0014 g/100 g a 25 °C) ser muito menor, cerca de 130 vezes, que a do hidróxido de cálcio

($\approx 0.185 \text{ g}/100 \text{ g}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$) (Quadro 9.25), reduzindo os riscos de uma eventual lixiviação e, conseqüentemente, os riscos de maior porosidade. Por fim, a terceira transformação deriva das anteriores, devendo-se a um eventual fecho de canais de acesso ao exterior. Assim, fica impedido o acesso de agentes agressores e, também, a uma eventual lixiviação.

Conjugando estes resultados com os coeficientes de variação, retiram-se duas notas importantes: a primeira, que a *mistura IV-b* é de facto menos resistente, após carbonatação; a segunda, no que se refere à *mistura I* não é possível confirmar a tendência real. Mas, independentemente da dificuldade de análise, concluiu-se que a cal hidratada pode ser uma ferramenta útil para aumentar a resistência mecânica, antes e após a carbonatação, pelo menos para uma incorporação até 5%, inclusive.

A Figura 8.6 esquerda exibe-se a correlação entre a resistência à compressão de provetes *carbonatados* e a profundidade de carbonatação. Confirma-se que não existe uma tendência clara, porque a carbonatação altera de forma muito diferenciada as propriedades do betão, dependendo da sua constituição. Se a análise incidir sobre provetes *normais* (não apresentado), também não é observada relação causa-efeito, provavelmente porque existem diversos mecanismos a atuar nas propriedades mecânicas do betão.

Na mesma figura do lado direito, apresenta o estudo do índice de atividade (*IA*) de provetes *carbonatados* face aos *normais*. Não são apresentados os resultados relativos à carbonatação natural, uma vez que são menos expressivos, sem tendência marcada e mais propícios à dispersão dos resultados. Observa-se que a queda de resistência da referência (*I*) é relativamente pequena, entre 3 a 6%, podendo dever-se simplesmente à dispersão dos resultados. No entanto, este registo de perda também é encontrado numa investigação em betões, executada com os mesmos lotes de materiais e com protocolos de ensaio praticamente semelhantes (Soares, 2015). Considerando que esta tendência é real, pode-se concluir que, embora a carbonatação eventualmente aumente a densificação da matriz da referência, como se verá mais adiante na evolução da variação da massa (Figura 8.8), esta aparentemente não se reflete na resistência à compressão porque, provavelmente, é contrabalançada por outras fragilidades das misturas binárias com elevado teor de cinzas volantes.

Esta hipótese ganha força nos resultados antagónicos referentes às misturas simples com apenas cimento (*V* e *VI-c*), uma vez que após a carbonatação acelerada todas aumentam de resistência, sendo o maior acréscimo percentual para a *mistura VI-c*, com elevada razão *A/L* e também com alta profundidade de carbonatação, como será demonstrado mais adiante no capítulo 9 (Figura 9.5). Logo,

a uma maior profundidade de carbonatação refere-se a uma maior quantidade de reações de carbonatação, originando um elevado ganho de resistência.

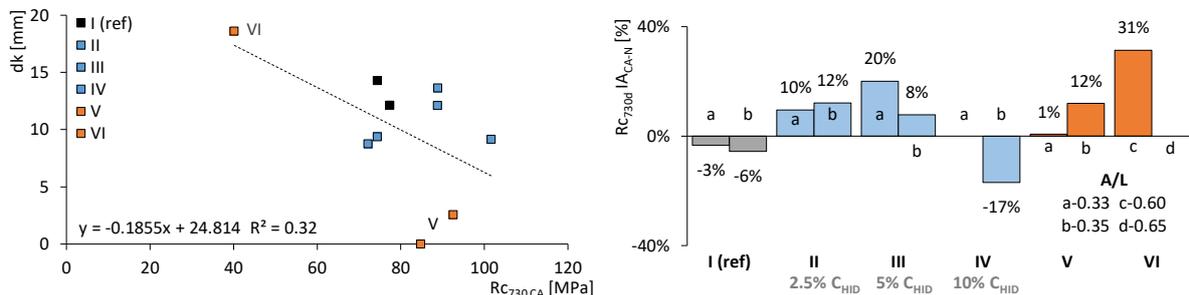


Figura 8.6 - Resistência à compressão aos 730 dias: correlação com a profundidade de carbonatação (esq) e índice de atividade (*I*A) dos provetes *carbonatados vs. normais* (dir)

Assim, podem-se adiantar duas possíveis contribuições para a redução da capacidade mecânica das misturas binárias com elevado teor de cinzas volantes, após a carbonatação: a fissuração dos provetes e a modificação da rede porosa. A primeira é bem conhecida e deve-se à liberação de água durante o processo de carbonatação, originando retração por carbonatação. Esta cicatrização pode, eventualmente, ser autorreparada pela deposição de carbonato de cálcio nas fissuras, durante ou depois do ensaio de carbonatação acelerada. Mas para tal, é necessário que existam reservas suficientes de hidróxido de cálcio que possam precipitar sob a forma de carbonato de cálcio. No caso das misturas simples, uma vez que o teor de cimento é elevado, muito provavelmente estão aprovionadas de reservas de hidróxido de cálcio em abundância. Já no caso das misturas com elevado teor de cinzas volantes, provavelmente não possuem hidróxido de cálcio remanescente, porque este é consumido pelas cinzas volantes nas reações pozolânicas. A segunda possível explicação - a modificação da distribuição da rede porosa - resulta na possibilidade de após a exposição com dióxido de carbono, as misturas binárias experimentarem uma diminuição do volume dos pequenos poros, mas também, um aumento do volume de grandes poros, com influência direta na resistência à compressão. A confirmação destas duas hipóteses não é trivial: no caso da primeira, não é de todo possível ser obtida nesta investigação, no entanto, sabe-se que foi observada em ensaios em pastas realizados por Herdeiro (2017); no caso da segunda, será necessário a realização de outros ensaios, como se verá posteriormente.

A análise da mesma figura, à direita, confirma que com introdução de cal hidratada é possível aumentar a resistência mecânica dos provetes carbonatados, até 20%: este desempenho é referente à *mistura III-b*, com 5% de incorporação de cal hidratada. Para maiores volumes de incorporação pode ser prejudicial,

o que é confirmado nos resultados da *mistura IV-b*, com 10% de cal hidratada, com um índice de atividade negativo.

Para melhor avaliar a influência da utilização de cal hidratada, executou-se uma análise de sensibilidade (Figura 8.7), onde foram calculados os índices de atividade em função do volume de introdução de cal hidratada, admitindo-se quatro cenários possíveis. O primeiro, relativo apenas aos resultados dos 730 dias de idade, alusivo aos provetes *normais (730d)*. O segundo, pertencente aos provetes submetidos à carbonatação natural (*730 cn*). O terceiro, aos provetes submetidos à carbonatação acelerada, ou seja, provetes *carbonatados (730 CA)*. Por fim, um último cenário, que admite todos os índices de atividade, para todas as idades, incluindo a carbonatação natural e acelerada (*Média 7-730d CA*). Para cada cenário apresenta-se a linha de tendência mais apropriada, o tipo de correlação e o coeficiente de determinação, R^2 .

Nenhum destes cenários é o ideal: no mundo real, os provetes nem são totalmente isentos de carbonatação, mas também não são carbonatados com a elevada intensidade usada no ensaio de carbonatação acelerada. Ainda, os provetes provenientes da carbonatação natural não representam a realidade, uma vez que é necessário um período temporal de exposição aos agentes agressores incomportavelmente elevado face à janela de uma investigação de médio prazo. Assim, provavelmente o cenário médio apresenta duas vantagens: agregar todas as situações possíveis, aproximando-o da realidade; bem como, mitigar a dispersão dos resultados.

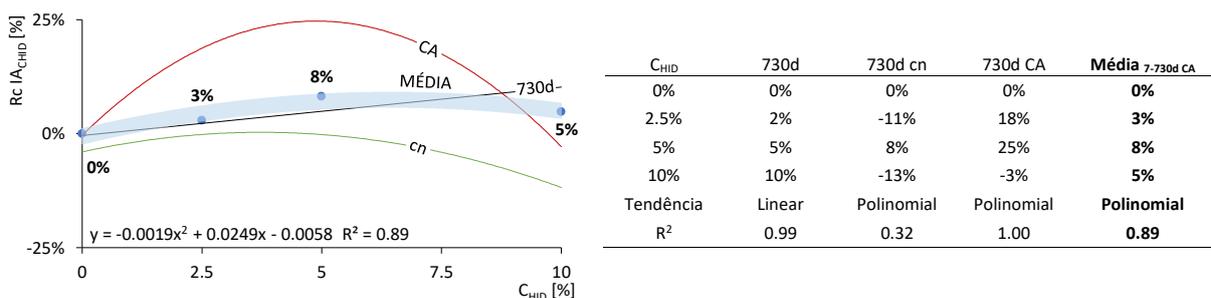


Figura 8.7 - Índice de atividade (IA) da resistência à compressão em função da cal hidratada (C_{HID}):
tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Considerando este aspeto preambulares de contexto, pode-se concluir que, em termos médios, a incorporação de 2.5 e 5% de cal hidratada proporciona um aumento da resistência à compressão de 3 e 8%, respetivamente. A introdução de mais cal hidratada, 10%, regista um aumento de resistência de

10%, mas apenas para betões aos 730 dias não expostos à carbonatação natural. Ajuíza-se assim que, mais de 5% de incorporação de cal hidratada poderá ser prejudicial para a resistência à compressão.

Por fim, compara-se o desempenho dos ensaios em betões com os das pastas (Herdeiro, 2017) e argamassas (capítulo 5). De uma forma global, os registos deste ensaio são muito semelhantes nos três casos, destacando-se dois apontamentos importantes. O primeiro, referente à incorporação de cal hidratada: observa-se o incremento da resistência mecânica, até uma incorporação de 5% de cal hidratada.

O segundo apontamento é alusivo a um comportamento antagónico dos betões, relativamente às pastas e argamassas. Nestas duas últimas, todos os provetes *carbonatados* mostram sempre piores resultados do que os *normais*, podendo-se justificar pela fissuração dos provetes. Na investigação em pastas, a fissuração é muito evidente e por vezes “severa”. Nos betões e argamassas não é visível a *olho nu*, o que pode sugerir que, eventualmente, é mitigada devido à presença de agregados, pelo menos de forma parcial.

8.5 Variação da massa

8.5.1 Análise dos provetes com 100 mm de aresta

Os resultados do ensaio de variação da massa para os provetes 100x100x100 mm³ estão disponíveis no Quadro 8.3: à esquerda, os valores absolutos; à direita, os respetivos coeficientes de variação. As taxas de variação da massa são representadas por valores modestos, mas crescentes com a idade. Tal como investigado no ensaio de resistência à compressão, os coeficientes de variação tendem a ser superiores após carbonatação natural e acelerada, sugerindo também, alguma perda de homogeneidade microestrutural.

Uma nota muito importante refere-se ao facto da idade de referência estar balizada nos 7 dias, isto é, com taxa 0%, o que elimina automaticamente resultados do início da hidratação do cimento. Mesmo assim, muito provavelmente, os dados incorporam uma boa parte das reações pozolânicas, bem mais lentas e com maior necessidade da disponibilidade dos produtos de hidratação do cimento. Estas são aliás, as mais importantes para a presente investigação.

Também fica claro que a maioria das misturas retorna coeficientes de variação relativamente reduzidos e constantes, com a exceção das *misturas III-b e II-b*, com a primeira e segunda gama de coeficientes mais elevados, respetivamente.

Quadro 8.3 - Resultados do ensaio de variação da massa em valores absolutos (esq) e respetivos coeficientes de variação (dir)

Desig.	A/L	Idade [dias] / ΔM [%]										Idade [dias] / c.v. [%]									
		7	14	28	56	90	120	730	730 cn	730 CA	7	14	28	56	90	120	730	730 cn	730 CA		
I	a 0.33	0%	0.12%	0.32%	0.64%	0.73%	0.76%	0.89%	0.90%	1.75%	0.7%	0.7%	0.7%	0.8%	0.8%	0.7%	0.8%	1.0%	1.2%		
	b 0.35	0%	0.15%	0.33%	0.40%	0.42%	0.43%	0.62%	0.56%	1.53%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.4%	0.5%		
II	a 0.33	0%	0.28%	0.62%	0.79%	0.79%	0.86%	0.86%	0.89%	1.87%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.3%	0.4%		
	b 0.35	0%	0.11%	0.38%	0.46%	0.51%	0.54%	0.69%	0.67%	1.65%	1.7%	1.7%	1.6%	1.6%	1.6%	1.6%	1.7%	1.8%	1.9%		
III	a 0.33	0%	0.71%	1.44%	1.56%	1.62%	1.68%	1.81%	1.80%	2.82%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.5%	0.5%		
	b 0.35	0%	0.09%	0.24%	0.45%	0.53%	0.53%	0.69%	0.71%	1.85%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%	2.6%	2.5%	2.8%		
IV	b 0.35	0%	0.04%	0.11%	0.33%	0.47%	0.49%	0.59%	0.49%	1.88%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.4%	0.4%	0.4%	0.5%	0.5%		
V	a 0.33	0%	0.03%	0.08%	0.13%	0.16%	0.17%	0.50%	0.55%	0.57%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.1%		
	b 0.35	0%	0.07%	0.15%	0.20%	0.22%	0.25%	0.66%	0.52%	0.57%	0.9%	0.9%	0.9%	0.9%	0.9%	0.9%	0.9%	1.1%	1.3%		
VI	c 0.60	0%	0.08%	0.16%	0.31%	0.44%	0.47%	0.57%	0.27%	1.89%	0.7%	0.7%	0.7%	0.6%	0.6%	0.6%	0.7%	0.9%	1.2%		
	d 0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

cn - carbonatação natural; CA - carbonatação acelerada

Na Figura 8.8 expõe-se de forma gráfica a evolução da variação da massa no tempo, também para os provetes 100x100x100 mm³: no canto superior esquerdo observa-se uma visão de conjunto, apenas para as misturas com razão *A/L* de 0.35 (*I-b* a *V-b*); nas restantes, a evolução por mistura, incluindo os registos após carbonatação natural e acelerada. Na visão de conjunto, fica demonstrado de forma marcante que para todas as misturas as taxas de variação da massa são superiores nas idades mais jovens, até cerca dos 100 dias, possivelmente devido às reações hidráulicas que, como se sabe, ocorrem maioritariamente nesta fase. Os maiores valores de variação da massa ocorrem para as misturas com cal hidratada (*II-b* a *IV-b*), enquanto a menor variação sucede na mistura simples (*V-b*), se bem que no longo prazo tende a acompanhar as restantes. Esta aparente menor evolução no aumento da massa do provete para esta mistura simples, constituída apenas por cimento, poderá ser explicada pelo facto da idade de referência se situar nos 7 dias. Seria de esperar que, se a idade de referência fosse menor, a variação da massa seria provavelmente mais elevada, resultante das rápidas reações hidráulicas nos primeiros dias.

Com o exame do desenvolvimento por mistura, observa-se a sensibilidade do ensaio com a razão *A/L*. Para quase todas as misturas, a uma maior razão *A/L* corresponde a menor variação da massa, o que propõe que este excesso de água na amassadura não é necessário para melhorar as reações hidráulicas ou pozolânicas. Este facto foi, também, investigado e comprovado nos ensaios de resistência à compressão, além de que uma menor quantidade de água proporciona matrizes mais compactas e resistentes. Inclusive, mais estáveis perante a hipótese de ocorrer lixiviação durante a cura. Apenas a

mistura V não atende esta tendência, podendo dever-se à dispersão dos resultados ou ao facto da idade de referência se situar nos 7 dias.

Conjuntamente, percebe-se que para os provetes submetidos à carbonatação existe uma diferença entre carbonatação natural e acelerada: a natural não tem influência de nota; pelo contrário, a acelerada origina um aumento dramático da massa dos provetes, com exceção das *misturas V* com apenas cimento. A principal reação de carbonatação pode explicar o sucedido (eq. 3.1), porque à medida que ocorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio deposita-se no tecido do betão: como a massa molar do carbonato de cálcio resultante (100.1 g/mol) é 1.35 vezes superior à do hidróxido de cálcio (74.1 g/mol), origina o aumento da densidade da matriz, registando-se, por isso, um maior incremento da massa.

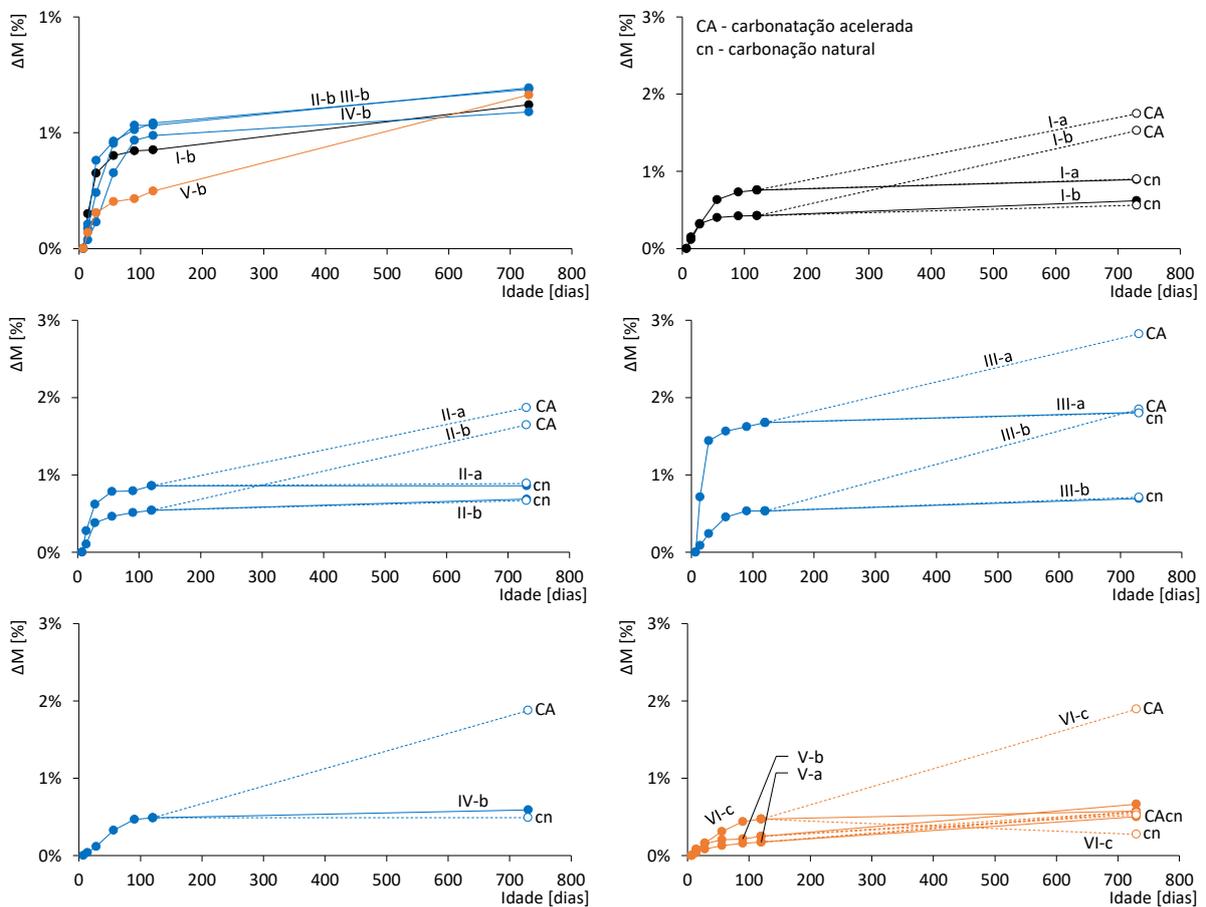


Figura 8.8 - Evolução da variação da massa até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)

A análise aos dois modelos de carbonatação, sob a forma de índice de atividade (*I/A*) face a provetes *normais*, esclarece que a carbonatação natural não é muito penalizadora para a maioria dos provetes

(Figura 8.9 esq). Assinala-se até, que as escalas verticais dos gráficos são bem diferentes. Provavelmente porque os provetes não permaneceram expostos ao ambiente o tempo suficiente para revelar os seus efeitos. Inclusive, observam-se índices de atividade negativos que podem ser explicados pela dispersão de resultados, reflexo da existência de um único provete por mistura. Acresce ainda que as variações da massa são na realidade muito reduzidas face à massa dos provetes e, por este motivo, este ensaio é muito sensível a qualquer desgaste de material durante o manuseamento ou cura dos provetes. Em contrapartida, o mesmo índice de atividade referente à carbonatação acelerada (Figura 8.9 dir) demonstra um desenvolvimento mais homogêneo e coerente com os restantes dados, incluindo, o aumento da massa proporcional à incorporação de cal hidratada, aderente ao ensaio de resistência à compressão (Figura 8.5).

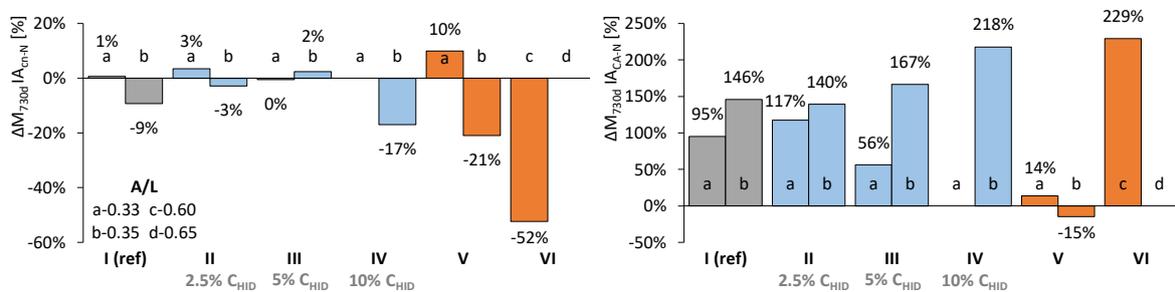


Figura 8.9 - Índice de atividade (Δ) da variação da massa aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. *normais* (esq) e após carbonatação acelerada vs. *normais* (dir)

Um estudo mais aprofundado nos 730 dias de idade (Figura 8.10 esq) indica que as misturas com cal hidratada têm um aumento médio da variação da massa superior nas misturas com 2.5 e 5.0% de incorporação (II-a e III-a). Para a mistura com 10% de incorporação, o aumento da variação da massa é inferior à referência, o que pode sugerir que a cal hidratada pode não reagir em pleno com as cinzas volantes, funcionando principalmente como filler e reserva alcalina, principalmente para as mais elevadas taxas de incorporação. As misturas simples de cimento, com alta ou baixa razão A/L , têm variações da massa idênticas ou inferiores, face à referência. Uma possível explicação, já adiantada, está relacionada com a idade de referência de 7 dias adotada para estes ensaios.

A mesma figura, à direita, alusiva a provetes submetidos a carbonatação acelerada, confirma o aumento da variação da massa para todas as misturas, com a exposição ao dióxido de carbono. Sendo este incremento realizado de forma dramática, exceto para as misturas simples constituídas por apenas cimento e baixa razão A/L (V). Em teoria, quanto maior a profundidade de carbonatação maior deverá ser a variação da massa, uma vez que os produtos da carbonatação são mais pesados do que os seus

reagentes, como já foi explicado atrás, neste capítulo e no capítulo 3 (Quadro 3.2). Isto pode muito bem explicar os valores elevados de variação da massa da *mistura VI-c*, uma vez que é um material facilmente carbonatável e, também, os baixos valores das *misturas I*, pois são dificilmente carbonatáveis.

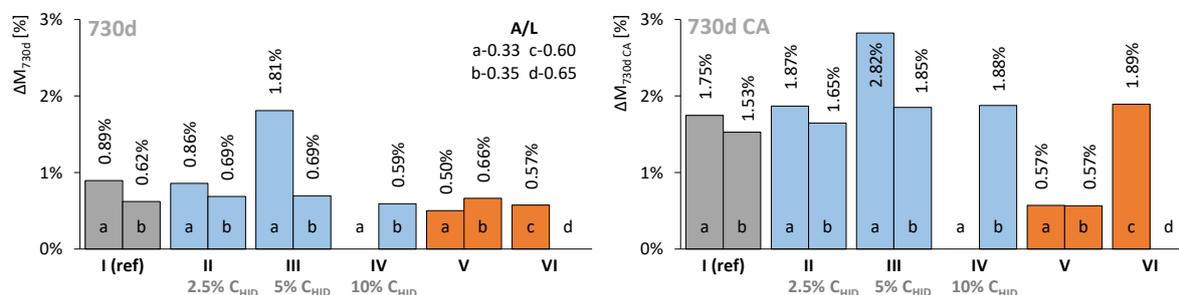


Figura 8.10 - Variação da massa em provetes *normais* (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

Esta análise dos provetes *carbonatados* está alinhada com o ensaio de resistência mecânica (Figura 8.5), sugerindo que a incorporação da cal hidratada pode estar a atuar em, pelo menos, quatro mecanismos fundamentais: a disponibilidade de reagentes para a reação pozolânica, a disponibilidade de reagentes para a reação de carbonatação, a proteção química e o efeito filer. Nos próximos parágrafos, detalham-se estas hipóteses.

O primeiro, devido à disponibilidade de reagentes para as cinzas volantes. A cal hidratada, sob a forma de hidróxido de cálcio, pode reagir com as cinzas volantes, originando *CSH* adicional. A estequiometria destes silicatos não é de forma alguma estanque, mas deverá ocorrer com incremento da massa e do volume da parte sólida, gerando assim, um aumento da densidade da matriz e a diminuição da porosidade. Esta hipótese explica por que é observado aos 730 dias até aos 5% de incorporação de cal hidratada, um aumento do acréscimo de massa (Figura 8.10 esq) e da resistência à compressão (Figura 8.5), considerando a média das duas razões *A/L* por mistura.

O segundo mecanismo refere-se à disponibilidade de reagentes para o dióxido de carbono. Por exemplo, o hidróxido de cálcio que não reage com as cinzas volantes está livre para as reações de carbonatação com o dióxido de carbono ambiental. Até ser executado o ensaio de carbonatação acelerada os registos são relativamente ligeiros, mas durante este ensaio, na presença de uma grande quantidade de dióxido de carbono, dá-se a transformação do hidróxido de cálcio da cal hidratada em carbonato de cálcio. Assim, tem origem um expressivo aumento de massa e conseqüentemente um incremento da resistência à compressão, como descrito anteriormente (Figura 8.5).

O terceiro mecanismo deve-se à proteção química. Mesmo com mais reações de carbonatação do hidróxido de cálcio, o eventual remanescente da cal hidratada que não é carbonatada poderá manter a alcalinidade do betão elevada.

Por fim, o quarto mecanismo refere-se ao efeito filer. A cal hidratada poderá originar uma reorganização e empacotamento mais eficientes das partículas, sendo possível que os acréscimos de resistência à compressão e de massa sejam justificados, principalmente, por este mecanismo, em detrimento das reações pozolânicas adicionais. É, no entanto, difícil de quantificar os seus efeitos no modelo de investigação do presente trabalho, porque se sobrepõe aos restantes mecanismos.

De forma mais eloquente, a análise de interdependência com os anteriores ensaios também vai de encontro com estas hipóteses. A correlação entre a variação da massa dos provetes *carbonatados* com a profundidade de carbonatação (Figura 8.11 esq) mostra que com a cal hidratada, *a azul*, para idênticos aumentos da variação da massa correspondem várias profundidades. Embora não seja apresentado, a correlação é excelente - R^2 de 0.93 - apenas para as misturas sem cal hidratada. A sua introdução tal como está representada na figura gera muito ruído, diminuindo o coeficiente de determinação para 0.36. Por outro lado, a análise de correlação entre a variação da massa carbonatada e a resistência à compressão (Figura 8.11 dir) indicia que não é líquido que para um maior incremento da massa corresponda uma maior resistência mecânica, mesmo se forem comparadas apenas as misturas com cal hidratada. Assim, estas duas análises corroboram que estão presentes vários mecanismos de atuação da cal hidratada, tal como foi já descrito.

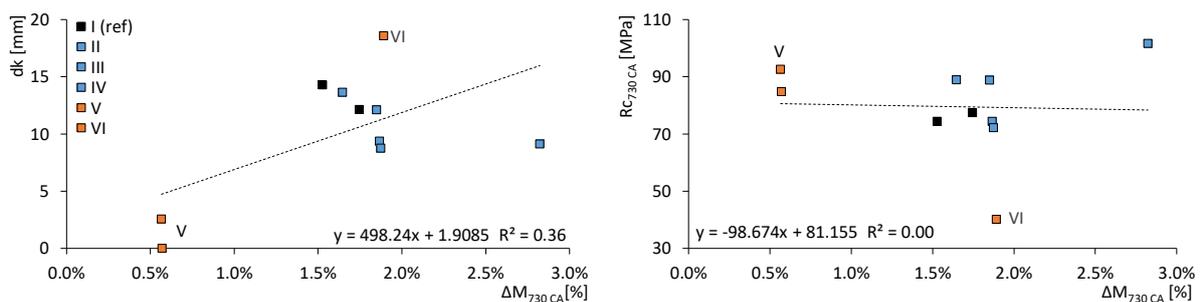


Figura 8.11 - Correlação da variação da massa aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)

Executou-se, também, um estudo da sensibilidade da introdução de cal hidratada (Figura 8.12), nos mesmos moldes do que foi realizado para o ensaio de resistência à compressão. As tendências estão na mesma linha, quer em termos médios (*média*), provetes normais (*730d*), provetes com carbonatação

natural (*cn*) ou com carbonatação acelerada (*CA*). A introdução até 5% de cal hidratada aumenta proporcionalmente a massa dos provetes: em termos médios, 2.5 e 5% de cal hidratada resulta num aumento da variação da massa de 23 e 98%, respetivamente, podendo-se induzir que até aos 5% de incorporação de cal hidratada observa-se a promoção das reações pozolânicas e de carbonatação, através do fornecimento de reagentes. Acima dos 5% de incorporação, observa-se uma diminuição da variação da massa, sugerindo que a partir deste limiar de incorporação de cal hidratada poderá ser prejudicial, tal como já observado na resistência à compressão (Figura 8.7).

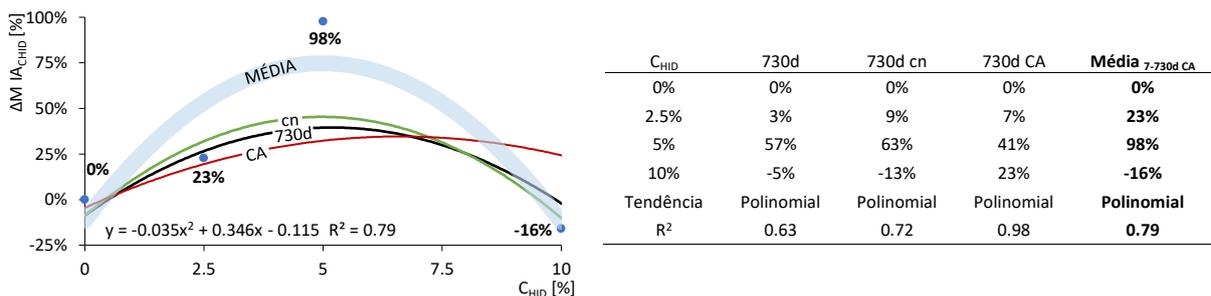


Figura 8.12 - Índice de atividade (*IA*) da variação da massa em função da cal hidratada: tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Por fim, comparando os resultados obtidos em betões e pastas (Herdeiro, 2017), pode-se asseverar que estes estão alinhados. As conclusões mais importantes para as pastas, são duas. Primeiro, que a carbonatação acelerada também origina um aumento da massa dos provetes, de forma expressiva. Segundo, que este incremento só é observado até aos 5% de incorporação de cal hidratada, que é um resultado muito idêntico aos ensaios em betões.

Quanto à investigação com argamassas (capítulo 5), só são ensaiadas misturas com 15 e 30% de incorporação de cal hidratada, resultando no aumento da massa após carbonatação acelerada, o que não é congruente com os resultados do ensaio em betões.

8.5.2 Análise adimensional

Como também foram realizados ensaios em provetes 150x150x150 mm³, é possível executar uma análise de sensibilidade em função das dimensões dos provetes, ou seja, uma análise adimensional. Pretende-se eliminar o ruído que possa eventualmente subsistir na comparação de provetes de diferentes dimensões, extraindo eventualmente alguma informação adicional. Para tal, usa-se o rácio entre os resultados dos provetes com 100 mm de aresta sobre os referentes aos provetes com 150 mm de aresta. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 8.13: à esquerda, a evolução da variação da massa no

tempo; à direita, após carbonatação acelerada. Na evolução da idade, cada curva corresponde à média das duas razões A/L de cada mistura (I, II, III e V), ou, apenas umas das razões A/L , no caso de serem misturas únicas (IV e VI).

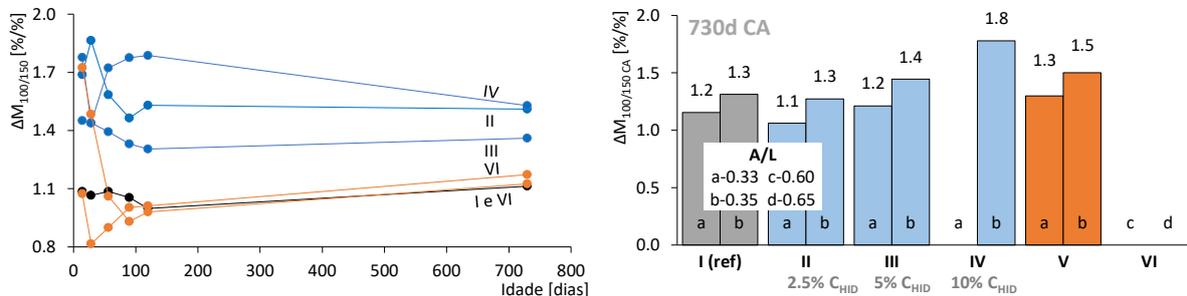


Figura 8.13 - Rácio da variação da massa de provetes 100 e 150: evolução no tempo (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

O rácio razão entre a área exposta dos provetes de 100 mm de aresta sobre os provetes com 150 mm de aresta é de 0.44 e em termos de volume é de 0.30 (eq. 8.1 e 8.2). Poder-se-ia supor que a evolução da massa adquirisse um padrão semelhante mas, como se constata, não é isso que sucede. As *misturas I, V e VI*, até aos 120 dias, obtêm rácios em torno de 1 e as restantes tendem a ser superiores à unidade. Também, é marcante que as misturas com cal hidratada (*III a IV*) são as que apresentam destacadamente rácios mais elevados.

$$\frac{A_{100}}{A_{150}} = 0.44 \quad \frac{V_{100}}{V_{150}} = 0.30 \quad (\text{eq. 8.1}) \quad (\text{eq. 8.2})$$

$$\frac{A_{100}/V_{100}}{A_{150}/V_{150}} = 1.5 \quad \frac{VC_{100}}{VC_{150}} \approx 1.44 \text{ a } 1.50 \quad (\text{eq. 8.3}) \quad (\text{eq. 8.4})$$

A_{100} Área provete de 100 mm aresta
 A_{150} Área provete de 150 mm aresta

V_{100} Volume provete de 100 mm aresta
 V_{150} Volume provete de 150 mm aresta

VC_{100} Volume carbonatado provete de 100 mm aresta
 VC_{150} Volume carbonatado provete de 150 mm aresta

Estes resultados podem sugerir pelo menos três fundamentações. A primeira, devido ao erro do próprio ensaio: os provetes de maiores dimensões são menos suscetíveis a erros de leitura, uma vez que a massa envolvida é de maior magnitude. A segunda, devido ao volume relativo carbonatado: uma vez que a dimensão dos provetes é diferente, a proporção do volume carbonatado também é distinta. Realizando este cálculo com os dados da profundidade de carbonatação para todas as misturas, concluiu-se que esta proporção varia entre 1.44 e 1.50 (eq. 8.4). Portanto, estas duas hipóteses podem esclarecer uma boa parte dos resultados. Mas não dão resposta ao facto das misturas sem cal hidratada, registarem rácios bem mais reduzidos, entre 1.0 e 1.1. Surge assim, a terceira fundamentação que advém do que sucede na superfície dos provetes.

Para desenvolver esta hipótese, é necessário esclarecer que o rácio entre a área e o volume dos provetes é 50% superior para os que têm 100 mm de aresta (eq. 8.3). Isto quer dizer que para o mesmo volume de provete, a área relativa das faces expostas é muito superior, logo, estes provetes estão mais suscetíveis ou, a uma eventual lixiviação, ou à carbonatação ambiental. A possibilidade de lixiviação seletiva dos provetes sem cal hidratada, seria uma boa possibilidade mas não colhe: é difícil de explicar dentro do grupo de misturas com adições, porque é que os provetes com mais cal hidratada - mais alcalinos - lixiviam menos. Além de que, também é difícil de explicar porque é que o nível de lixiviação da mistura de referência (//) não pode ser equiparado com o da mistura simples de cimento (V). Considera-se assim, a hipótese de lixiviação seletiva como pouco provável.

Resta então que os provetes com incorporação de cal hidratada ficam à mercê da carbonatação ambiental, durante o tempo, ou seja, durante os vários períodos em que são ensaiados e estão fora da cura. O hidróxido de cálcio em abundância, disponível também nas zonas mais externas dos provetes, carbonata com facilidade, com um acréscimo de massa, sendo esse ganho superficial e não em profundidade. Acresce ainda que este fenómeno é bem menos provável de suceder nas misturas sem cal hidratada, pelo menos com o mesmo grau de carbonatação.

No caso dos provetes *carbonatados* (Figura 8.13 dir) observa-se que esta tese se mantém, podendo ser uma indicação de validação da hipótese desenvolvida para a evolução no tempo. Assim, toda esta análise adimensional sugere três apontamentos fundamentais. O primeiro, de que não são encontradas discrepâncias na análise dos resultados para as duas dimensões de provetes, isto é, os resultados podem ser explicados com demonstrações geométricas. O segundo, à possibilidade de ocorrer a carbonatação rápida da cal hidratada presente nas zonas mais exteriores do provete. O terceiro apontamento indicia que as misturas com cal hidratada podem ter o seu desempenho bastante beneficiado, em peças de betão que maximizem o rácio entre a área exposta aos agentes atmosféricos e o seu volume.

8.6 Resistividade elétrica

8.6.1 Análise dos provetes com 100 mm de aresta

No Quadro 8.4 encontram-se os resultados do ensaio de resistividade elétrica para os provetes 100x100x100 mm³: à esquerda, os valores absolutos; à direita, os respetivos coeficientes de variação. Note-se que os resultados da resistividade são crescentes até aos 730 dias de idade, sofrendo ajustes importantes após a carbonatação. Os coeficientes de variação também tendem a aumentar com a idade e com a carbonatação natural, mas reduzem-se genericamente com a carbonatação acelerada.

Quadro 8.4 - Resultados do ensaio de resistividade elétrica em valores absolutos (esq) e respectivos coeficiente de variação (dir)

Desig.	A/L	Idade [dias] / RE [Ω .m]										Idade [dias] / c.v. [%]									
		7	14	28	56	90	120	730	730 cn	730 CA	730 CA	7	14	28	56	90	120	730	730 cn	730 CA	730 CA
I	a	0.33	6.0	18.0	40.5	82.4	144.6	173.8	447.5	354.5	197.3	3.0%	13.3%	3.1%	2.7%	2.3%	2.7%	4.7%	15.0%	4.7%	
	b	0.35	8.7	14.8	34.3	79.2	128.0	186.0	420.0	353.3	210.8	4.4%	3.4%	4.5%	4.1%	4.0%	11.4%	6.5%	13.5%	4.9%	
II	a	0.33	11.7	17.0	38.7	68.5	129.7	178.8	444.5	406.7	252.3	7.5%	2.6%	3.0%	3.5%	3.7%	3.7%	6.0%	4.8%	4.2%	
	b	0.35	7.5	12.7	28.8	65.1	86.3	97.2	331.9	268.4	142.9	5.1%	4.8%	5.2%	4.4%	5.9%	6.9%	14.7%	6.6%	4.1%	
III	a	0.33	3.7	13.4	32.9	72.3	115.1	152.0	405.4	345.9	243.0	3.3%	4.1%	3.3%	3.5%	3.3%	3.6%	8.2%	8.2%	5.7%	
	b	0.35	5.6	12.3	28.6	54.5	99.2	115.7	314.1	244.9	149.8	3.6%	3.9%	3.3%	7.4%	4.9%	5.1%	10.6%	5.4%	6.2%	
IV	b	0.35	5.8	14.3	29.4	57.9	89.8	114.8	275.7	237.4	192.6	3.2%	3.6%	2.9%	0.5%	8.1%	6.7%	8.1%	10.1%	8.3%	
V	a	0.33	17.5	22.9	28.4	39.3	48.0	53.1	58.0	59.8	83.2	3.3%	3.6%	4.9%	4.2%	4.6%	4.8%	10.9%	8.6%	9.6%	
	b	0.35	17.6	20.2	25.0	33.6	40.7	43.2	46.1	51.7	87.9	3.5%	2.7%	2.4%	5.4%	3.9%	2.5%	7.7%	9.5%	13.3%	
VI	c	0.60	7.2	8.6	10.5	12.3	13.4	14.9	23.8	46.7	82.9	3.0%	3.2%	3.8%	3.6%	3.7%	3.7%	4.7%	6.3%	3.3%	
	d	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

cn - carbonatação natural; CA - carbonatação acelerada

Na Figura 8.14 expõem-se os resultados sob a forma de gráficos de evolução no tempo, nos mesmos moldes que os anteriores: no canto superior esquerdo, a visão de conjunto; nos restantes, a evolução por mistura, incluindo os registos após carbonatação natural e acelerada. Na visão de conjunto, destaca-se que a resistividade elétrica é crescente com a idade, para todas as misturas: à medida que ocorrem as reações no betão, a matriz vai-se densificando, com repercussão numa maior resistividade, convergindo com os resultados de resistência à compressão e de variação da massa. No caso da presença de cinzas volantes, o ensaio é muito sensível, acompanhando claramente as lentas reações pozolânicas ao longo da idade. Por este motivo, a mistura de referência (*I-b*) é a que apresenta maior resistividade, em quase todas as idades: o maior crescimento do desenvolvimento ocorre até os 120 dias, mas, este continua elevado na janela temporal investigada. Em segundo lugar, encontram-se as misturas com cal hidratada (*III-b* a *IV-b*), realçando que, estas também registam um elevado crescimento ao longo do tempo. Por fim, a mistura simples de cimento (*V-b*), que é a que assinala a menor resistividade: apenas supera a referência até os 14 dias de idade e mantém um patamar de estagnação a partir dos 120 dias, o que é concordante com as rápidas reações hidráulicas nas idades mais jovens.

Com a análise da variação da resistividade por cada uma das misturas, confirma-se que as que são constituídas apenas por cimento têm tipicamente uma baixa resistividade elétrica. De tal forma, que para as misturas *V* e *VI* é necessário alterar a escala vertical do gráfico. A sensibilidade do ensaio para a razão *A/L* também é observável: as misturas com menos água na amassadura geram matrizes mais compactas e alcançam resistividades superiores. Para a maioria das misturas, esta sensibilidade é mais evidente a partir dos 90 ou 120 dias, enquanto na referência não é definida para todas as idades.

Contrariamente ao observado nos ensaios de variação da massa e de resistência à compressão, os provetes das misturas com adições (*I a IV*) submetidos à carbonatação, natural ou acelerada, apresentam resistividades elétricas bem mais reduzidas do que nos provetes *normais*. Por outro lado, nas misturas simples com cimento (*V e VI*), a resistividade aumenta com a carbonatação. Estes desenvolvimentos da resistividade com a carbonatação são, também, observados em investigação prévias, realizadas com os mesmos lotes de materiais e procedimentos muito semelhantes (Herdeiro, 2017; Soares, 2015).

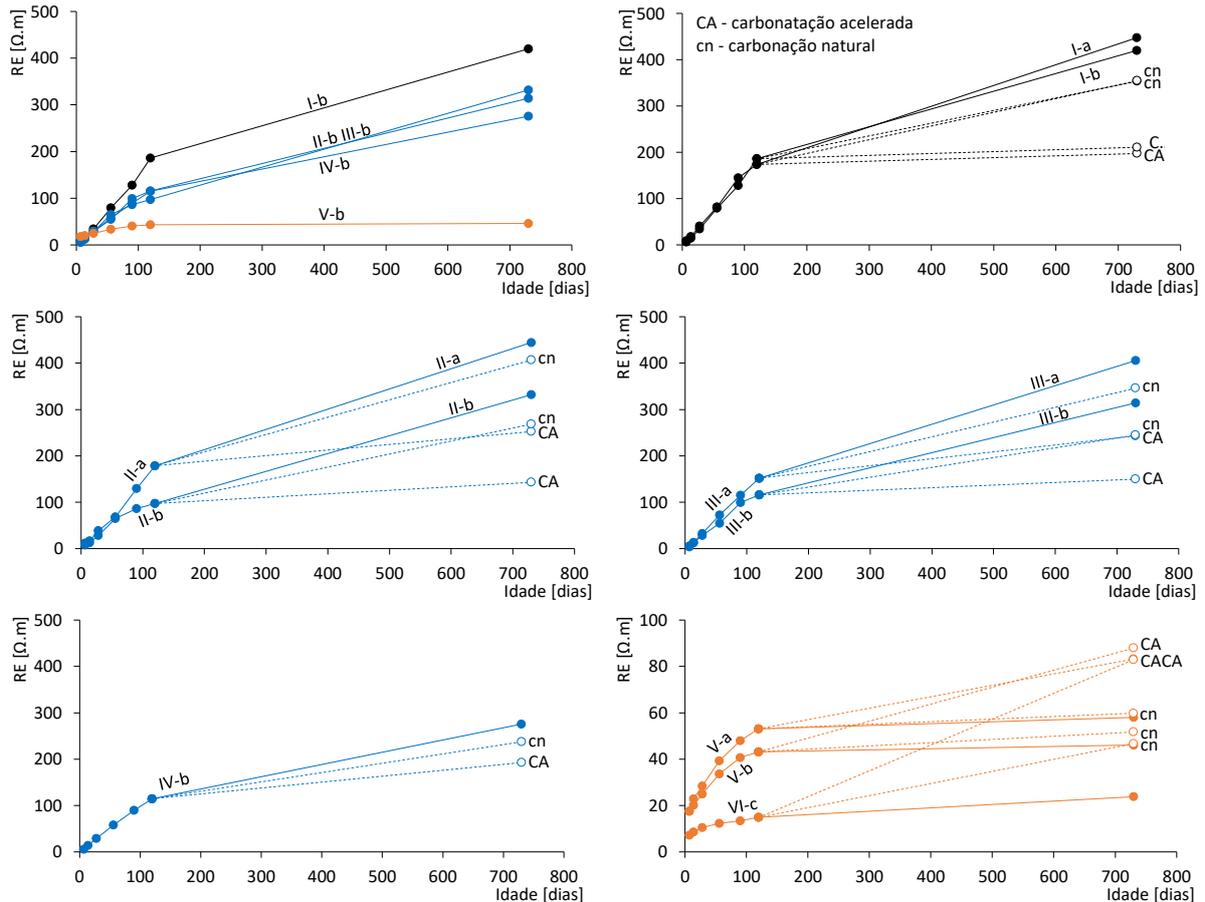


Figura 8.14 - Evolução da resistividade elétrica até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)

A Figura 8.15 resume os índices de atividade (*IA*) aos 730 dias de idade, dos provetes *carbonatados* face aos *normais*: à esquerda, comparando com a carbonatação natural; à direita, com a carbonatação acelerada. Conclui-se, imediatamente, que a tendência é semelhante, tanto relativamente aos provetes expostos a carbonatação natural como acelerada. Mas mais relevante, é a média dos índices de atividade relativos à carbonatação natural ser de apenas metade, face à carbonatação acelerada. Esta magnitude é muito mais elevada, comparativamente ao observado nos ensaios de resistência à compressão e de variação da massa, o que sugere dois aspetos notáveis: o primeiro, que a resistividade elétrica é um

ensaio fiável, mesmo para intensidades de exposições mais fracas, tal como na carbonatação natural; o segundo, que existem determinadas propriedades do betão que são alteradas logo nos primeiros períodos de exposição aos agentes agressores.

O diferente comportamento das misturas com e sem adições é bem evidente: após carbonatação acelerada, os índices de atividade das misturas com adições experimentam uma redução, entre os 30 e os 57%; o inverso para as misturas simples de cimento, com acréscimos entre os 43 e 248%. No caso das misturas simples de cimento, pode explicar-se pela carbonatação do betão, que origina uma matriz mais densa, o que está em sintonia, também, com os resultados da resistência à compressão (Figura 8.6 esq) e de variação da massa (Figura 8.9 dir). Mas no que se refere às misturas com adições, há um forte indício de alteração da matriz e que não é capturado de forma tão direta nos anteriores ensaios.

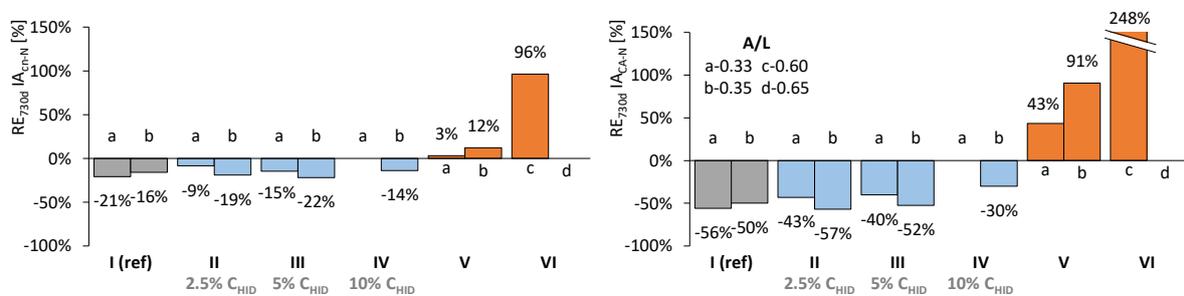


Figura 8.15 - Índice de atividade (I/A) da resistividade elétrica aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. *normais* (esq) e após carbonatação acelerada vs. *normais* (dir)

De forma a executar uma análise mais fina sobre esta dualidade de resultados e encontrar respostas que possam explicar melhor as propriedades dos materiais, é importante ver o que sucede aos 730 dias de idade, em termos absolutos (Figura 8.16): à esquerda para provetes *normais*; à direita, para provetes *carbonatados*. Concluiu-se que no caso de provetes *normais*, a resistividade decresce com a incorporação de cal hidratada. Assinala-se que a sua incorporação na composição do betão é realizada à custa da substituição de agregado, em massa, e esta permuta por um material menos compacto poderá explicar a diminuição dos valores de resistividade. No caso de provetes *carbonatados*, não há evidências claras que a introdução de cal hidratada seja também pior. Em termos médios, os resultados são ligeiramente piores, mais baixos, do que a referência: 204.1, 197.6, 196.4 e 192.6 $\Omega.m$, desde a *mistura I* à *IV*, respetivamente. Mas, para razões A/L de 0.33 e para uma incorporação até os 5% de cal hidratada as leituras são bem melhores.

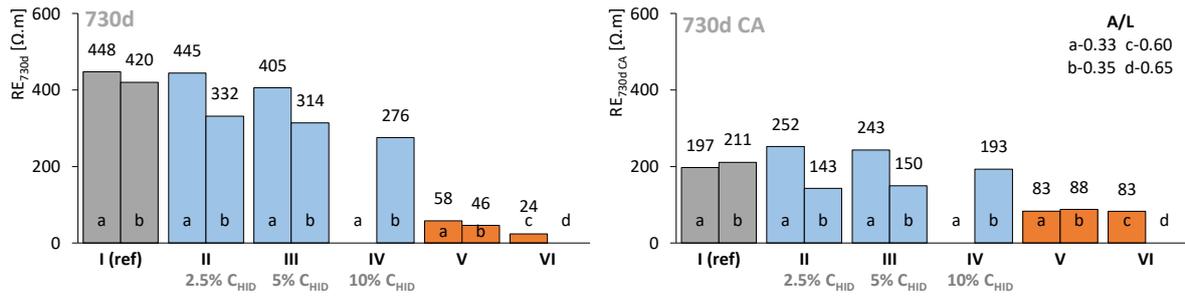


Figura 8.16 - Resistividade elétrica aos 730 dias em provetes *normais* (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

De acordo com os resultados dos ensaios de resistência à compressão e de variação da massa, seria de esperar um aumento mais expressivo da resistividade, pelo menos nas *misturas II e III*. Uma vez que tal não acontece, o ensaio de resistividade elétrica poderá estar a indicar que a carbonatação gera algumas fragilidades na microestrutura e, uma vez mais, o mecanismo de efeito filer. No que respeita às fragilidades, não é ainda possível conhecer e confirmar as eventuais transformações da microestrutura, sendo necessária a análise de outros ensaios, mais adiante. Quanto ao efeito filer, este é também sugerido nos ensaios de variação da massa e da resistência à compressão, justificando que a cal hidratada, ou parte desta, não está a reagir na totalidade com as cinzas volantes, funcionando essencialmente como sistema de empacotamento das partículas e reserva alcalina.

O exame de interdependência com outros ensaios (Figura 8.17) também vai ao encontro destas conclusões: à esquerda, a correlação da resistividade de provetes *carbonatados* com a profundidade de carbonatação; à direita, com a resistência à compressão. Conforme se pode constatar, parece não se verificar uma relação direta causa-efeito e o mesmo se passa para provetes *normais* (não apresentado).

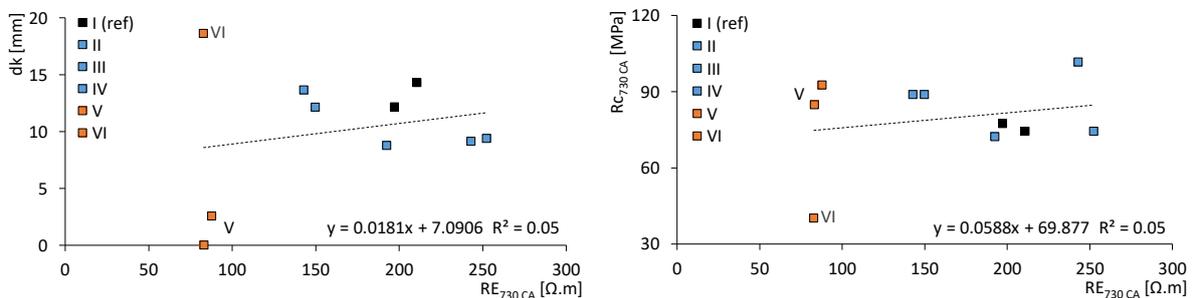


Figura 8.17 - Correlação da resistividade elétrica aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)

Com os mesmos parâmetros utilizados para os ensaios de resistência à compressão e da variação da massa, executou-se também um estudo da sensibilidade da introdução de cal hidratada (Figura 8.18). Como se pode constatar, a evolução da resistividade elétrica é tendencialmente negativa e proporcional ao aumento da incorporação de cal hidratada: uma redução dos registos, entre 6 a 25%, para uma gama de cal hidratada entre 2.5 a 10%, respetivamente. Os coeficientes de determinação são muito elevados, confirmando a boa sensibilidade deste ensaio quando são utilizadas misturas com adições, nomeadamente cinzas volantes e cal hidratada.

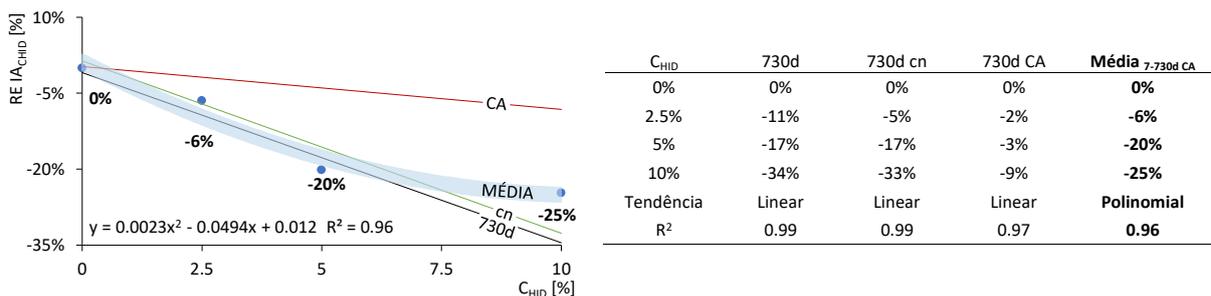


Figura 8.18 - Índice de atividade (IA) da resistividade elétrica em função da cal hidratada (C_{HID}):
tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

As últimas notas referem-se à comparação dos resultados em betões com pastas (Herdeiro, 2017) e argamassas (capítulo 5). Relativamente às pastas, os resultados são tendencialmente semelhantes, se bem que menos expressivos do que nos betões, a partir dos 5% de incorporação de cal hidratada, inclusive. Observa-se, ainda, alguma dispersão de resultados com a idade dos provetes e após carbonatação, sugerindo a possibilidade de fissuração dos provetes.

No que concerne às argamassas, apenas existem dados para provetes *normais* e estes são antagónicos, uma vez que a resistividade dos provetes com 2.5 a 10% de cal hidratada é superior à referência. Não existem muitas mais explicações para o sucedido, para além de que os testes das argamassas foram efetuados apenas aos 40 dias de idade, podendo ser este um dos fatores que tenha contribuído para a discrepância de resultados.

8.6.2 Análise adimensional

Como foram realizados ensaios em provetes 150x150x150 mm³, executou-se também um estudo de sensibilidade em função das dimensões dos provetes, nos mesmos moldes que o realizado para o ensaio da variação da massa. Os resultados encontram-se na Figura 8.19: à esquerda, a evolução no tempo; à direita, após carbonatação acelerada. Um elemento importante adquirido refere-se ao facto da

resistividade elétrica ser, como base, superior nos provetes com menores dimensões, independentemente da mistura a ser testada. Possivelmente porque o meio de propagação é mais escasso, logo com maiores descontinuidades por unidade de volume, com reflexo direto na resistividade.

Tendo este princípio como ponto de partida, regista-se que os rácios mais elevados são, sem dúvida, os respeitantes às misturas simples de cimento (I), seguido da referência (II) e por fim, as misturas com cal hidratada (III a IV). Mais, estas observações são válidas para provetes *normais e carbonatados*. Já foram debatidos na mesma análise para a variação da massa, as possíveis explicações e, a resistividade elétrica vem, de certa forma, confirmar as mesmas conclusões, principalmente no que se refere à incorporação de cal hidratada: a possibilidade de carbonatação rápida da cal hidratada presente nas zonas mais exteriores dos provetes; bem como, o melhor desempenho em peças de betão que maximizem o rácio entre a área exposta aos agentes atmosféricos e o seu volume.

No entanto, existe uma diferença relevante face à variação da massa, que é necessário evidenciar. Os dados da resistividade elétrica permitem aceitar, mais facilmente, a hipótese de lixiviação seletiva das misturas com cal hidratada. Isto é, provetes com mais cal hidratada - mais alcalinos - podem eventualmente lixiviar mais, por efeito de um maior gradiente de pH entre estes e a solução da cura. Uma vez que o rácio entre área e volume é superior nos provetes de menores dimensões (eq. 8.3 e 8.4), estes podem ser mais suscetíveis à lixiviação, resultando em registos muito mais baixos, tal como observado na Figura 8.19.

Mesmo perante a possibilidade desta explicação, de lixiviação seletiva, é necessário explicar os resultados da variação da massa, chegando a uma zona relativamente paradoxal, difícil de escapar. O que leva a sugerir que a lixiviação é uma possibilidade, sim, mas não existem ainda evidências suficientes.

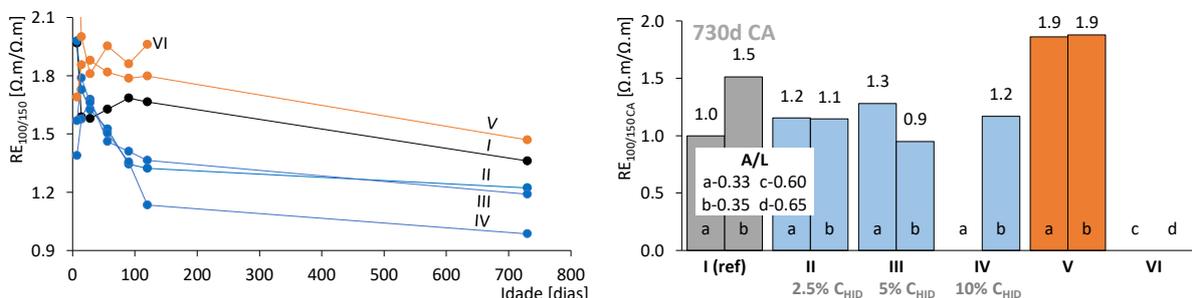


Figura 8.19 - Rácio da resistividade elétrica de provetes 100 e 150: evolução no tempo (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

8.7 Ultrassons

8.7.1 Análise dos provetes com 100 mm de aresta

Os resultados do ensaio de ultrassons executado nos provetes 100x100x100 mm³ estão vertidos no Quadro 8.5: à esquerda, os valores absolutos traduzidos em tempo percorrido; à direita, os respetivos coeficientes de variação. Estes são essencialmente devidos a eventuais pequenas diferenças nas dimensões dos provetes, sendo na globalidade reduzidos, com tendência a decrescer com a idade e com a carbonatação acelerada.

Quadro 8.5 - Resultados do ensaio de ultrassons em valores absolutos do tempo percorrido (esq) e respetivos coeficientes de variação (dir)

Desig. A/L	Idade [dias] / US [μs]										Idade [dias] / c.v. [%]									
	7	14	28	56	90	120	730	730 cn	730 CA		7	14	28	56	90	120	730	730 cn	730 CA	
I	a	0.33	20.5	20.3	19.9	19.6	19.5	19.5	19.4	19.3	19.1	1.4%	0.6%	0.5%	0.6%	0.3%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	b	0.35	21.0	20.8	20.5	20.2	20.1	20.1	19.5	19.4	19.2	0.8%	0.2%	0.6%	1.1%	1.5%	1.5%	0.2%	0.2%	0.2%
II	a	0.33	20.3	20.2	20.1	20.0	20.0	19.9	19.9	19.2	19.2	0.6%	0.6%	1.4%	0.4%	1.1%	0.3%	0.0%	0.0%	0.0%
	b	0.35	21.4	21.1	20.7	20.4	20.2	20.2	19.7	19.6	19.4	2.1%	2.5%	2.1%	1.6%	1.8%	2.4%	0.0%	0.0%	0.0%
III	a	0.33	21.2	20.8	20.4	20.0	19.8	19.9	19.6	19.7	19.4	1.6%	0.4%	1.0%	1.4%	1.0%	1.2%	0.3%	0.7%	0.3%
	b	0.35	21.5	21.0	20.6	20.2	20.1	20.1	19.8	19.7	20.0	1.5%	1.5%	1.0%	1.0%	1.6%	1.0%	0.0%	0.5%	0.0%
IV	b	0.35	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	19.9	19.8	20.1	20.1	1.0%	1.0%	1.0%	0.2%	0.8%	1.2%	1.7%	0.2%	0.0%
V	a	0.33	20.6	20.6	20.6	20.6	20.5	20.5	19.1	19.1	19.0	0.7%	0.4%	0.6%	1.2%	1.1%	1.4%	1.3%	2.3%	0.0%
	b	0.35	20.8	20.8	20.7	20.7	20.6	20.6	19.7	19.7	19.4	2.7%	1.0%	2.4%	5.4%	3.9%	1.3%	0.0%	1.2%	0.0%
VI	c	0.60	23.3	22.7	21.9	21.8	21.6	21.5	20.4	20.3	20.1	1.2%	1.2%	1.5%	1.3%	0.4%	0.0%	0.0%	1.2%	0.0%
	d	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

cn - carbonatação natural; CA - carbonatação acelerada

Na Figura 8.20 exibem-se os resultados sob a forma de gráficos de evolução, nos mesmos moldes que os anteriores: no canto superior esquerdo, a visão de conjunto; nos restantes, a evolução para cada uma das misturas, incluindo os registos após carbonatação natural e acelerada. A visão de conjunto mostra que o tempo de propagação dos ultrassons diminui globalmente com a idade dos provetes: conforme se vão produzindo as reações hidráulicas e pozolânicas, a matriz do betão densifica-se, melhorando as condições de propagação dos ultrassons. Neste contexto, é muito evidente que quase todas as misturas com adições (*I-b* a *III-b*) apresentam uma diminuição mais acentuada.

Também se observa um paralelismo com os desenvolvimentos observados no ensaio de resistividade elétrica uma vez que os melhores resultados, registos mais baixos, também pertencem à mistura de referência (*I-b*) e os piores resultados são referentes às *misturas IV-b* e *V-b*. Tal sugere os seguintes agrupamentos: de um lado, as misturas com adições até aos 5% de incorporação de cal hidratada; do outro lado, as restantes.

Na mesma figura, são apresentados os desenvolvimentos do tempo de propagação dos ultrassons por mistura, destacando-se que o ensaio é muito sensível à razão A/L para todas as idades, ao contrário do ensaio de resistividade elétrica, onde esta diferença não é tão expressiva até aos 90 ou 120 dias. A explicação é, de certa forma, comum: misturas com menos água na amassadura, originam matrizes menos porosas, resultando em menores tempos propagação dos ultrassons. Também por este motivo, a mistura simples com elevada razão A/L (VI-c) regista valores elevados até aos 120 dias de idade, provavelmente devido à sua elevada porosidade, de tal forma que a escala vertical do gráfico é diferente da das restantes misturas.

No que respeita aos efeitos da carbonatação, regista-se uma tendência geral de melhoria, no caso do ensaio acelerado. Já para a carbonatação natural, os gráficos apresentados não evidenciam variações assinaláveis, impossibilitando uma análise e interpretação adequadas.

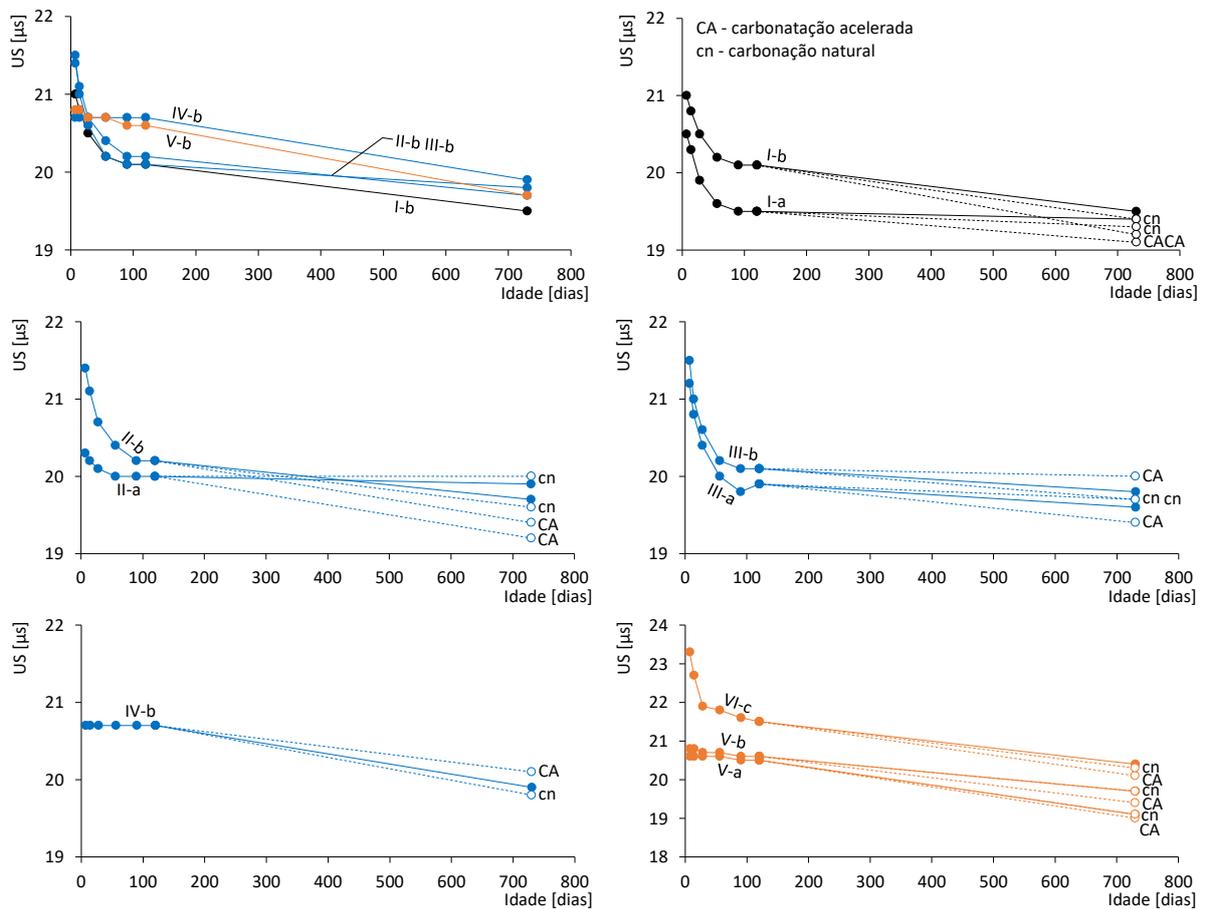


Figura 8.20 - Evolução do tempo de propagação dos ultrassons até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)

De facto, o estudo dos dois modelos de carbonatação sob a forma de índice de atividade (*IA*) face às condições normais (Figura 8.21) esclarece que o ensaio natural não exerce nenhuma influência marcante, possivelmente porque o tempo de exposição não é o suficiente. Já no caso do ensaio acelerado, é possível tecer conclusões: pode constatar-se que a carbonatação é benéfica para a maioria das misturas, uma vez que apenas as *misturas III-b e IV-b* registam o aumento do tempo de ultrassons, o que indicia que poderá não ter interesse incorporar mais do que 5% de cal hidratada. Neste contexto, o melhor resultado corresponde à *mistura II-a*, com 2.5% de incorporação.

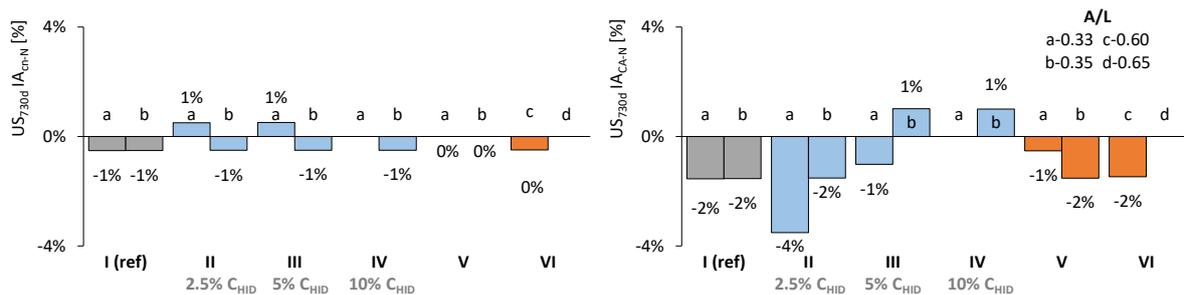


Figura 8.21 - Índice de atividade (*IA*) do tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. *normais* (esq) e após carbonatação acelerada vs. *normais* (dir)

Apesar da *mistura II-a* alcançar o melhor índice de atividade, a incorporação de cal hidratada não é, de facto, benéfica em termos absolutos. E para demonstrar melhor o papel desempenhado pela cal hidratada, apresenta-se uma análise dos resultados aos 730 dias de idade (Figura 8.22): à esquerda, para provetes *normais*; à direita, para provetes *carbonatados*. Em ambos os casos, a cal hidratada origina aumentos do tempo de propagação dos ultrassons, ou seja, resulta em piores registos.

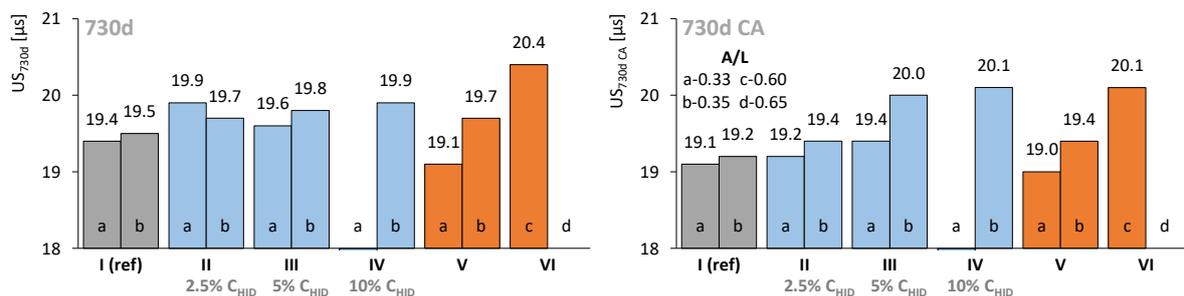


Figura 8.22 - Tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias em provetes *normais* (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

Estes resultados vêm confirmar três conclusões obtidas nos ensaios de resistividade elétrica. A primeira, referente à possibilidade do processo de carbonatação originar fragilidades na microestrutura. A segunda,

a hipótese de que cal hidratada poderá não estar a reagir na sua totalidade com as cinzas volantes, funcionando essencialmente como filler e reserva alcalina. A terceira conclusão, devido ao facto da introdução da cal hidratada ser realizada à custa de agregado, ou seja, a substituição de um material muito sólido por um pó, poderá dar origem a um aumento do tempo propagação dos ultrassons.

As correlações entre o tempo de propagação dos ultrassons de provetes *carbonatados* e a profundidade de carbonatação (Figura 8.23 esq), ou da resistência à compressão (Figura 8.23 dir), demonstram que não existem tendências bem definidas. Mantem-se a falta de interdependência quando se confrontam provetes *normais*: $R^2=0.37$ e 0.11 , no caso de comparação com a profundidade de carbonatação e a resistência à compressão, respetivamente. Tal como no ensaio de resistividade elétrica, estes dados enfatizam que é mais importante observar o ensaio de ultrassons como um teste qualitativo, ou seja, complementar aos restantes ensaios. Na prática e neste contexto, sugere claramente que com a introdução da cal hidratada existem alterações microestruturais da matriz.

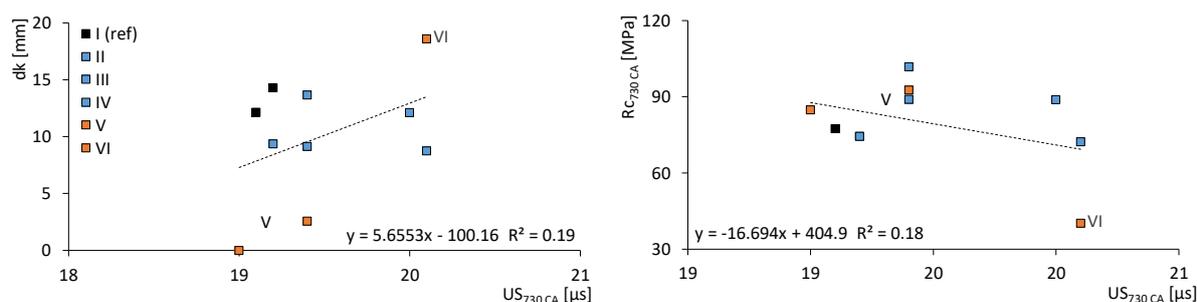


Figura 8.23 - Correlação do tempo de propagação dos ultrassons aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)

Da mesma forma que foi realizado para os anteriores ensaios, procedeu-se a um estudo à sensibilidade da introdução de cal hidratada, exposto na Figura 8.24.

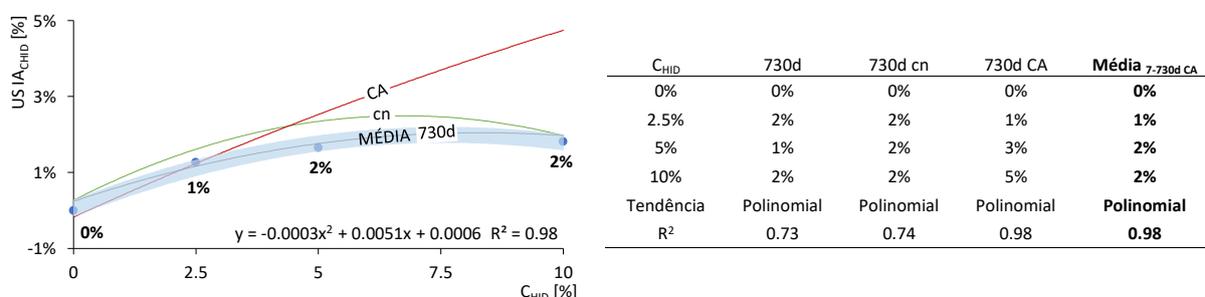


Figura 8.24 - Índice de atividade (IA) do tempo de propagação dos ultrassons em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Conclui-se que de todos os ensaios não destrutivos, o de ultrassons é o menos sensível à incorporação de cal hidratada: em termos médios, a incorporação de 2.5 a 10% de cal hidratada origina um acréscimo do tempo de propagação dos ultrassons entre 1 a 2%, respetivamente. Note-se, no entanto, que os resultados são bastantes consistentes e que um ligeiro acréscimo neste ensaio pode ser indicador de uma alteração com alguma monta e que pode, muito provavelmente, relacionar-se com descontinuidades existentes na matriz.

Por fim, desenvolve-se a análise comparativa dos resultados de betões com pastas (Herdeiro, 2017). Tal como sucede com a resistividade elétrica, os resultados de ultrassons em pastas estão em sintonia com os resultados em betões, mas apenas para provetes *normais*. No caso dos provetes *carbonatados* em pastas, como estes apresentam bastante fissuração, os tempos de propagação dos ultrassons “disparam”, alterando completamente a lógica de comparação.

Já foi referido nesta investigação que tanto nos betões como nas argamassas (capítulo 5), não é visível a *olho nu* qualquer tipo de fissuração, podendo ser um indicio de que, eventualmente, a sua presença é mitigada pela presença de agregados, pelo menos de forma parcial.

8.7.2 Análise adimensional

Tal como realizado nos ensaios da variação da massa e da resistividade elétrica, elaborou-se também uma análise adimensional para os ensaios de ultrassons. Neste caso, até de forma mais natural, uma vez que é possível transformar o tempo de propagação dos ultrassons (μs) em velocidade (ms^{-1}), sendo estes últimos resultados não dependentes da dimensão dos provetes. Desta forma, usam-se os rácios entre as velocidades nos provetes de 100 mm e 150 mm de aresta. Na Figura 8.25 encontram-se os resultados destes rácios ao longo do tempo (à esquerda) ou após a carbonatação acelerada (à direita).

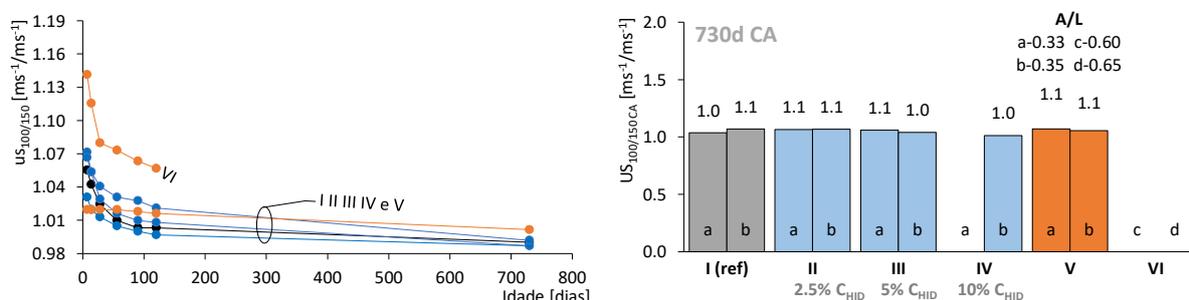


Figura 8.25 - Rácio da velocidade de propagação dos ultrassons de provetes 100 e 150: evolução no tempo (esq) e após carbonatação acelerada (dir)

Comprova-se que os rácios são muito próximos e tendem para a unidade, com o aumento do tempo de cura, não sendo por isso mesmo, possível detetar qualquer indicio que possa sugerir uma lixiviação ou carbonatação adicional. Contrariamente aos ensaios de variação da massa e da resistividade elétrica, o ensaio de ultrassons, aparentemente, não é indicado para este tipo de análise.

8.8 Absorção de água por capilaridade

Os resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade estão vertidos no Quadro 8.6: do lado esquerdo, os valores absolutos e respetivos coeficientes de variação do coeficiente de capilaridade, S_m ; no lado direito, os mesmos registos relativamente aos coeficientes de resistência, R_m . Assim, confirma-se que os coeficientes de variação dos coeficientes de capilaridade são muito mais reduzidos do que os de resistência: possivelmente porque os últimos incorporam um elevado grau de subjetividade na sua determinação. Também, se concluiu que após a carbonatação acelerada os coeficientes de variação tendem a aumentar, sugerindo perda de homogeneidade microestrutural.

Quadro 8.6 - Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade: valores absolutos (esq) e respetivos coeficientes de variação (dir)

Desig.	A/L	Idade [dias]										Idade [dias] / c.v. [%]																	
		S_m [kg/(m ² .h ^{0,5})]					R_m [h/m ²]					S_m					R_m												
		28	120	730	730	cn	730	CA	28	120	730	730	cn	730	CA	28	120	730	730	cn	730	CA	28	120	730	730	cn	730	CA
I	a	0.33	0.23	0.16	0.18	0.25	0.35	4.5	2.0	1.7	1.3	0.4	10%	8%	4%	-	13%	6%	14%	7%	-	16%							
	b	0.35	0.24	0.18	0.15	0.17	0.29	1.4	2.2	0.8	0.7	0.2	2%	6%	2%	-	6%	15%	5%	8%	-	9%							
II	a	0.33	0.27	0.21	0.13	0.18	0.34	4.4	2.1	0.8	0.8	0.7	4%	9%	2%	-	11%	18%	47%	4%	-	9%							
	b	0.35	0.28	0.11	0.38	0.29	0.58	3.3	2.7	1.2	1.1	0.2	5%	5%	5%	-	9%	17%	3%	7%	-	23%							
III	a	0.33	0.26	0.23	0.14	0.18	0.45	10.9	7.8	1.5	1.0	0.3	3%	3%	2%	-	55%	16%	13%	8%	-	9%							
	b	0.35	0.21	0.12	0.25	0.29	0.51	1.9	3.2	0.7	0.6	0.3	5%	2%	3%	-	21%	12%	7%	10%	-	14%							
IV	b	0.35	0.21	0.21	0.24	0.27	0.35	0.7	0.6	1.7	0.8	0.4	4%	3%	4%	-	18%	20%	13%	16%	-	13%							
V	a	0.33	0.13	0.10	0.17	0.10	0.17	8.1	1.2	2.3	0.4	0.4	8%	8%	8%	-	3%	9%	17%	2%	-	8%							
	b	0.35	0.08	0.10	0.12	0.14	0.11	6.7	3.8	1.5	0.8	0.6	8%	31%	4%	-	7%	10%	9%	11%	-	10%							
VI	c	0.60	-	-	0.48	0.59	0.52	-	-	6.7	3.5	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
	d	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							

cn - carbonatação natural; CA - carbonatação acelerada

A análise gráfica do coeficiente de capilaridade, S_m , da visão de conjunto ao longo do tempo (Figura 8.26 esq), mostra que o melhor resultado é o alusivo à mistura simples de cimento (I-b), seguido da referência (I-b) e, finalmente, as misturas com cal hidratada (II-b a IV-b).

Na mesma figura são apresentados os desenvolvimentos deste coeficiente para cada mistura (Figura 8.26 dir), sendo de realçar a existência de alguma dispersão nos registos das misturas com cal hidratada (II a IV), principalmente até aos 120 dias de idade. Mas, tal poderá ser relativizado, pois provavelmente

pode dever-se ao erro do próprio ensaio. Mesmo assim, é possível distinguir que existe alguma suscetibilidade à razão A/L , principalmente a longo prazo: as misturas com mais água de amassadura exibem maiores coeficientes de capilaridade, uma vez que têm maior porosidade. Também é possível confirmar que, em geral, a capilaridade tende a decair com a idade. Mas, o mais relevante é a constatação de que o processo de carbonatação gera um aumento dos coeficientes de capilaridade nas misturas com cal hidratada, sugerindo uma alteração do sistema poroso, sendo mais evidente após carbonatação acelerada.

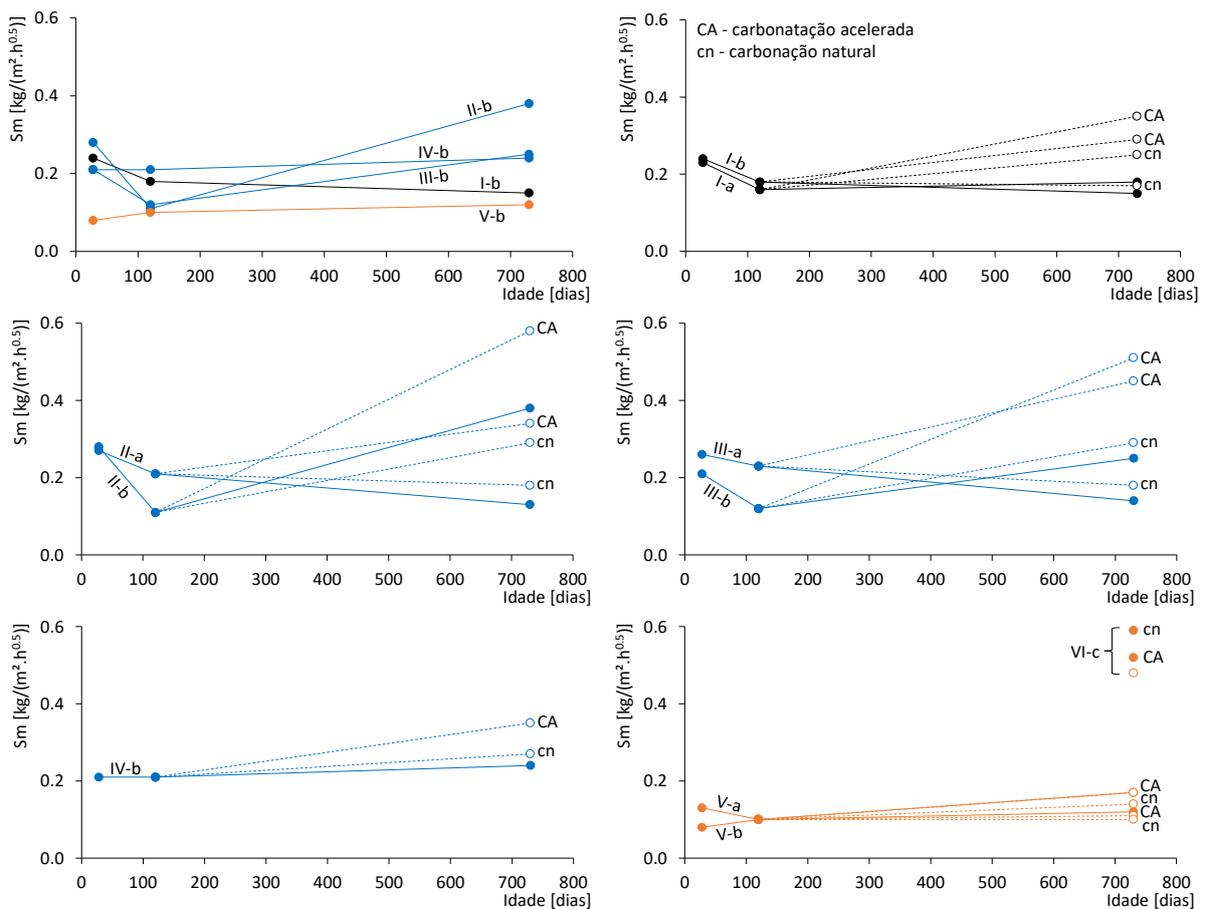


Figura 8.26 - Evolução do coeficiente de capilaridade até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)

O estudo restrito aos 730 dias de idade do coeficiente de capilaridade, S_m , (Figura 8.27), tanto em valores absolutos, à esquerda, ou sob a forma de índice de atividade de provetes *carbonatados* vs. *normais*, à direita, mostra precisamente que a *mistura VI-c* é a que apresenta o maior coeficiente, muito provavelmente devido à sua elevada razão A/L . Também se confirma que a introdução de cal hidratada é penalizadora, em termos médios, por mistura (*III a IV*), tanto para provetes *normais* como provetes

carbonatados. Inclusivamente, após carbonatação acelerada, são precisamente estas misturas que apontam maiores transformações: o índice de atividade das misturas com cal hidratada está entre 46 a 221%; o das misturas binárias baliza-se entre 93 a 94%.

Estes resultados não são propriamente uma surpresa, uma vez que estão em linha com os registos da resistividade elétrica, em valores absolutos, (Figura 8.16) e de ultrassons (Figura 8.22). Mas, pelo contrário, não estão em sintonia com os ensaios de resistência à compressão (Figura 8.4) e da variação da massa (Figura 8.8). De facto, uma vez que os primeiros poros a serem preenchidos são os de maiores dimensões, estes são retratados pelo coeficiente de capilaridade, o que não explica os elevados registos da resistência à compressão das misturas ternárias (*II-b a IV-b*).

Assim, podem propor-se três hipóteses para o pior desempenho da capilaridade das misturas com cal hidratada. Primeiro, sabe-se que uma elevada incorporação de elementos finos, sem reatividade, poderá aumentar a absorção capilar (Coutinho e Gonçalves, 1994). A cal hidratada é de facto bastante fina, com $d_{50}=3.80\mu\text{m}$ (Quadro 4.21) e no caso de não reagir com as cinzas volantes ou com o dióxido de carbono funciona como filer. A segunda, ao facto da introdução da cal hidratada ser realizada à custa da substituição de agregados, em massa: a absorção de água dos agregados baliza-se entre 0.7 a 1.2% (Quadro 4.7), o que permite considerar-se, com um bom grau de certeza, que a porosidade da pasta do betão é superior à dos agregados. Por fim, a terceira possibilidade deve-se a uma eventual lixiviação do hidróxido de cálcio ou até do carbonato de cálcio.

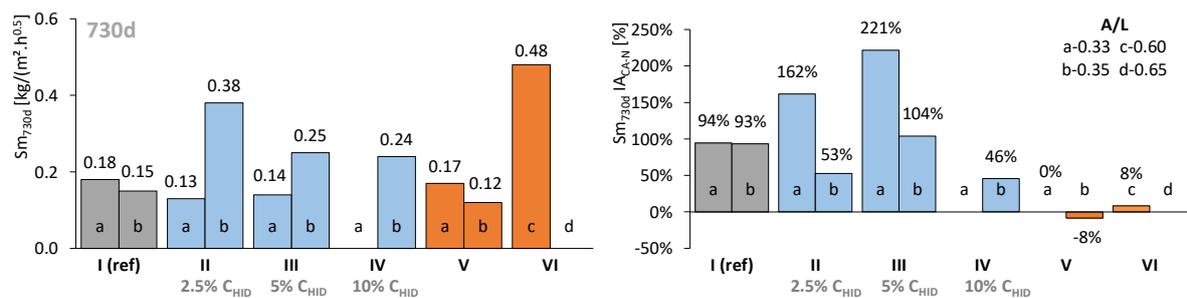


Figura 8.27 - Coeficiente de capilaridade aos 730 dias em valores absolutos (esq) e índice de atividade (*IA*) dos provetes *carbonatados vs. normais* (dir)

De igual forma, expõe-se a investigação ao coeficiente de resistência, R_m (Figura 8.28), observando-se mais uma vez que a *mistura VI-c* é detentora do maior registo, com a mesma explicação: elevada quantidade de água na sua amassadura. Os outros dados para as restantes misturas são semelhantes, mantendo-se a tendência após carbonatação acelerada. Nestas circunstâncias, os próprios índices de

atividade podem ser considerados semelhantes para as *misturas I a VI*, uma vez que a dispersão dos resultados é elevada.

Sendo assim, o fundamental é a constatação de que os coeficientes de resistência diminuem expressivamente após carbonatação acelerada. Estes refletem a finura do sistema poroso capilar (ASTM, 2007; CEN, 2002), sugerindo a diminuição dos pequenos poros após o processo de carbonatação.

Por isso, pode-se considerar que, genericamente, após carbonatação os coeficientes de capilaridade aumentam e os coeficientes de resistência diminuem. Por outras palavras, os provetes sofrem um aumento dos grandes poros e uma diminuição dos pequenos poros, situação que se reflete com maior expressão nas misturas com adições.

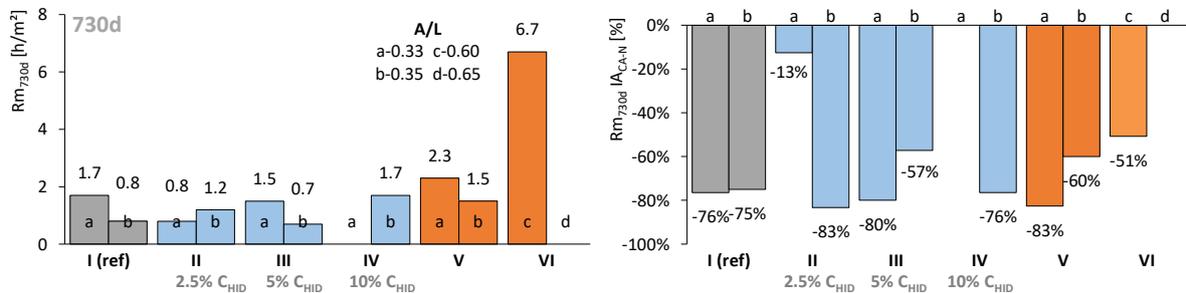


Figura 8.28 - Coeficiente de resistência aos 730 dias em valores absolutos (esq) e índice de atividade (IA) dos provetes carbonatados vs. normais (dir)

Relativamente à carbonatação natural, os resultados demonstram que esta apresenta a mesma tendência da carbonatação acelerada, mas com índices de atividade mais reduzidos, quer sejam de capilaridade ou de resistência (Figura 8.29). Isto é, o ensaio é muito sensível a uma menor intensidade de exposição.

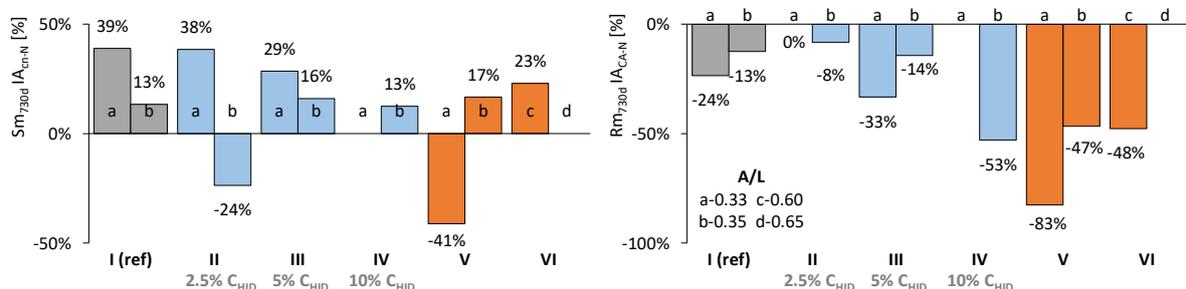


Figura 8.29 - Índice de atividade (IA) aos 730 dias, de provetes após carbonatação natural vs. normais, dos coeficientes de capilaridade (esq) e de resistência (dir)

Mas mais importante, é a verificação de que as magnitudes dos índices de atividades da carbonatação natural são, a par da resistividade elétrica, as mais elevadas face aos restantes ensaios. Assim, considerando o reduzido tempo de carbonatação natural (365 dias), estes resultados podem indicar que a modificação da distribuição da rede porosa sucede logo nos primeiros períodos de exposição, principalmente o aumento dos grandes poros e a diminuição dos pequenos poros.

Por outro lado, a absorção de água por capilaridade possui alguma correlação com a profundidade de carbonatação, em condições aceleradas, estando esta análise representada na Figura 8.30, considerando os coeficientes de capilaridade (esq) e de resistência (dir). A correlação parece inexistente para o coeficiente de resistência e moderada para o coeficiente de capilaridade. Sendo esta última o objeto fundamental, pode-se considerar que de algum modo o ensaio retrata bem as consequências do processo de carbonatação.

A correlação destes coeficientes referentes a provetes *normais* não é tão interessante: R^2 de 0.42 e 0.12, para Sm e Rm , respetivamente (não apresentado), o que indicia que embora estas propriedades do betão sejam importantes, não são as decisivas para o controlo da carbonatação. Pelo menos, quando é analisado um leque de provetes com composições distintas.

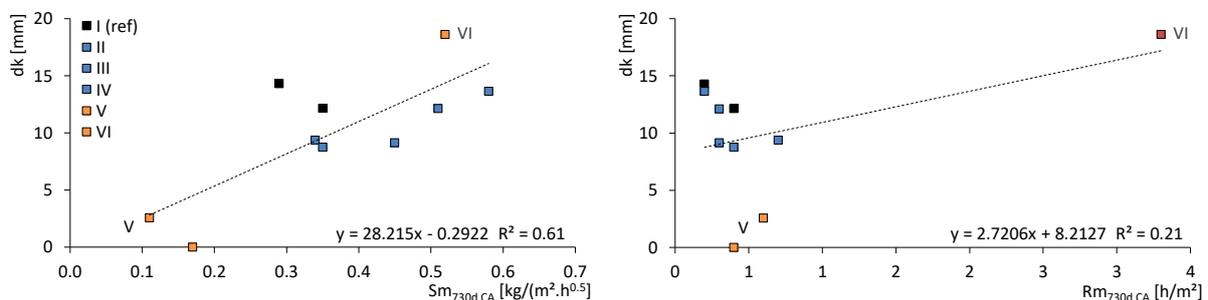


Figura 8.30 - Correlação da profundidade de carbonatação com o coeficiente de capilaridade aos 730 dias, após carbonatação acelerada (esq) e com o coeficiente de resistência (dir)

O estudo da sensibilidade da introdução de cal hidratada (Figura 8.31) foi interpretado com os mesmos moldes dos ensaios anteriores. Tanto o coeficiente de capilaridade, Sm , como o coeficiente resistência, Rm , são incrementados com a cal hidratada: sendo 20 a 29% superiores para o Sm e 21 a 48% para o Rm . Estes registos são indicadores de que, em termos globais, a incorporação de cal hidratada é penalizadora.

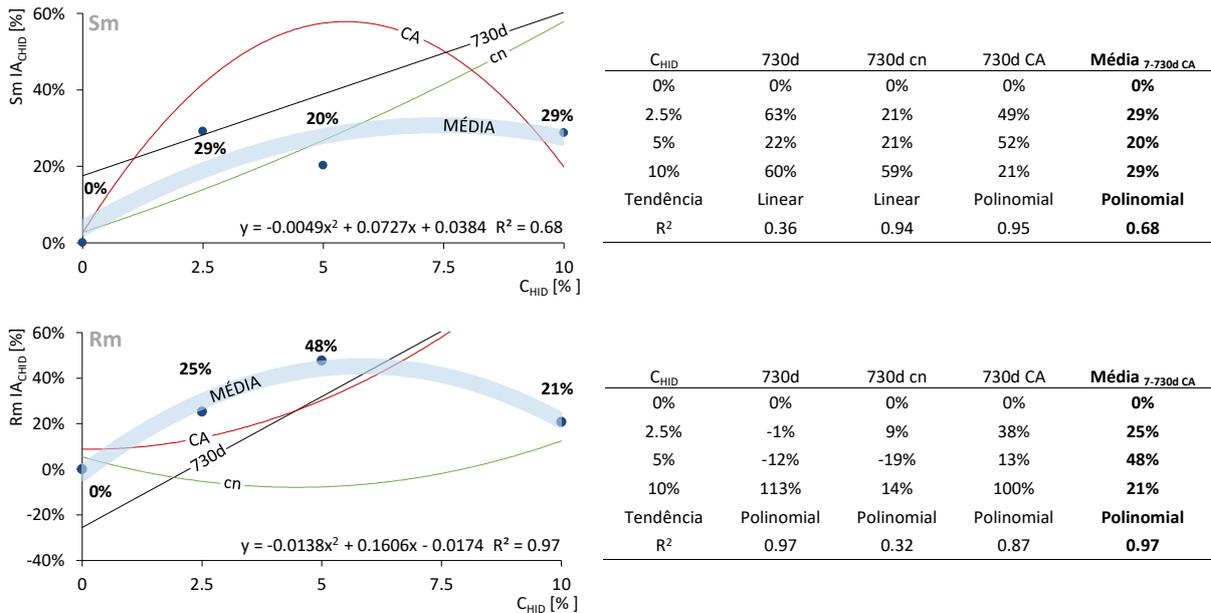


Figura 8.31 - Índice de atividade (*IA*) do coeficiente de capilaridade e de resistência em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Por fim, compara-se o desempenho dos ensaios em betões com os das pastas (Herdeiro, 2017) e argamassas (capítulo 6). Em todas estas investigações validam-se dois pontos comuns: primeiro, a carbonatação gera o aumento dos coeficientes de capilaridade e a diminuição dos coeficientes de resistência; segundo, a introdução de cal hidratada é penalizadora, quer seja para provetes *normais* ou *carbonatados*.

Mas, o resultado mais significativo talvez seja referente à investigação das pastas, onde é observado após carbonatação acelerada, um aumento absolutamente extraordinário dos coeficientes de capilaridade - cerca de 10 vezes superiores - que pressupõe a existência de alterações dramáticas na microestrutura, tal como a fissuração dos provetes, sendo visível mesmo à vista desarmada. Os ensaios de resistividade elétrica e de ultrassons também sinalizam estas transformações, mas nada comparado à sensibilidade do ensaio de capilaridade. Desta forma, pode-se concluir com algumas cautelas, que a carbonatação induz a retração por carbonatação e a presença de agregados, tanto nas argamassas como nos betões, confere alguma estabilidade dimensional, o que pode ser bastante relevante para exposições mais intensas ao dióxido de carbono ou em construções mais sensíveis a este tipo de ataque.

8.9 Absorção de água por imersão

Os resultados do ensaio de absorção de água por imersão estão expostos no Quadro 8.7: à esquerda, os valores absolutos; à direita, os respetivos coeficientes de variação. Estes últimos são, em geral,

reduzidos e na maioria das misturas - seis em nove – observa-se o seu aumento após o ensaio de carbonatação acelerada.

Quadro 8.7 - Resultados do ensaio de absorção de água por imersão: valores absolutos (esq) e respetivos coeficientes de variação (dir)

Desig.	Idade [dias] / Ai [%]					Idade [dias] / c.v. Ai [%]					
	28	120	730	730 cn	730 CA	28	120	730	730 cn	730 CA	
I	a	8.5%	8.3%	7.9%	8.0%	7.6%	2.3%	1.5%	1.3%	–	2.4%
	b	9.5%	9.3%	8.6%	8.5%	8.3%	1.5%	0.8%	1.0%	–	1.2%
II	a	8.8%	8.4%	8.2%	8.2%	7.8%	1.3%	1.8%	4.2%	–	3.2%
	b	9.8%	9.2%	8.7%	8.6%	8.4%	0.2%	0.1%	1.9%	–	2.7%
III	a	9.0%	8.3%	8.0%	7.9%	7.7%	1.1%	5.1%	0.9%	–	0.5%
	b	8.7%	8.5%	8.2%	8.2%	8.0%	0.7%	2.1%	1.0%	–	0.5%
IV	b	9.2%	8.5%	8.2%	8.2%	7.9%	0.6%	3.8%	1.3%	–	1.5%
V	a	8.8%	8.6%	8.6%	8.6%	8.5%	4.3%	4.0%	0.9%	–	4.0%
	b	9.0%	8.8%	8.7%	8.7%	8.6%	0.2%	1.6%	1.0%	–	2.2%
VI	c	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	d	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

cn - carbonatação natural; CA - carbonatação acelerada

Tal como nos anteriores ensaios, apresenta-se uma análise de conjunto das misturas mais representativas (Figura 8.32 esq), exibindo que a absorção de água por imersão tende a decrescer com a idade dos provetes. Este facto é de todo o esperado e de acordo com os demais trabalhos experimentais: à medida que as reações vão prosseguindo, a matriz torna-se menos porosa. Uma vez que o ensaio de absorção de água por imersão pode ser representativo da porosidade aberta, os resultados obtidos são coerentes.

Neste contexto, repara-se que no longo prazo a mistura de referência (*I-b*) chega a alcançar a mistura simples de cimento (*V-b*), possivelmente devido à continuidade das reações pozolânicas da primeira. Salienta-se, também, que as misturas com cal hidratada (*III-b a IV-b*) apresentam desempenho igual ou melhor do que a de referência.

Com a análise dos resultados por mistura (Figura 8.32 dir), conclui-se que existe uma boa sensibilidade à razão *A/L*, uma vez que as misturas com mais água na sua composição assinalam uma maior porosidade. Os gráficos sugerem, também, que para a generalidade das misturas a exposição ao dióxido de carbono resulta na diminuição da porosidade, quer seja no ensaio de carbonatação natural quer seja no acelerado.

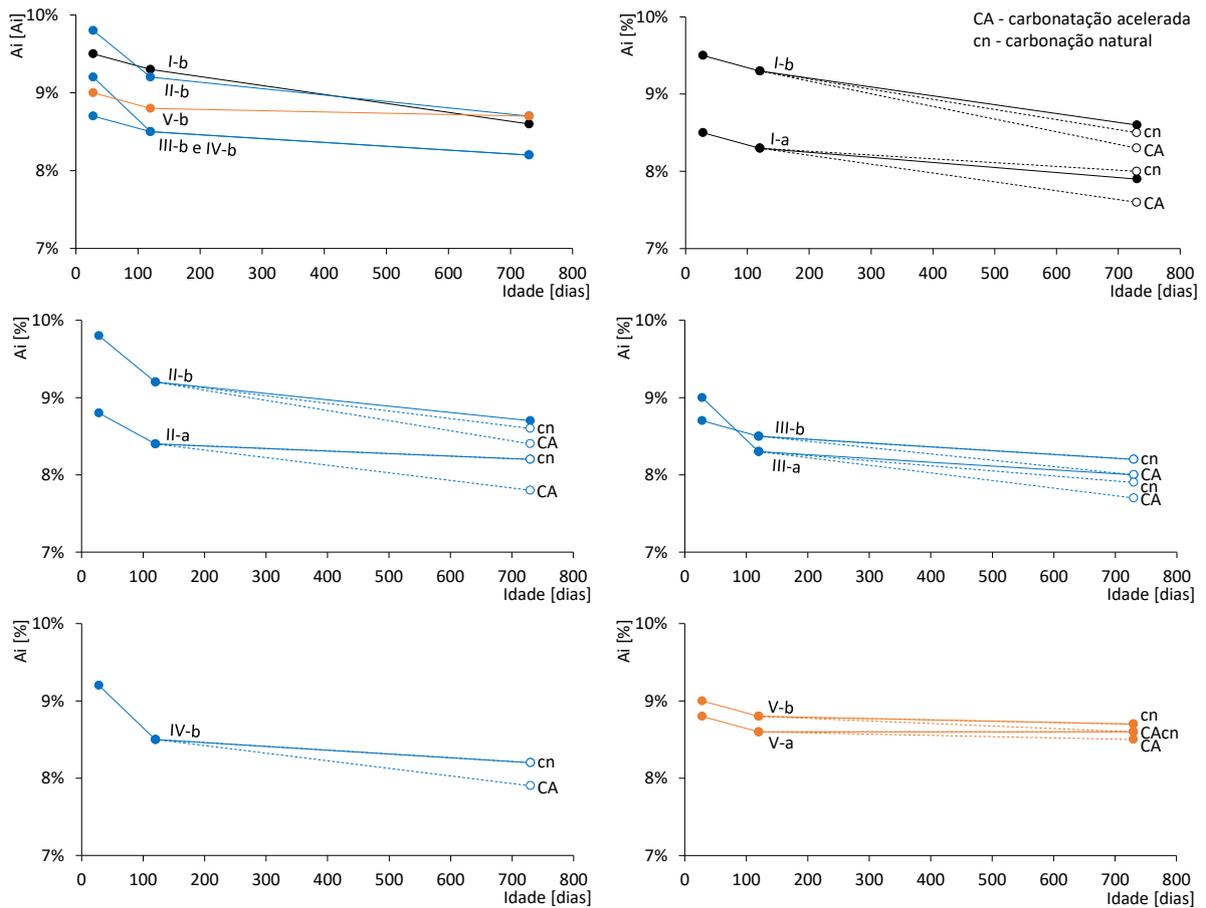


Figura 8.32 - Evolução da absorção de água por imersão até aos 730 dias: visão de conjunto (sup esq) e por mistura (restantes)

Esta diminuição da porosidade após carbonatação não é tão nítida no ensaio natural (Figura 8.33 esq). Contrariamente ao ensaio de absorção de água por capilaridade, é necessário uma maior intensidade de exposição para que sejam sentidos os seus efeitos, presumivelmente, porque a absorção de água por imersão não é tão representativa da superfície mais exterior do betão. Já o ensaio acelerado (Figura 8.33 dir) mostra uma tendência bem definida para todas as misturas.

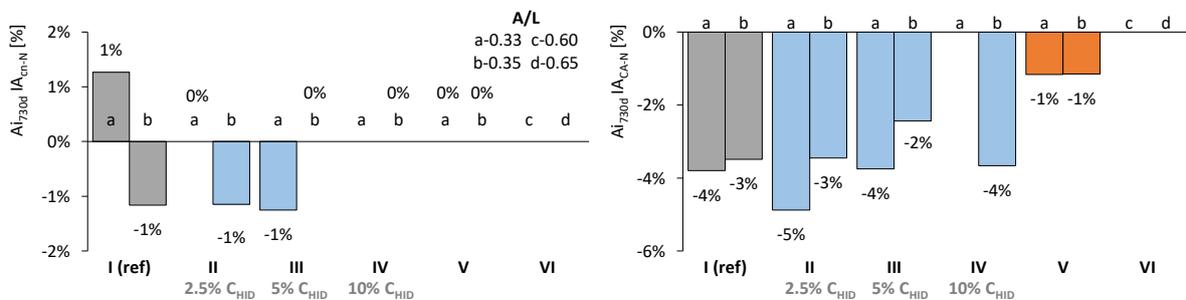


Figura 8.33 - Índice de atividade (I_A) da absorção de água por imersão aos 730 dias dos provetes após carbonatação natural vs. *normais* (esq) e após carbonatação acelerada vs. *normais* (dir)

Mas, em termos absolutos (Figura 8.34) já é possível determinar com maior rigor o comportamento das diversas misturas, apesar das diferenças entre estas sejam reduzidas. Os melhores resultados em termos médios por mistura são para as que têm 5 e 10% de incorporação de cal hidratada (III e IV), tanto em provetes *normais*, como *carbonatados*.

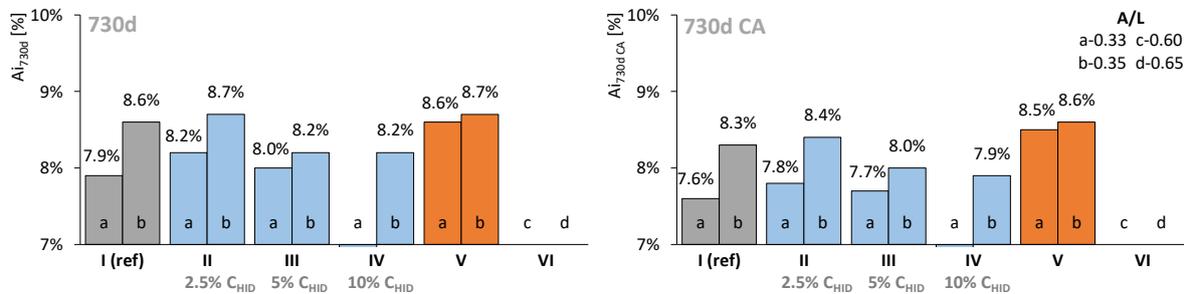


Figura 8.34 - Absorção de água por imersão aos 730 dias em provetes *normais* (esq) e *carbonatados* (dir)

Tal como na generalidade dos ensaios anteriores, a absorção por imersão aos 730 dias após carbonatação acelerada, não tem uma correlação óbvia com a profundidade de carbonatação (Figura 8.35 esq) ou com a resistência à compressão (Figura 8.35 dir), sendo a explicação mais evidente o facto de atuarem vários mecanismos físicos e químicos. Com o desenrolar desta investigação, serão encontrados pontos comuns entre a absorção por imersão e o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, sendo essa discussão realizada no próximo capítulo.

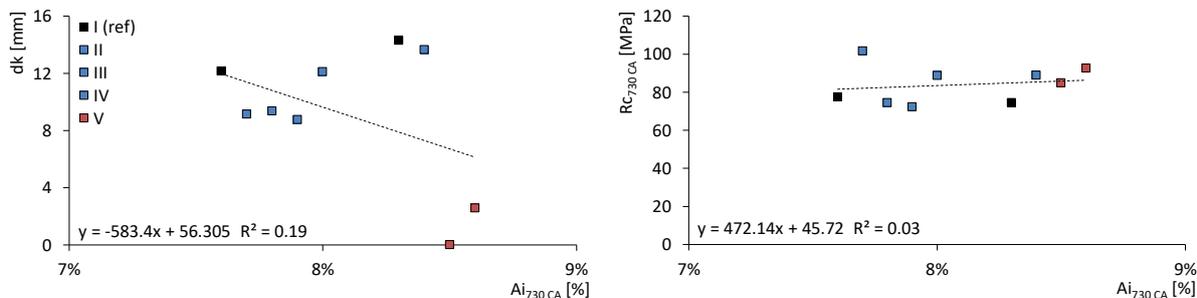


Figura 8.35 - Correlação da absorção de água por imersão aos 730 dias, após carbonatação acelerada, com a profundidade de carbonatação (esq) e com a resistência à compressão (dir)

Com os mesmos pressupostos que os utilizados nos ensaios anteriores, mostra-se também um estudo da sensibilidade da introdução de cal hidratada (Figura 8.36). Este permite identificar a tendência de que a cal hidratada reduz a porosidade do betão, em termos médios, entre 2 a 5% para uma incorporação de cal hidratada entre 5 a 10%, respetivamente. No caso da incorporação de cal hidratada ser de apenas 2.5%, a porosidade aumenta 2%.

Estes dados indiciam que é necessária uma quantidade mínima, crítica, para que a adição da cal hidratada resulte em melhorias na microestrutura. Mas, esta hipótese tem de ser registada com muitas reservas, uma vez que nos restantes ensaios a mesma não é comprovada.

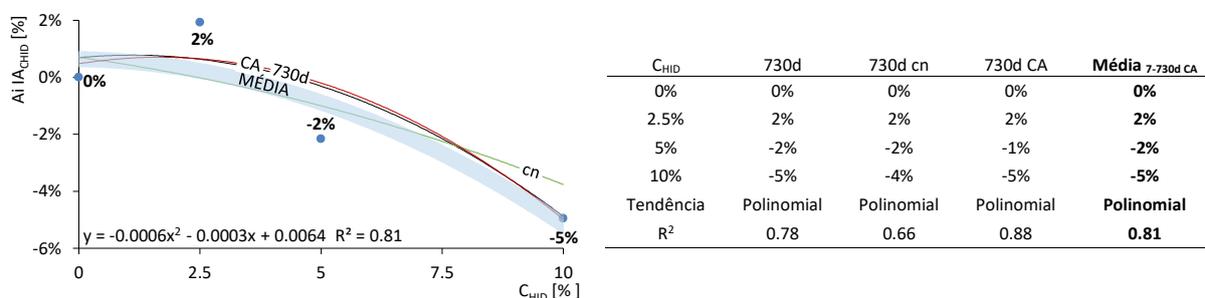


Figura 8.36 - Índice de atividade (IA) da absorção de água por imersão em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Os últimos apontamentos referem-se à comparação dos resultados dos betões com os das pastas (Herdeiro, 2017) e argamassas (capítulo 5). Os dados das três investigações mostram que a carbonatação reduz o coeficiente de absorção. Relativamente ao papel da cal hidratada, esta pode ser benéfica para os betões e argamassas, mas é contraproducente nas pastas. A explicação poderá ser a mesma que a adiantada para o ensaio de absorção de água por capilaridade: as misturas sem agregados tendem a fissurar devido à retração por carbonatação, sendo assim necessário a presença de alguns agregados que permitam contrariar essa tendência.

8.10 Conclusões

Nos próximos parágrafos apresenta-se o resumo de todo o trabalho experimental descrito neste capítulo.

8.10.1 Quantidade de água na amassadura

De uma forma genérica, os diversos ensaios mostram uma boa sensibilidade à razão A/L e sugerem que não é necessária mais água na amassadura para melhorar as reações hidráulicas ou pozolânicas. Excecionalmente, o ensaio de absorção de água por capilaridade apresenta registos menos confiáveis, provavelmente devido à dispersão de resultados.

8.10.2 Coeficientes de variação

Os coeficientes de variação dos diversos ensaios são relativamente reduzidos, especialmente os pertencentes aos ensaios de variação da massa, de ultrasons e de absorção por imersão, descritos por

ordem crescente. Os maiores coeficientes são referentes ao ensaio de absorção de água por capilaridade, uma vez que apresenta maior dispersão de resultados.

Também se concluiu que os coeficientes dos diversos ensaios tendem a aumentar com a idade dos provetes e com a carbonatação, sugerindo alguma perda de homogeneidade microestrutural. Exceção apenas para os ensaios de resistividade elétrica e de ultrassons, cujos coeficientes tendem a reduzir-se com a carbonatação acelerada.

8.10.3 Correlação com a carbonatação e a resistência à compressão

Confirma-se que, de uma forma genérica, não existe uma tendência clara entre os diversos ensaios, quando comparados com a profundidade de carbonatação ou com a resistência à compressão. Encontram-se duas possíveis explicações: em provetes *carbonatados*, devido ao facto da carbonatação alterar as propriedades do betão de forma muito diferenciada, dependendo da sua constituição; em provetes *normais*, provavelmente porque existem vários mecanismos físico-químicos a atuar nas propriedades do betão.

Apenas é identificada uma exceção, referente ao coeficiente de capilaridade em provetes *carbonatados*: os registos mostram uma moderada relação causa-efeito com a profundidade de carbonatação, provavelmente porque este ensaio retrata as consequências globais do processo de carbonatação.

8.10.4 Ensaio em pastas e argamassas

A confrontação dos ensaios em betões com os executados em pastas (Herdeiro, 2017) e argamassas (capítulo 5) mostra que de uma forma global os registos são relativamente semelhantes. Um aspeto importante refere-se à possível fissuração dos provetes após carbonatação, observada facilmente a *olho nu* nas pastas, mas não nos provetes de betão, o que pode indicar que, eventualmente, esta é mitigada devido à presença de agregados, pelo menos de forma parcial.

8.10.5 Desenvolvimento das reações hidráulicas e pozolânicas

Os ensaios de resistência à compressão, de variação da massa, de resistividade elétrica e de ultrassons, comprovam que, tal como o esperado, o desenvolvimento das reações hidráulicas das misturas simples de cimento é expressivamente mais rápido do que o desenvolvimento das reações pozolânicas das misturas com adições.

Este comportamento é particularmente perceptível no ensaio de resistência à compressão, até aos 120 dias de idade, o que sugere ser o tempo necessário para o desenvolvimento inicial das reações pozolânicas.

8.10.6 Análise adimensional

A análise adimensional dos resultados procedentes de provetes de dimensões diferentes pode ser uma forma útil de extrair mais informação sobre as propriedades do betão, principalmente quando são utilizados os ensaios de variação da massa e de resistividade elétrica. A análise adimensional com o ensaio de ultrassons não apresenta sensibilidade suficiente para agregar informação relevante.

No caso das misturas simples de cimento, e das misturas binárias de cimento e cinzas volantes, a análise adimensional não encontra discrepâncias nos resultados, uma vez que os diferentes registos obtidos nos provetes de dimensões diferentes podem ser explicados com demonstrações geométricas. No entanto, tal já não verifica para as misturas ternárias com cal hidratada, sugerindo fortemente que a sua incorporação no betão origina mecanismos diferenciadores, podendo enumerarem-se três: a rápida carbonatação da cal hidratada, principalmente nas zonas mais exteriores dos provetes; as misturas com cal hidratada podem ter o seu desempenho bastante beneficiado em peças de betão que maximizem o rácio entre a área exposta aos agentes atmosféricos e o seu volume; e a lixiviação dos provetes. Admite-se que os dois primeiros mecanismos são os mais prováveis, enquanto o terceiro mecanismo não é totalmente congruente com os resultados da variação da massa.

8.10.7 Processo de carbonatação

O processo de carbonatação altera as propriedades do betão - algumas de forma dramática - sendo identificadas oito possíveis transformações importantes que podem explicar os efeitos da carbonatação sobre o betão: o aumento do volume dos cristais, o aumento da densidade, a menor solubilidade, a diminuição dos microporos, o fecho dos canais de acesso, a redução da porosidade aberta, a fissuração e o aumento do volume dos grandes poros. As seis primeiras são observadas, genericamente, em todas as misturas, sendo por esse motivo as mais evidentes. Segue-se uma descrição sucinta destas transformações.

Primeiro, à medida que decorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio deposita-se no tecido do betão, gerando um aumento de volume dos cristais e uma diminuição da porosidade da matriz: o volume molar do carbonato de cálcio ($36.93 \text{ m}^3/\text{mol}$) é 17% superior ao do hidróxido de cálcio ($31.66 \text{ m}^3/\text{mol}$), correspondendo a um aumento do volume real, que pode ser distinto conforme o tipo

de cristal formado: calcite, aragonite ou vaterite, descrito por ordem do mais estável para o menos estável. Esta hipótese é observada nos ensaios de resistência à compressão, de variação da massa e de absorção de água por imersão.

A segunda alteração refere-se ao aumento da densidade, originada pelo facto da massa molar do carbonato de cálcio (100.1 g/mol) ser 1.35 vezes superior à do hidróxido de cálcio (74.1 g/mol). Por isso, à medida que ocorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, regista-se um maior incremento na variação da massa e menor tempo de propagação dos ultrassons.

A terceira alteração, a menor solubilidade do betão carbonatado, deve-se ao facto da solubilidade em água do carbonato de cálcio (≈ 0.0014 g/100 g a 25 °C) ser muito menor, cerca de 130 vezes que a do hidróxido de cálcio (≈ 0.185 g/100 g a 0 °C), reduzindo os riscos de uma eventual lixiviação e, conseqüentemente, os riscos de maior porosidade. Esta hipótese é sugerida nos ensaios de resistência à compressão e de variação da massa.

A quarta alteração refere-se à diminuição dos microporos, sugerida na descida expressiva do coeficiente de resistência da absorção de água por capilaridade, após carbonatação.

A quinta e a sexta transformação derivam das anteriores, devendo-se a um eventual fecho de canais de acesso ao exterior e a uma redução generalizada da porosidade aberta. Assim, fica impedido o acesso de agentes agressores e, também, a uma eventual lixiviação. Estas alterações podem justificar os melhores resultados da absorção de água por imersão, do coeficiente de resistência da absorção de água por capilaridade e do tempo de propagação dos ultrassons.

Estas seis primeiras alterações explicam para a generalidade das misturas em provetes *carbonatados*, os seguintes registos: o aumento da resistência à compressão, o aumento expressivo da variação da massa, a melhoria generalizada no tempo de propagação dos ultrassons, a diminuição do coeficiente de absorção de água por imersão e a redução do coeficiente de resistência da absorção de água por capilaridade. No entanto, existem exceções de nota, que vem precisamente levantar mais questões sobre a modificação das propriedades do betão, após a carbonatação, nomeadamente: a explicação da redução da capacidade mecânica das misturas binárias com elevado volume de cinzas volantes; ou os piores registos de resistividade elétrica em todas as misturas com adições. Estes factos conduzem às restantes duas alterações, passíveis de explicar o sucedido: a fissuração e o aumento do volume dos grandes poros.

A sétima alteração deve-se à fissuração dos provetes, que pode ter origem na libertação de água durante o processo de carbonatação, passível de gerar retração por carbonatação. Esta cicatrização pode, eventualmente, ser autorreparada pela deposição de carbonato de cálcio nas fissuras, durante ou após a exposição ao dióxido de carbono, no caso de subsistirem reservas suficientes de hidróxido de cálcio, que possam precipitar sob a forma de carbonato de cálcio. No caso das misturas simples de cimento, uma vez que estão aprovisionadas de hidróxido de cálcio em abundância, pode-se dar esta cicatrização. Mas, no caso das misturas com elevado teor de cinzas volantes, poderá já não ser possível, porque o hidróxido de cálcio é consumido pelas cinzas volantes nas reações pozolânicas, ou, simplesmente, transformado em carbonato de cálcio. Não é visível a *olho nu* qualquer fissuração dos provetes, mas sabe-se que numa investigação prévia em pastas (Herdeiro, 2017) esta foi observada de forma clara e expressiva. Esta hipótese pode eventualmente justificar os piores registos das misturas com adições, do coeficiente de capilaridade, da resistividade elétrica e do tempo de propagação dos ultrassons. Além disso, também pode explicar a ampliação dos coeficientes de variação de alguns ensaios, como já foi referido anteriormente.

Por fim, a oitava alteração deve-se ao possível aumento de volume dos grandes poros, o que pode explicar a diminuição da resistência à compressão, o aumento do coeficiente de capilaridade e a diminuição da resistividade elétrica, das misturas com adições.

8.10.8 Carbonatação natural e acelerada

O ensaio de carbonatação acelerada impõe sobre o betão um ataque ambiental muito mais agressivo do que o ensaio sob condições naturais, refletindo-se em profundidades de carbonatação muito mais expressivas, como será confirmado no próximo capítulo. Por este motivo, os 365 dias de exposição do ensaio de carbonatação natural não são suficientes para se obter uma tendência confiável para a generalidade dos ensaios, tais como: a resistência à compressão, a variação da massa, os ultrassons e a absorção de água por imersão.

Mas, são identificadas duas exceções que demonstram elevada sensibilidade à carbonatação natural, nomeadamente os ensaios de resistividade elétrica e de absorção de água por capilaridade (coeficientes de capilaridade e de resistência): os seus resultados mantêm a mesma proporção do que na carbonatação acelerada, mas com menos expressividade. Por este motivo, admite-se que estes dois ensaios são fiáveis e indicados para os casos de intensidades de exposição mais fracas. Mas mais importante, é que sugerem que logo nos primeiros períodos de exposição dá-se a modificação da

distribuição da rede porosa, principalmente o aumento dos grandes poros e a diminuição dos pequenos poros.

8.10.9 Mecanismos da cal hidratada

A incorporação de cal hidratada altera diversas propriedades do betão, sendo sugerido que a sua presença pode estar a atuar em, pelo menos, seis mecanismos fundamentais: a disponibilidade de reagentes para a reação pozolânica, a disponibilidade de reagentes para a reação de carbonatação, o efeito filler, a proteção química, a fissuração e a lixiviação. Nos próximos parágrafos, detalham-se estas hipóteses.

O primeiro, devido à disponibilidade de reagentes para as cinzas volantes, antes do ataque por carbonatação: a cal hidratada, sob a forma de hidróxido de cálcio, pode reagir com as cinzas volantes, originando *CSH* adicional. Tal poderá ocorrer com incremento da massa e do volume da parte sólida, gerando assim, um aumento da densidade da matriz e a diminuição da porosidade, pelo que pode explicar os elevados registos nos ensaios de resistência à compressão e de variação da massa, bem como a menor absorção de água por imersão.

O segundo mecanismo, devido à disponibilidade de reagentes para o dióxido de carbono. O hidróxido de cálcio que não reage com as cinzas volantes está livre para as reações de carbonatação com o dióxido de carbono ambiental. Na presença de uma grande quantidade de dióxido de carbono, dá-se a transformação do hidróxido de cálcio da cal hidratada em carbonato de cálcio, originando um expressivo aumento da massa e um incremento da resistência à compressão.

O terceiro mecanismo deve-se ao efeito filler, uma vez que a cal hidratada poderá originar uma reorganização e empacotamento mais eficiente das partículas. É possível que os acréscimos de resistência à compressão e da variação da massa sejam justificados, principalmente, por este mecanismo, em detrimento das reações pozolânicas adicionais. Sobretudo porque estes dois ensaios apresentam divergência com a resistividade elétrica, o tempo de propagação dos ultrassons e o coeficiente de capilaridade, justificando a hipótese de que a cal hidratada ou parte desta não está a reagir na totalidade com as cinzas volantes, funcionando essencialmente como sistema de empacotamento das partículas e de reserva alcalina. É, no entanto, difícil de quantificar os seus efeitos no modelo de investigação do presente trabalho, porque se sobrepõe aos restantes mecanismos.

O quarto mecanismo refere-se a uma eventual proteção química. Mesmo com mais reações de carbonatação do hidróxido de cálcio, o eventual remanescente da cal hidratada que não é carbonatada, poderá manter a alcalinidade do betão elevada.

O quinto mecanismo poderá ser a fissuração do betão. Esta não é visível a *olho nu* nos provetes de betão, mas pode bem explicar o decréscimo da resistividade elétrica, e, simultaneamente, o aumento do tempo de propagação dos ultrassons e do coeficiente de capilaridade. Note-se que a incorporação de cal hidratada é realizada à custa da substituição de agregado, ou seja, verifica-se uma permuta por um material menos compacto, que pode explicar os piores resultados desses ensaios.

Por fim, a lixiviação do hidróxido de cálcio ou do carbonato de cálcio é sugerida pelos piores registos do ensaio de absorção de água por capilaridade e na análise adimensional referida anteriormente.

8.10.10 Resumo das vantagens e inconvenientes da incorporação de cal hidratada

Quando adicionada a misturas binárias com 50% de cinzas volantes e 50% de cimento, a cal hidratada pode ser uma ferramenta útil para melhorar determinadas propriedades e o próprio desempenho do betão, antes e após carbonatação, com um teto máximo de 5% de incorporação na massa do ligante. É de salientar, também, que aos 730 dias de idade a resistência à compressão das misturas pozolânicas com cal hidratada é elevada, sendo um bom indicador que é possível produzir betões resistentes com 50% do cimento substituído por cinzas volantes: acima dos 80 e 72 MPa, para provetes *normais e carbonatados*, respetivamente.

Na Figura 8.37 apresenta-se um resumo dos índices de atividade das várias propriedades do betão ensaiadas, em função da incorporação de cal hidratada, relativamente às misturas de referência (50C+50CV). A azul, no canto inferior esquerdo, estão expostos os níveis de cal hidratada: 2.5, 5 e 10%.

Em termos médios, 2.5 e 5% de cal hidratada originam um aumento da resistência à compressão de 3 e 8%, bem como um aumento da variação da massa de 23 e 98%, respetivamente (Figura 8.37). No entanto, outros ensaios indiciam que a sua incorporação pode ser prejudicial, podendo dever-se a alterações da distribuição do sistema poroso, ou mesmo à fissuração dos provetes. Estão neste caso os ensaios de resistividade elétrica, de ultrassons e de absorção de água por capilaridade.

Um outro aspeto relevante refere-se à reologia, uma vez que cal hidratada reduz o abaixamento do betão fresco, de forma crescente com a sua quantidade na amassadura: para uma incorporação de 2.5 e 5% de cal hidratada, corresponde uma perda de abaixamento de 5 e 60% respetivamente. Admite-se neste

caso, que 5% de incorporação poderá ser demasiadamente penalizador, e 2.5% uma opção bastante viável.

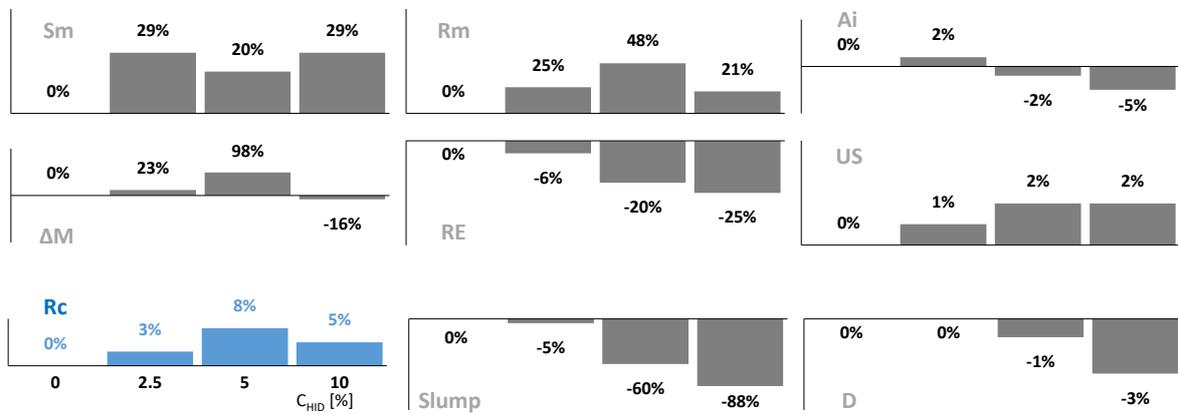


Figura 8.37 - Resumo dos índices de atividade (IA) das várias propriedades do betão em função da cal hidratada (C_{HID})

Resultados: carbonatação acelerada

9.1 Introdução

Neste capítulo são expostos os resultados dos ensaios de carbonatação acelerada, mas também os tocantes às investigações associadas, nomeadamente os estudos referentes aos modelos de acondicionamento, aos modelos de medição da profundidade de carbonatação, do tipo de indicador ácido-base, entre outros. Para tal, são desenvolvidos estudos estatísticos, alguns relativamente avançados, face ao estado do conhecimento na temática da carbonatação, como por exemplo, a utilização de *modelos lineares generalizados mistos (MLM)*.

Do ponto de vista experimental, realiza-se um conjunto vasto de análises ao teor de humidade nos provetes, durante todo o período de exposição na câmara climática. Não só é avaliado o teor médio ao longo do perfil dos provetes, mas também, desde as zonas mais exteriores (expostas) até às zonas interiores (protegidas).

Também, executam-se ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*), em provetes não expostos ao dióxido de carbono (*normais*) ou expostos na câmara climática (*carbonatados*).

Finalmente, no final do capítulo, tecem-se as conclusões e elabora-se um resumo dos resultados mais relevantes para a presente investigação.

9.2 Carbonatação acelerada

Os resultados do ensaio de carbonatação acelerada referem-se às profundidades de carbonatação, coeficientes de variação, e coeficientes de carbonatação. Como estes dados serão alvo de análises estatísticas, é fundamental a utilização dos registos de cada leitura realizada. No Quadro 9.1 apresenta-se um exemplo da organização dos dados para a *mistura I-a*, com medição com indicador ácido-base de

timolftaleína, para um tempo de exposição na câmara de carbonatação de 120 dias. Estão indicados para os três modelos de medição (*In Situ*, *Pontos CAD* e *Área CAD*), os registos para os quatro tipos de acondicionamento (*PC1 ao PC4*), os dez pontos de leitura da profundidade de carbonatação do provete (*1 a 5 superior e inferior*), a profundidade de carbonatação média do provete (*Unit.*), a média da profundidade de carbonatação de quatro provetes, correspondentes aos diversos tipos de acondicionamento (*Média*), os coeficientes de variação da profundidade de carbonatação (*c.v.*), o tempo de exposição na câmara climática (*Exposição CO₂*), o coeficiente de carbonatação (*K_{CO2}*) e ainda as áreas obtidas por medição com software CAD (*Área Superior e Inferior*), conforme a Figura 7.5 (capítulo 7).

A descrição destes modelos foi efetuada no capítulo 7, no entanto relembra-se sucintamente o seu significado: o primeiro refere-se à medição de dez pontos sobre a fatia seccionada do provete, baseada nas recomendações da *CPC 18* (RILEM, 1988); o segundo consiste no levantamento fotográfico de cada fatia e a medição dos mesmos dez pontos, mas de forma digital com *software ACAD*; o terceiro refere-se à utilização das mesmas imagens ajustadas no *ACAD*, com medição da superfície carbonatada.

Quadro 9.1 - Exemplo dos resultados obtidos do ensaio de carbonatação acelerada

	<i>In situ</i>														Exposição		
	Pontos Superiores					Pontos Inferiores					d_t		c.v.		CO ₂	K _{CO2}	
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	Unit.	Média	Unit.	Média			
[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[dias]	[mm/ano ^{0.5}]		
Precond.																	
PC1	10.2	14.0	11.8	12.6	10.5	11.6	12.7	14.3	11.7	11.6	12.1		10%		120	21.2	
PC2	12.7	13.7	10.6	12.8	11.8	12.4	11.4	11.5	11.3	10.4	11.9	12.0	8%	10%	120	20.8	
PC3	12.0	11.2	14.3	14.0	12.6	12.1	11.7	16.7	12.5	11.1	12.9		13%		120	22.4	
PC4	10.8	11.8	12.0	13.4	12.3	10.7	11.7	12.1	11.6	12.0	11.9		6%		120	20.7	
	<i>Pontos CAD</i>										c.v.		<i>Área CAD</i>		d_t		
	Pontos Superiores					Pontos Inferiores					d_t		Área				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	Unit.	Média	Unit.	Média		Superior	Inferior
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm ²]	[mm ²]	[mm]
PC1	11.7	13.9	12.7	11.6	9.91	12.5	12.5	12.0	12.2	9.47	11.9		11%		831.406	817.4426	12.4
PC2	15.6	15.0	11.5	13.9	12.6	10.9	11.1	11.7	10.1	8.19	12.1	12.0	18%	13%	919.892	715.3242	12.3
PC3	12.7	12.2	16.9	13.1	11.7	10.3	10.1	11.4	12.4	11.7	12.3		15%		892.496	751.5062	12.3
PC4	10.5	11.4	11.7	12.6	10.9	11.2	10.9	11.9	11.4	12.8	11.6		6%		796.328	779.7970	11.8

Como se pode constatar, o volume de dados é bastante expressivo e por esse motivo expõe-se no Quadro 9.2 e no Quadro 9.3, o resumo dos resultados para os tempos de exposição de 30 e 120 dias de exposição, respetivamente. Estes exibem, para cada tipo de indicador ácido-base, os resultados das medições efetuadas diretamente no provete, *In situ*, bem como as medições realizadas em ambiente *CAD*, nomeadamente *Pontos CAD* e *Área CAD*.

Quadro 9.2 - Resumo dos resultados dos vários métodos de medição da profundidade de carbonatação, do ensaio de carbonatação acelerada, aos 30 dias de exposição

		Timolftaleína								Fenolftaleína														
		<i>In situ</i>				<i>Pontos CAD</i>				<i>In situ</i>				<i>Pontos CAD</i>				<i>Área CAD</i>						
		<i>d_f</i>	c.v.			<i>d_f</i>	c.v.			<i>d_f</i>	c.v.			<i>d_f</i>	c.v.			<i>dk</i>						
Desig.	A/L	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	dk																
Precond.	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]			
I	a	0.33	PC1	7.3		13%			7.5		13%													
			PC2	7.1		12%			-		-													
			PC3	6.6	7.0	11%	12%	3.9	6.0	38%	34%	6.5												
			PC4	7.3		7%		7.2		21%		7.3												
	b	0.35	PC1	8.4		12%				7.8		17%			8.0	8.0		8%		7.5		14%		7.5
			PC2	5.5		22%		5.9		20%		5.9	5.6	6.0	33%	36%	7.7		6%		7.7			
			PC3	7.5	6.5	15%	31%	7.3	6.5	21%	28%	7.3	7.5	6.0	20%	36%	7.6	6.5	16%	27%	7.3			
			PC4	4.6		36%		4.5		23%		4.4	3.5		30%		4.1		22%		3.9			
II	a	0.33	PC1	7.1		43%			6.8		39%													
			PC2	5.5		7%		5.4		25%		5.7												
			PC3	6.1	6.0	22%	38%	5.4	5.5	35%	42%	5.7												
			PC4	5.4		54%		5.1		57%		5.2												
	b	0.35	PC1	7.9		11%				8.1		12%			7.3		19%		7.7		18%		7.8	
			PC2	5.0		53%		5.3		40%		5.0	4.2	5.5	59%	39%	3.2		61%		4.4			
			PC3	5.0	6.5	29%	34%	4.5	6.5	41%	35%	4.5	4.3	5.5	25%		4.1	5.5	21%	43%	4.1			
			PC4	7.6		13%		8.0		15%		7.9	6.1		25%		6.3		21%		6.3			
III	a	0.33	PC1	5.6		31%			4.9		44%													
			PC2	5.1		26%		4.7		41%		5.0												
			PC3	4.4	5.0	29%	30%	3.9	4.5	38%	42%	4.2												
			PC4	5.6		27%		5.3		42%		5.3												
	b	0.35	PC1	6.1		25%				5.7		19%			5.7		27%		5.3		19%		5.4	
			PC2	3.8		45%		3.9		29%		4.1	3.4	5.0	36%	33%	3.2		46%		3.4			
			PC3	4.3	5.0	43%	40%	4.3	4.5	22%	30%	4.4	4.9	5.0	34%	33%	4.7	5.0	27%	32%	4.6			
			PC4	4.9		35%		4.9		34%		4.7	5.5		16%		5.9		28%		5.8			
IV	b	0.35	PC1	4.3		30%			3.0		58%			3.1		42%		2.1		58%		2.1		
			PC2	3.6		54%		3.4		49%		3.7	1.3	2.0	57%	77%	2.9		49%		2.9			
			PC3	3.3	4.0	50%	45%	2.6	3.5	84%	57%	3.0	1.9	2.0	60%	77%	2.1	2.5	58%	56%	1.9			
			PC4	4.0		44%		4.2		34%		4.6	1.3		128%		2.3		53%		2.5			
V	a	0.33	PC1	0.0		-			0.0		-													
			PC2	0.0		-		0.0		-		0.0												
			PC3	0.0	0.0	-	-	0.0	0.0	-	-	0.0												
			PC4	0.0		-		0.0		-		0.0												
	b	0.35	PC1	0.9		93%				0.0		-			0.0		-		0.0		-		0.0	
			PC2	0.4		116%		0.4		76%		0.4	0.0		-		0.0		-		0.0			
			PC3	0.0	0.5	-	144%	0.0	0.5	-	158%	0.0	0.0	0.0	-	-	0.0	0.0	-	-	0.0			
			PC4	1.0		109%		1.4		52%		1.2	0.0		-		0.0		-		0.0			
VI	c	0.60	PC1	11.4		12%			10.9		13%													
			PC2	NR		-		-		-		-												
			PC3	9.5	10.5	15%	16%	11.0	11.0	24%	20%	10.7												
			PC4	NR		-		-		-		-												
	d	0.65	PC1	7.8		18%				7.7		16%			7.6		15%		7.3		10%		7.1	
			PC2	NR		-		-		-		-			NR		-		-		-		-	
			PC3	8.2	8.0	28%	24%	8.1	8.0	14%	15%	8.4	7.7	7.5	30%	24%	7.2	7.5	27%	20%	7.3			
			PC4	NR		-		-		-		-				NR		-		-		-		

NR - não realizado; (a) dificuldade elevada em medir a profundidade de carbonatação

Quadro 9.3 - Resumo dos resultados dos vários métodos de medição da profundidade de carbonatação, do ensaio de carbonatação acelerada, aos 120 dias de exposição

		Timolftaleína									Fenolftaleína										
		<i>In situ</i>				<i>Pontos CAD</i>				<i>Área CAD</i>	<i>In situ</i>				<i>Pontos CAD</i>				<i>Área CAD</i>		
		<i>d_i</i>	c.v.		<i>d_i</i>	c.v.		<i>dk</i>	<i>d_i</i>	c.v.		<i>d_i</i>	c.v.		<i>d_i</i>	c.v.		<i>dk</i>			
Desig.	A/L	Precond.	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.	Média	Unit.		
		[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]		
I	a	0.33	PC1	12.1		10%			11.9		11%		12.4	11.1		9%		10.2		21%	10.9
			PC2	11.9		8%			12.1		18%		12.3	10.9		7%		11.0		9%	10.7
			PC3	12.9	12.0	13%	10%	12.3	12.0	15%	13%	12.3	12.6	11.5	12%	12%	12.5	11.0	12%	18%	12.8
			PC4	11.9		6%		11.6		6%		11.8	10.6		10%		10.3		23%		10.2
	b	0.35	PC1	14.3		11%			13.4		15%		13.5	13.1		13%		13.3		15%	13.0
			PC2	10.8		11%			11.4		19%		11.3	9.9		11%		10.3		14%	10.5
			PC3	13.6	12.5	6%	16%	13.7	12.5	9%	18%	13.6	12.6	11.0	7%	20%	12.6	11.5	6%	21%	12.6
			PC4	10.5		9%		10.1		12%		10.2	8.8		17%		9.1		24%		9.0
II	a	0.33	PC1	9.4		16%			10.6		43%		11.5	8.4		23%		8.7		23%	9.0
			PC2	9.9		32%			9.4		24%		9.5	9.6		34%		9.5		31%	9.7
			PC3	10.3	10.0	21%	23%	10.5	10.0	15%	29%	10.9	8.9	9.0	26%	30%	8.6	9.0	28%	26%	9.4
			PC4	10.3		17%		10.2		24%		10.7	9.7		30%		9.4		18%		10.1
	b	0.35	PC1	13.6		12%			14.3		11%		14.2	12.4		12%		8.8		28%	9.0
			PC2	10.0		30%			10.1		38%		10.3	8.0		25%		8.2		25%	8.3
			PC3	8.8	10.5	16%	25%	8.6	10.5	13%	28%	8.9	7.7	9.0	21%	26%	8.2	8.5	21%	24%	8.5
			PC4	10.3		11%		10.7		11%		10.8	8.8		9%		9.3		17%		9.0
III	a	0.33	PC1	9.1		12%			9.6		12%		9.6	9.0		16%		9.0		24%	8.8
			PC2	9.6		14%			9.7		17%		9.8	6.7		17%		5.5		37%	5.8
			PC3	8.0	9.5	13%	16%	6.9	9.5	38%	24%	8.0	6.7	8.0	17%	21%	6.3	7.5	28%	36%	6.8
			PC4	10.8		9%		10.5		8%		10.1	9.0		10%		9.7		25%		9.7
	b	0.35	PC1	12.1		11%			11.9		0%		12.9		9%		12.8		27%		13.3
			PC2	9.1		17%			8.3		40%		9.5	7.5		22%		8.1		22%	7.9
			PC3	9.1	10.5	9%	19%	8.7	10.5	11%	24%	8.7	8.4	9.5	12%	26%	8.5	9.5	19%	31%	8.3
			PC4	10.8		17%		10.3		12%		10.0	8.7		14%		9.2		24%		9.0
IV	b	0.35	PC1	8.8		23%			8.2		22%		8.6	8.8		26%		8.9		28%	9.1
			PC2	7.1		20%			7.5		33%		7.3	6.8		22%		7.2		18%	7.0
			PC3	6.8	7.5	21%	23%	6.7	7.5	45%	35%	6.7	6.0	7.0	20%	30%	6.1	7.0	25%	29%	6.5
			PC4	7.2		17%		6.8		37%		7.2	5.6		28%		6.0		18%		5.7
	a	0.33	PC1	0.0		-			0.0		-		0.0	0.0		-		0.0		-	0.0
			PC2	0.0		-			0.0		-		0.0	0.0		-		0.0		-	0.0
			PC3	0.0	0.0		-		0.0	0.0		-		0.0	0.0	0.0		-		-	0.0
			PC4	0.0		-		0.0		-		0.0	0.0		-		0.0		-		0.0
b	0.35	PC1	2.6		24%			2.6		31%		2.6	0.1		270%		0.3		300%	0.1	
		PC2	0.6		73%			0.6		100%		0.7	0.1		270%		0.5		221%	0.1	
		PC3	0.1	1.0	300%	108%	0.2	1.0	300%	105%	0.3	0.0	0.0	-	434%	0.0	0.5	-	291%	0.0	
		PC4	1.1		107%		1.6		94%		1.4	0.4		300%		0.7		219%		0.9	
VI	c	0.60	PC1	15.0		10%			15.3		16%		15.1	14.4		8%		14.6		14%	14.4
			PC2	NR		-			-		-		NR		-		-		-		-
			PC3	15.8	15.5	17%	14%	16.0	15.5	19%	18%	15.5	13.9	14.0	15%	12%	14.8	14.5	19%	17%	14.8
			PC4	NR		-		-		-		-		NR		-		-		-	
	d	0.65	PC1	18.6		8%			17.0		12%		17.5	16.6		16%		16.2		21%	16.0
			PC2	NR		-			-		-		NR		-		-		-		-
			PC3	18.3	18.5	4%	7%	16.3	18.5	-	16%	16.2	17.5	17.0	-	12%	16.5	16.5	21%	21%	16.6
			PC4	NR		-		-		-		-		NR		-		-		-	

NR - não realizado

Observa-se que alguns coeficientes de variação atingem valores superiores a 70% na mistura V. Esta discrepância é explicada pela reduzida carbonatação dos provetes produzidos na sua totalidade com cimento: como a profundidade de carbonatação é próxima do zero, qualquer leitura diferente deste valor tende a gerar elevados coeficientes de variação. Este erro denomina-se *floor effect*, podendo ser observado quando os valores absolutos de uma medição são reduzidos ou próximos do zero. Aliás, este fenómeno é perceptível ao investigador durante a leitura da profundidade de carbonatação, uma vez que nem sempre a observação é fácil e imediata.

É, também, facilmente observável a existência de tendências definidas entre as várias misturas, o tempo de exposição na câmara de carbonatação, a razão A/L e o tipo de indicador ácido-base. Mas, o mesmo não se verifica para o modelo de condicionamento e o modelo de medição da profundidade de carbonatação. Esta dificuldade de análise destes dois fatores é o principal pretexto para a realização de análises estatísticas, de forma a reduzir o ruído e destacar eventuais diferenças.

Por esse motivo, nos próximos parágrafos explora-se, em primeiro lugar, a qualidade destes dados sob o ponto de vista estatístico. Seguindo-se a execução de vários testes estatísticos, sobre a eventual significância de cada um dos seguintes fatores: modelo de *precondicionamento*, modelo de *medição* e tipo de *indicador ácido-base*.

9.2.1 Análise estatística

9.2.1.1 Princípios admitidos

Nos testes estatísticos são possíveis dois tipos de erros: *tipo I* e *tipo II*. O *erro do tipo I* observa-se na rejeição da hipótese nula (H_0), quando essa mesma hipótese é verdadeira. Por outras palavras, corresponde a dizer que há diferenças significativas nos dados, quando na realidade são iguais (eq. 9.1). Já o *erro do tipo II* observa-se na rejeição da hipótese nula, quando na realidade essa hipótese é falsa (eq. 9.2) (Chagas, 2016).

A probabilidade máxima de *erro do tipo I* é definida através do nível de significância, α , também denominado de valor de corte. Nesta investigação é considerada uma significância de 5%, sendo uma opção tradicionalmente aceite, pese embora não consolidada nesta área de investigação. Significa que quando não há nenhuma diferença, um valor tão extremo para a estatística de teste é esperado em menos de 5% das vezes (Ferreira e Patino, 2015). Como se verá, este valor de corte resulta muito bem nesta investigação, traduzindo-se na sinalização de várias significâncias sem prejudicar a análise global de resultados. A probabilidade de ocorrer o *erro do tipo II* é denominado de β e, quanto maior for o β ,

menor é o poder do teste, ou por outras palavras, menor a capacidade de observar diferenças significativas (eq. 9.3). Note-se que um dado estatisticamente significativo não quer dizer que este seja importante (Chagas, 2016).

$$\text{Erro tipo I} = P(\text{rejeitar } H_0 | H_0 \text{ é verdadeira}) = \alpha \quad (\text{eq. 9.1})$$

$$\text{Erro tipo II} = P(\text{não rejeitar } H_0 | H_1 \text{ é verdadeira}) = \beta \quad (\text{eq. 9.2})$$

$$\text{Poder do teste} = 1 - \beta \quad (\text{eq. 9.3})$$

α	significância (%)	H_0	hipótese nula
β	parâmetro β (%)	H_1	hipótese alternativa

O *p-valor* é definido como a probabilidade de se observar um valor da estatística de teste, maior ou igual ao encontrado ou, o mesmo que dizer, a probabilidade de significância: se o *p-valor* for menor do que o nível de significância, rejeita-se a hipótese nula (Ferreira e Patino, 2015). Este parâmetro é apresentado nos resumos dos testes estatísticos realizados e deve ser, sempre, comparado com a análise de variação do seu efeito real, na variável em estudo, como por exemplo, a profundidade de carbonatação. Acrescenta-se que o *p-valor* poderá ser apresentado juntamente com o *F de Fisher-Snedecor*, correspondente à *distribuição F*.

Pretende-se submeter os dados da profundidade de carbonatação acelerada a testes estatísticos paramétricos, tais como análise de variância, *ANOVA*. Na realidade, a *ANOVA* é um conjunto de testes estatísticos que necessitam do cumprimento de alguns requisitos iniciais: independência, possibilidade de operações numéricas sobre os dados, ausência de *outliers*, normalidade e homocedasticidade. No caso de *ANOVA de variáveis repetidas*, é ainda necessário acrescentar a esfericidade (Rocha e Júnior, 2018; Chagas, 2016; Pereira, 2006). Em determinadas circunstâncias é possível violar algum destes requisitos, podendo ser acompanhado de perda de robustez dos testes, mas, como a série de dados por grupo é inferior a 30, é mais difícil sustentar os resultados sem o cumprimento dos requisitos. Acresce ainda, que alguns autores defendem que para um número de amostras inferior a 11, por grupo, não existe prescrição para realizar a *ANOVA*, devendo nesses casos, serem utilizados diretamente testes não paramétricos (Torman, Coster e Riboldi, 2012).

A independência da investigação e a recolha de dados está garantida, pelo modo como foi realizada a campanha experimental: cada observação tem efeito nulo sobre as restantes. O segundo critério também é cumprido, uma vez que a variável dependente é a profundidade de carbonatação. A ausência de *outliers* é uma condição importante e desejável, mas não absolutamente obrigatória.

A normalidade é crítica nos testes paramétricos, tal como a *ANOVA*, impondo que os dados sigam uma distribuição normal. Uma vez que o tamanho de cada amostra é inferior a 30, utiliza-se o *teste de Shapiro-Wilk* para a sua verificação. É um teste de aderência não paramétrico, cuja hipótese nula diz que os dados são normais: se o *p-valor* for superior à significância aceita-se a hipótese nula, logo verifica-se este requisito (eq. 9.4) (Torman, Coster e Riboldi, 2012).

A homocedasticidade ou homogeneidade das variâncias é o mesmo que dizer que cada amostra provém de populações com a mesma variância, podendo ser avaliada através do *teste de Levene*. A hipótese nula deste teste diz que a variância dos dados são iguais: se o *p-valor* for superior à significância aceita-se a hipótese nula, logo verifica-se a homocedasticidade (eq. 9.5) (Chagas, 2016).

A esfericidade refere-se à igualdade das variâncias, das diferenças entre os pares das diferentes observações (Chagas, 2016), podendo ser estimada com recurso ao *teste de Mauchly*. A hipótese nula deste teste diz que existe esfericidade, logo se o *p-valor* for superior à significância aceita-se a hipótese nula, verificando-se o requisito (eq. 9.6). Caso contrário, quando o pressuposto da esfericidade é violado, é necessário proceder a correções no teste de *ANOVA*: se a estimativa de esfericidade, ϵ , for maior que 0.75, utiliza-se a *correção de Huynh-Feldt*, caso contrário, a *correção de Greenhouse-Geisser*. Para o caso da *ANOVA de medidas repetidas*, apenas interessa a *correção de Huynh-Feldt* (Chagas, 2016).

$$\text{Teste de Shapiro-Wilk} \quad H_0: X \sim N(\mu, \sigma^2) \text{ vs. } H_1: X \not\sim N(\mu, \sigma^2) \quad (\text{eq. 9.4})$$

$$\text{Teste de Levene} \quad H_0: \sigma_x^2 = \sigma_y^2 \text{ vs. } H_1: \sigma_x^2 \neq \sigma_y^2 \quad (\text{eq. 9.5})$$

$$\text{Teste de Mauchly} \quad H_0: \sigma_{A-B}^2 = \sigma_{A-C}^2 = \sigma_{B-C}^2 \text{ vs. } H_1: \sigma_{A-B}^2 \neq \sigma_{A-C}^2 \neq \sigma_{B-C}^2 \quad (\text{eq. 9.6})$$

H_0	hipótese nula	N	distribuição normal	σ^2	variância	
H_1	hipótese	μ	média	A, B, C, x, y		grupos (1 variável dependente)

9.2.1.2 Qualidade dos dados

Os testes estatísticos referentes à qualidade dos dados foram executados com recurso ao *software IBM SPSS Statistics V24*, com a análise separada de cada mistura, considerando um número de grupos correspondente a outros tantos condicionamentos. No geral, quatro grupos por mistura, com as exceções da *mistura VI* que contém apenas dois grupos (dois tipos de condicionamento), bem como da *mistura I-a* com exposição de 30 dias medidas em *ambiente CAD*, com três grupos (três tipos de condicionamento).

No Quadro 9.4 expõem-se os resultados dos *testes de Shapiro-Wilk*, *Levene* e de *Mauchly*, correspondentes à normalidade, homocedasticidade e de esfericidade, respetivamente. Para todos os

resultados apresenta-se o *p-valor*, e, quando os requisitos são cumpridos, destaca-se a nota de significância, a cinza, “NÃO”, ou seja, o mesmo que dizer que não é observada significância.

Quadro 9.4 - Qualidade estatística dos dados da profundidade de carbonatação acelerada

Desig.	Signif.	Timolftaleína								Fenolftaleína									
		Teste Shapiro-Wilk				Teste Levene		Teste Mauchly		Teste Shapiro-Wilk				Teste Levene		Teste Mauchly			
		PC1	PC2	PC3	PC4	Signif.	p-valor	Signif.	p-valor	Signif.	p-valor	PC1	PC2	PC3	PC4	Signif.	p-valor	Signif.	p-valor
<i>30 dias - In situ</i>																			
I	a	NÃO	55.3%	5.5%	17.5%	39.2%	NÃO	28.0%	NÃO	73.5%	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	60.8%	69.3%	65.8%	51.9%	NÃO	50.9%	NÃO	55.3%	NÃO	72.4%	36.2%	14.0%	66.7%	NÃO	13.3%	NÃO	78.8%
II	a	NÃO	5.3%	72.6%	17.3%	67.9%	sim	0.2%	NÃO	10.3%	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	sim	77.9%	1.9%	48.3%	4.8%	NÃO	5.0%	NÃO	18.2%	NÃO	4.5%	36.4%	88.0%	29.9%	NÃO	22.3%	sim	3.7%
III	a	NÃO	83.4%	41.6%	16.9%	39.6%	NÃO	65.5%	NÃO	67.1%	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	71.9%	74.2%	84.6%	71.0%	NÃO	88.5%	NÃO	40.9%	NÃO	71.9%	31.2%	26.1%	1.6%	NÃO	27.8%	NÃO	59.2%
IV	a	NÃO	21.3%	28.9%	72.2%	1.5%	NÃO	82.7%	NÃO	17.0%	NÃO	21.3%	15.4%	39.2%	4.4%	sim	3.0%	NÃO	25.4%
	b	sim	3.4%	0.5%	6.4%	0.2%	sim	0.0%	sim	0.0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	sim	3.4%	0.5%	6.4%	0.2%	sim	0.0%	sim	0.0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VI	a	NÃO	14.4%	-	38.5%	-	NÃO	86.1%	-	-	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	38.4%	-	52.3%	-	NÃO	45.5%	-	-	NÃO	39.2%	-	93.3%	-	sim	3.0%	-	-
<i>30 dias - Pontos CAD</i>																			
I	a	NÃO	18.0%	33.6%	59.2%	-	NÃO	53.8%	NÃO	10.5%	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	17.7%	1.2%	73.0%	81.0%	NÃO	53.5%	NÃO	42.2%	NÃO	6.3%	59.0%	16.5%	27.5%	NÃO	19.8%	NÃO	6.5%
II	a	sim	2.2%	36.5%	3.3%	44.3%	NÃO	17.4%	NÃO	29.4%	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	94.1%	34.5%	51.6%	43.3%	NÃO	17.6%	NÃO	22.9%	NÃO	0.8%	11.1%	6.9%	49.6%	NÃO	5.1%	NÃO	38.1%
III	a	NÃO	50.7%	98.1%	31.2%	1.1%	NÃO	54.1%	NÃO	47.1%	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	91.5%	49.7%	34.2%	75.1%	NÃO	50.8%	NÃO	11.9%	NÃO	91.1%	26.1%	95.0%	44.5%	NÃO	81.8%	NÃO	22.1%
IV	a	NÃO	52.9%	55.3%	9.2%	19.6%	NÃO	23.4%	NÃO	83.1%	NÃO	52.8%	44.8%	9.6%	3.0%	NÃO	73.7%	NÃO	27.7%
	b	sim	26.1%	-	1.0%	-	NÃO	33.8%	-	-	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
V	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	-	28.9%	-	25.4%	sim	0.0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VI	a	sim	26.1%	-	1.0%	-	NÃO	33.8%	-	-	NR	-	-	-	-	NR	-	NR	-
	b	NÃO	6.5%	-	10.9%	-	NÃO	61.1%	-	-	NÃO	29.0%	-	37.3%	-	sim	0.7%	-	-
<i>120 dias - In situ</i>																			
I	a	NÃO	49.2%	85.6%	8.6%	37.9%	NÃO	13.9%	NÃO	58.8%	NÃO	39.2%	30.4%	22.0%	91.7%	NÃO	50.4%	sim	4.5%
	b	NÃO	84.2%	50.5%	70.5%	57.6%	NÃO	20.4%	NÃO	42.4%	NÃO	38.8%	67.7%	93.0%	99.0%	NÃO	18.8%	NÃO	84.9%
II	a	NÃO	91.4%	4.6%	5.9%	96.6%	NÃO	43.5%	sim	3.7%	NÃO	51.8%	28.4%	33.0%	1.2%	NÃO	63.6%	NÃO	14.0%
	b	NÃO	65.0%	8.7%	87.1%	10.6%	sim	0.0%	NÃO	36.3%	NÃO	64.2%	64.2%	74.3%	30.3%	NÃO	29.3%	NÃO	28.8%
III	a	NÃO	31.3%	45.8%	30.6%	42.9%	NÃO	96.7%	NÃO	63.7%	NÃO	24.7%	67.4%	92.4%	64.5%	NÃO	90.1%	NÃO	80.0%
	b	NÃO	47.9%	15.8%	6.0%	50.1%	NÃO	19.8%	NÃO	46.2%	NÃO	56.8%	43.5%	67.5%	16.8%	NÃO	18.7%	NÃO	67.9%
IV	a	NÃO	50.2%	40.9%	51.3%	80.3%	NÃO	26.3%	sim	0.1%	NÃO	20.0%	16.6%	55.6%	27.7%	NÃO	9.8%	NÃO	28.7%
	b	sim	30.3%	0.0%	0.0%	0.2%	NÃO	15.6%	sim	4.3%	sim	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	sim	2.4%	sim	0.0%
V	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	sim	30.3%	0.0%	0.0%	0.2%	NÃO	15.6%	sim	4.3%	sim	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	sim	2.4%	sim	0.0%
VI	a	NÃO	50.8%	-	30.1%	-	NÃO	8.0%	-	-	NÃO	50.8%	-	30.1%	-	NÃO	8.0%	-	-
	b	NÃO	5.1%	-	69.1%	-	NÃO	14.2%	-	-	NÃO	5.1%	-	69.1%	-	NÃO	14.2%	-	-
<i>120 dias - Pontos CAD</i>																			
I	a	NÃO	32.4%	87.2%	4.3%	69.3%	NÃO	10.8%	NÃO	65.7%	NÃO	37.8%	34.9%	4.8%	19.9%	sim	2.8%	NÃO	71.5%
	b	NÃO	10.4%	13.9%	49.7%	29.1%	NÃO	7.8%	NÃO	22.7%	NÃO	11.0%	18.5%	39.9%	72.6%	NÃO	5.9%	NÃO	48.8%
II	a	sim	0.0%	0.8%	57.3%	24.8%	NÃO	46.7%	sim	4.0%	NÃO	33.6%	24.8%	93.6%	58.8%	NÃO	29.6%	NÃO	36.8%
	b	NÃO	27.5%	98.1%	62.9%	83.4%	sim	0.0%	sim	0.4%	NÃO	58.3%	34.2%	32.0%	16.8%	NÃO	26.5%	sim	0.1%
III	a	NÃO	2.6%	24.1%	44.5%	48.1%	sim	2.3%	NÃO	56.5%	NÃO	11.6%	57.3%	45.1%	84.5%	NÃO	84.0%	NÃO	34.0%
	b	sim	-	7.2%	4.0%	30.1%	sim	0.3%	sim	0.0%	NÃO	26.5%	36.9%	0.7%	38.6%	sim	0.4%	NÃO	17.7%
IV	a	NÃO	90.0%	79.5%	8.9%	73.3%	NÃO	17.6%	NÃO	13.8%	NÃO	86.4%	65.7%	36.9%	67.0%	sim	0.4%	NÃO	25.8%
	b	sim	59.5%	0.0%	0.0%	11.1%	sim	0.1%	NÃO	16.9%	sim	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	sim	1.3%	NÃO	7.8%
V	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	sim	59.5%	0.0%	0.0%	11.1%	sim	0.1%	NÃO	16.9%	sim	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	sim	1.3%	NÃO	7.8%
VI	a	NÃO	22.6%	-	16.6%	-	NÃO	93.3%	-	-	NÃO	36.9%	-	72.2%	-	NÃO	28.4%	-	-
	b	sim	60.5%	-	0.0%	-	NÃO	92.5%	-	-	sim	3.9%	-	0.5%	-	NÃO	76.9%	-	-

NR: não realizado

Para o teste de *Shapiro-Wilk*, uma vez que cada variável independente incorpora até quatro grupos, avaliou-se a nota de significância de forma qualitativa, caso a caso. Por exemplo, a *mistura II-b* medida *In situ* com fenolftaleína aos 30 dias de exposição, tem significância para todos os modelos de condicionamento, exceto o *PC1*. Mas, como o *p-valor* é de 4.5%, considera-se que para o conjunto dos condicionamentos existe significância. Este conceito foi abordado sistematicamente para todas as misturas, rejeitando-se imediatamente a significância quando dois modelos de condicionamentos obtêm *p-valores* inferiores a 5%, numa variável com quatro grupos.

Note-se que a *mistura V* depara-se com algumas dificuldades no cumprimento dos requisitos, mas tal deve-se à amplificação dos erros de leituras, em provetes pouco carbonatados (*floor effect*). No entanto, de uma forma geral, pode-se afirmar que os dados cumprem os três requisitos (normalidade, homocedasticidade e esfericidade), pese embora não o suficiente para evitar o uso de testes não paramétricos. O não cumprimento da esfericidade, não é o mais problemático, uma vez que é possível realizar correções apropriadas: *Greenhouse-Geisser e Huynh-Feldt* para a *ANOVA* ou apenas a de *Huynh-Feldt* para *ANOVA de medidas repetidas*. Já a violação dos pressupostos de normalidade ou de homocedasticidade é crítica, uma vez que a série de dados é inferior a 30 observações por grupo (Torman, Coster e Riboldi, 2012). Assim, nos casos onde não são verificados estes dois requisitos, mesmo que isoladamente, obriga imediatamente à realização dos correspondentes testes não paramétricos, menos robustos.

No Quadro 9.5 resumem-se os requisitos cumpridos, incluindo a presença de *outliers*, avaliada recorrendo à observação visual de diagramas de caixa (*boxplots*), podendo-se observar a existência de diferenças significativas na quantidade de requisitos confirmados, em função do modelo de medição e do tipo de indicador ácido-base. Estas diferenças encontram-se precisamente nos testes mais críticos, *Shapiro-Wilk e Levene*, sendo evidentes apenas para os 120 dias de exposição ao dióxido de carbono, possivelmente devido às leituras com profundidades de carbonatação mais elevadas, com a consequente redução da importância de erros de leitura.

Será importante salientar que, para os dois modelos de medição, o provete avaliado é exatamente o mesmo. No entanto, o modelo de medição por *Pontos CAD* obriga a um número superior de ensaios não paramétricos, reduzindo a robustez dos resultados. Neste quadro, também é possível confirmar que a medição por *Pontos CAD* traduz-se em dados com mais *outliers* do que nas medições *In situ*, sugerindo, também, que os seus dados apresentam menor qualidade. Os *outliers* não vão sofrer qualquer tipo de manipulação, mantendo-se nos dados para análise.

Quadro 9.5 - Resumo da qualidade estatística dos dados da profundidade de carbonatação acelerada para 120 dias de exposição

Tipo de medição	Timolftaleína				Fenolftaleína			
	Teste Shapiro-Wilk	Teste Levene	Teste Mauchly	Outliers	Teste Shapiro-Wilk	Teste Levene	Teste Mauchly	Outliers
<i>In situ</i>	9	9	5	4	9	9	6	6
<i>Pontos CAD</i>	6	6	5	8	6	8	7	6

Outro aspecto sugerido sobre a qualidade dos dados provém do índice de atividade dos *p-valores*, das medições da profundidade de carbonatação *In situ* face às medições por *Pontos CAD* (Quadro 9.6). Concluiu-se que os *p-valores* obtidos no modelo *In situ* são maiores (a azul) do que os obtidos por *Pontos CAD*. Também, é observado que estes são mais elevados quando é utilizada a timolftaleína (34 vezes) do que com a fenolftaleína (21 vezes). Maiores valores de *p-valor* não significam *per si* que a significância é mais relevante (Ferreira e Patino, 2015), mas é mais um elemento que sugere alguma degradação de dados, no modelo de medição por *Pontos CAD*.

Quadro 9.6 - Resumo dos índices de atividade (*IA*) dos *p-valores* da profundidade de carbonatação acelerada, medidas *In situ* face às medidas por *Pontos CAD*, para 120 dias de exposição

Desig.		Timolftaleína						Fenolftaleína					
		Teste Shapiro-Wilk	T. Levene	T. Mauchly	T. Levene	T. Mauchly	Test Shapiro-Wilk	T. Levene	T. Mauchly	T. Levene	T. Mauchly		
I	a	52%	-2%	101%	-45%	28%	28%	4%	-13%	359%	362%	1720%	-94%
	b	714%	264%	42%	98%	162%	162%	252%	265%	133%	36%	216%	74%
II	a	244994%	471%	-90%	289%	-7%	-7%	54%	14%	-65%	-98%	115%	-62%
	b	136%	-91%	38%	-87%	27%	27%	10%	88%	132%	81%	11%	32070%
III	a	1094%	90%	-31%	-11%	4028%	4028%	113%	18%	105%	-24%	7%	135%
	b	-	118%	49%	67%	6101%	6101%	114%	18%	10188	-57%	4094%	284%
IV	b	-44%	-49%	474%	10%	49%	49%	-77%	-75%	51%	-59%	2086%	11%
V	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	-49%	-34%	0%	-98%	22617%	22617%	0%	-98%	-98%	-98%	78%	-100%
VI	c	124%	-	81%	-	-91%	-91%	37%	-	-58%	-	-7%	-
	d	-92%	-	1113164	-	-85%	-85%	30%	-	13983	-	-82%	-

9.2.1.3 Influência do condicionamento

Para avaliar se existe estatisticamente diferença na profundidade de carbonatação entre os modelos de condicionamentos, realizaram-se análises de variâncias com o auxílio do *software SPSS*. Nesta fase, apenas foram estudados os modelos *In situ* e por *Pontos CAD*, ficando de fora o modelo de medição por *Área CAD*, uma vez que só dispõe de um único valor final para cada condicionamento. Posteriormente, será executado um outro estudo, qualitativo, que incide sobre esta forma de medição.

De modo a diminuir o erro da análise, nomeadamente o *erro tipo I*, o desenho do teste estatístico teria de conter o conjunto total de dados, para cada modelo de medição (Field, 2009). Por outro lado, para contornar os problemas com os requisitos dos dados, optou-se pela utilização de *modelos lineares generalizados mistos (MLM)*, mais complexos, mas também mais robustos e com maior poder de customização (Kincaid, 2005; Filho, 2002b).

Na realidade, foram necessários dois *MLM*: um para a medição *In situ* e outro para os *Pontos CAD*. Este conceito apresentava a vantagem de poder ser incluído o fator *A/L*, pela eliminação do fator *modelo de medição*, que poderia ser uma variável de confusão. Além de que, seriam consumidos tempos de processamento computacionais inoportáveis. Os testes foram do tipo univariado, tendo como única variável dependente a profundidade de carbonatação. O nível de significância considerado foi de 5%, congruentemente com os restantes testes estatísticos realizados.

Numa primeira etapa, admitiram-se cinco fatores fixos: *precondicionamento*, *composição*, *A/L*, *indicador* e *tempo de exposição*. Os três primeiros, estimados de forma hierárquica. O *precondicionamento*, *indicador* e *tempo de exposição*, foram calculados de forma repetida. Para a seleção da matriz de covariância, utilizaram-se os métodos do *AIC (Akaike's Information Criteria)* e da parcimónia, tendo em atenção a normalidade dos resíduos: procurou-se a matriz com menor *AIC*, descartando as matrizes com dificuldade de convergência (parcimónia) ou sem normalidade dos resíduos (Kincaid, 2005; Filho, 2002b). Com estes critérios, obtém-se a matriz de covariância dos *MLM*, "*analítica de fator: primeira ordem*".

Mesmo com estes cuidados, o critério da normalidade dos resíduos não é verificado de forma inequívoca, com estes dados (Figura 9.1 esq). Um exame minucioso, detetou que a *mistura V* é a responsável por esta anomalia, provavelmente devido ao *floor effect*. Para prosseguir com a análise, foi necessário abrir mão dos dados da *mistura V*, descartando-os, obtendo-se um *ICC (Intraclass Correlation Coefficient)* mais reduzido (melhor) e com melhor aderência dos resíduos à normalidade. Para o estudo dos dados subtraídos, foi necessário executar individualmente para cada mistura com quatro grupos de *precondicionamento*, uma análise *ANOVA de uma via com medidas repetidas*, ou o seu equivalente não-paramétrico *teste de Friedman*, dependendo da qualidade dos dados. Na Figura 9.1, ao centro e à direita, figuram os gráficos, *q-q plot*, referentes à normalidade dos resíduos, para os dados observados relativos à medição da profundidade de carbonatação acelerada *In situ* e por *Pontos CAD*, respetivamente.

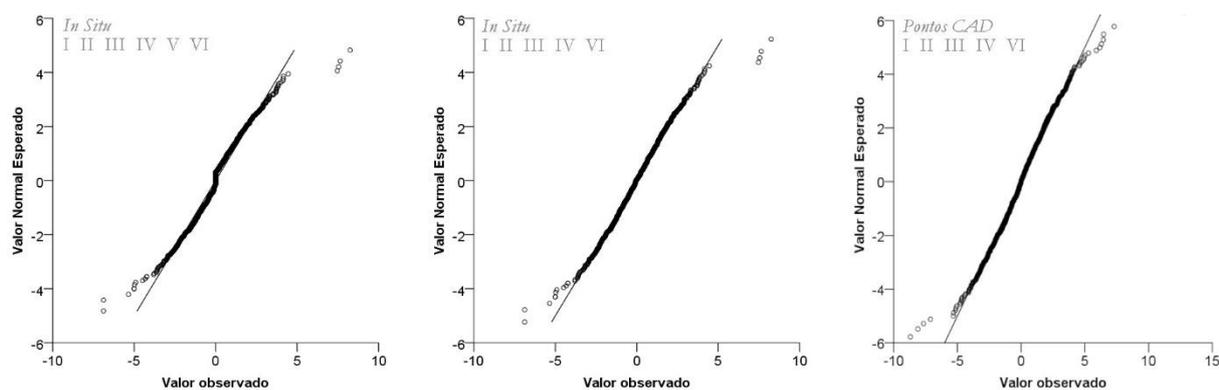


Figura 9.1 - *q-q plot* dos resíduos da medição da profundidade de carbonatação acelerada *In situ* completa (esq), *In situ* sem a *mistura V* (cto) e por *Pontos CAD* sem a *mistura V* (dir)

Uma vez concluídos os *MLM*, foi ainda indagada a possibilidade da consideração de fatores aleatórios. A metodologia adotada foi a medição da dependência dos dados com o *ICC*. De facto, os *ICC* avaliados com recurso a componentes da variância, de um modelo linear generalizado (*MLG*), indicam que os fatores *composição*, *tempo de exposição* e *A/L* exibem *ICC* superiores a 5%, sendo por isso fortes candidatos a fatores aleatórios. Mas, quando estes são aplicados ao *MLM*, de forma isolada ou junta, constata-se o seguinte: a convergência é muito difícil; os *AIC* obtidos são superiores aos dos modelos com fatores fixos; e não é observada uma melhoria da aderência dos resíduos à normalidade. Mais importante, os resultados gerados são francamente inúteis, uma vez que consideram significativas quase todas as combinações de pares de *precondicionamento*. Admite-se por isso que estes são desprovidos de sentido, uma vez que análises de variância previamente realizadas, individualmente a cada mistura com quatro grupos de *precondicionamento*, apontam em sentido contrário, pelo menos para razões *A/L* de 0.35 ou quando utilizada timolftaleína. Estas análises individuais não são apresentadas, uma vez que foram realizadas para confirmação dos modelos principais (*MLM*). Deste modo, validam-se os fatores como sendo fixos.

Os resultados dos dois *MLM* encontram-se resumidos no Quadro 9.7, concluindo-se que o fator *precondicionamento* é significativo, tal como quase todos os restantes fatores, com exceção da razão *A/L*. A *composição* e o *tempo de exposição*, são resultados espectáveis, uma vez que são responsáveis por alterações elevadas da profundidade de carbonatação. O *indicador*, também seria um candidato previsível, uma vez que permite observar a profundidade de carbonatação com maior profundidade. Uma explicação para a razão *A/L* não estar incluída, poderá ser encontrada na circunstância da maioria das composições apresentaram elevada compacidade, principalmente para razões *A/L* de 0.33. Nestes casos, as leituras da profundidade de carbonatação, para os vários *precondicionamentos*, são muito

aproximadas, dificultando a sua significância. Porventura, o teste estatístico poderá apresentar algum desvio, uma vez que se encontram discrepâncias na análise múltipla da razão *A/L x acondicionamento*, cujo resultado é significativo. Por fim, de referir que os resultados para a *mistura V* são apresentados mais adiante, juntamente com os testes de *Post Hoc*.

Quadro 9.7 - Resultados da análise estatística com *modelos lineares generalizados mistos (MLM)* do fator *acondicionamento* na profundidade de carbonatação acelerada, das *misturas I, II, III, IV e VI*

Fator	<i>In situ</i>			<i>Pontos CAD</i>		
	Significância	F	p-valor	Significância	F	p-valor
Precondicionamento	SIM	33.7	0.0%	SIM	13.6	0.0%
A/L	não	2.3	13.1%	não	1.5	21.9%
Composição	SIM	328.0	0.0%	SIM	264.2	0.0%
Indicador	SIM	55.0	0.0%	SIM	31.4	0.0%
Tempo de exposição	SIM	1740.8	0.0%	SIM	1152.2	0.0%
A/L x Precondicionamento	SIM	19.5	0.0%	SIM	8.5	0.0%
Composição x Precondicionamento	não	2.6	5.9%	SIM	9.6	0.0%
Indicador x Precondicionamento	não	2.0	10.9%	não	0.5	70.1%
Tempo exposição x Precondicionamento	não	0.4	73.2%	não	1.6	20.1%

Juntamente com as análises realizadas, foram introduzidos testes *Post Hoc* que comparam todos os *acondicionamentos* entre si, indicando quais os pares que apresentam diferenças significantes. A diferença dos vários testes *Post Hoc* é a forma como controlam o *erro tipo I*: quando o *erro tipo I* é controlado de forma mais conservadora, verifica-se um aumento do *erro tipo II*, logo menor poder do teste em observar diferenças significativas (Chagas, 2016). No caso do modelo principal, *MLM*, ou da *ANOVA de uma via com medidas repetidas*, considerou-se o *teste de Sidak*, que se caracteriza por ser um teste semelhante ao de *Bonferroni*, mas menos conservador (Field, 2009). No caso do *teste de Friedman*, não foi necessário mais alguma ação, uma vez que já tem incorporado um teste *Post Hoc*.

Nos quadros seguintes (Quadro 9.8 ao Quadro 9.11) encontram-se os resultados dos testes *Post Hoc* para as *misturas I a VI*. Para cada mistura é indicado se o *Post Hoc* é estatisticamente significativo para o fator *acondicionamento*, sendo sinalizado com “SIM”, a cinza, quando o *p-valor* é inferior a 5%. Em caso positivo, estão indicados quais os pares de *acondicionamentos* significantes, com círculos negros inscritos em “*Testes Post Hoc*”. Para a *mistura V*, as significâncias referem-se aos próprios testes de *ANOVA de uma via com medidas repetidas* ou o *teste de Friedman*. Na última coluna, referente à “*Análise global*”, apresentam-se os resultados por grupos de igual significância e por ordem decrescente de profundidades de carbonatação, o que permite avaliar quais são as tendências relevantes. Finalmente, em “*Modelo*” faz-se a referência aos testes utilizados.

Quadro 9.10 - Avaliação estatística do fator *precondicionamento* na profundidade de carbonatação acelerada, aos 120 dias de exposição, medida *In situ*

		Timolftaleína										Fenolftaleína									
		Testes Post Hoc								Análise	Testes Post Hoc								Análise		
		1		2		3		4		global	1		2		3		4		global		
Desig.	Significância	Modelo	2	3	4	1	3	4	1	2	3	2	3	4	1	2	3	4	Grupos		
I	a	não	MLM																3	124	
	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	13	24	•	•	•	•	•	•	•	13	24	
II	a	não	MLM																		
	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	1	423	•	•	•	•	•	•	•	1	423	
III	a	SIM	MLM						•	•	42	13	•	•	•	•	•	•	41	32	
	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	14	23	•	•	•	•	•	•	•	1	432	
IV	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	1	423	•	•	•	•	•	•	•	1	234	
V	a	não	A1Vmr																		
	b	SIM	Fr	•	•	•	•	•	•	1	423	•	•	•	•	•	•	•			
VI	c	não	MLM																		
	d	não	MLM																		

NR: não realizado - MLM: modelo linear generalizado misto - A1Vmr: ANOVA de 1 via de medidas repetidas - Fr: Teste de Friedman

Quadro 9.11 - Avaliação estatística do fator *precondicionamento* na profundidade de carbonatação acelerada, aos 120 dias de exposição, medida por *Pontos CAD*

		Timolftaleína										Fenolftaleína									
		Testes Post Hoc								Análise	Testes Post Hoc								Análise		
		1		2		3		4		global	1		2		3		4		global		
Desig.	Significância	Modelo	2	3	4	1	3	4	1	2	3	2	3	4	1	2	3	4	Grupos		
I	a	não	MLM																		
	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	31	24	•	•	•	•	•	•	•	13	24	
II	a	não	MLM																		
	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	1	423	•	•	•	•	•	•	•			
III	a	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	421	3	•	•	•	•	•	•	•	41	32	
	b	SIM	MLM	•	•	•	•	•	•	14	32	•	•	•	•	•	•	•	1	432	
IV	b	não	MLM																1	234	
V	a	não	A1Vmr																		
	b	SIM	Fr	•	•	•	•	•	•	14	23	•	•	•	•	•	•	•			
VI	c	não	MLM																		
	d	não	MLM																		

NR: não realizado - MLM: modelo linear generalizado misto - A1Vmr: ANOVA de 1 via de medidas repetidas - Fr: Teste de Friedman

Por fim, aplicando os resultados da análise estatística (Quadro 9.8 e Quadro 9.10) sobre os resultados da profundidade de carbonatação (Quadro 9.2 e Quadro 9.3), obtém-se a visão geral da influência do *precondicionamento* na profundidade de carbonatação (Quadro 9.12). Esta apenas é realizada para o modelo de medição *In situ*, antecipando os resultados da análise ao modelo de medição. Descreve-se para cada mistura, a classificação da profundidade de carbonatação em função de cada tipo de

precondicionamento, para as várias condições de ensaio. Classifica-se de pior para melhor: “A”, para a maior profundidade, até “D”, para a menor profundidade. Também, é realçada a divisão em grupos de igual significância: *a negrito*, o grupo principal, com maiores profundidades de carbonatação; com *trama*, os restantes resultados. Por simplificação de visualização são considerados no máximo dois grupos.

Quadro 9.12 - Visão geral da avaliação estatística do fator *precondicionamento* sobre a profundidade de carbonatação acelerada, medida *In situ*

Desig.	30 dias								120 dias																							
	Timolftaleína				Fenolftaleína				Timolftaleína				Fenolftaleína																			
	AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35																	
PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4													
I (ref)	ss	ss	ss	ss	A	C	B	D	NR	NR	NR	NR	A	C	B	D	ss	ss	ss	ss	A	C	B	D	B	C	A	D	A	C	B	D
II	ss	ss	ss	ss	A	C	D	B	NR	NR	NR	NR	A	D	C	B	ss	ss	ss	ss	A	C	D	B	ss	ss	ss	ss	A	C	D	B
III	ss	ss	ss	ss	A	D	C	B	NR	NR	NR	NR	A	D	C	B	C	B	D	A	A	C	D	B	B	D	C	A	A	B	D	C
IV	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	A	C	D	B	NR	NR	NR	NR	A	B	C	D
V	ss	ss	ss	ss	B	C	D	A	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	ss	-	-	-	-							
VI	A	NR	B	NR	ss	NR	ss	NR	NR	NR	NR	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR

NR: não realizado - ss: sem significância - ABCD: alto (A) a baixo (D) **n** **n** Grupos de igual signif.: principal (negrito) e secundário (trama)

Um elemento chave presente neste estudo é a eliminação da classificação, em todas as misturas que não verificam significância estatística ao fator *precondicionamento*. Em vez da classificação, está inscrita a designação “ss”. Esta última operação, de aparência simples, é de facto o *nó górdio*, que elimina o ruído e permite a análise do efeito do precondicionamento.

Numa primeira observação, constata-se que a significância é mais difícil de alcançar em determinadas condições, sendo estas: a razão *A/L* de 0.33 face a 0.35, os 30 dias de exposição ao CO₂ face aos 120 dias, o indicador ácido-base fenolftaleína face à timolftaleína, bem como para *as misturas IV e V* face às *misturas I a III*. Uma possível explicação para estes factos, poderá ser encontrada nos valores mais reduzidos da profundidade de carbonatação, existentes nestas condições: por um lado, valores mais elevados de profundidade são mais fáceis de observar nos provetes, com menos erros de leitura associados; por outro lado, valores reduzidos de profundidade são muito suscetíveis de incorporar um *floor effect*. Nestes casos, mesmo com sinalização de significância estatística, poderá não corresponder a uma diferença real, como por exemplo, uma divergência de 0.5 mm não é nada interessante, pese embora possa ser estatisticamente significativa. Esta situação ocorre precisamente na *mistura V-b*, medida com fenolftaleína para uma exposição de 120 dias, pelo que se optou pela sua não classificação.

Num outro nível de estudo, é possível concluir que o precondicionamento *PC1* apresenta a maior profundidade de carbonatação, ou está no grupo principal na maioria dos casos. Esta é aliás a tendência mais evidente, destacando-se para uma razão *A/L* de 0.35 e, cumulativamente, para uma exposição de

120 dias. Mais uma vez, são encontradas evidências de que os resultados são mais esclarecedores, quando as condições favorecem leituras de profundidade de carbonatação mais elevadas.

No que respeita aos restantes condicionamentos, é necessário aceitar três pressupostos relativamente à timolftaleína, de forma a ser possível avançar com a análise. O primeiro, é que dá origem a resultados mais rigorosos (Torgal *et al.*, 2012; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul e Leelawat, 2006; Houst e Wittmann, 2002; Lo e Lee, 2002). O segundo, que resulta em valores mais elevados da profundidade de carbonatação (Rincón *et al.*, 1997), reduzindo algum eventual *floor effect*. Aliás, este comportamento é, também, observado nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5). Terceiro e último, maiores valores de profundidade de carbonatação produzem dados mais esclarecedores para análises globais, conforme tem sido sugerido nas análises antecedentes. Assim, caso estes pressupostos sejam aceites, pode-se assumir, com algumas reservas, que o PC4, PC2 e o PC3 representam a segunda, terceira e a quarta maior profundidade de carbonatação, respetivamente.

Para tentar compreender melhor o sucedido a Figura 9.2 apresenta os resultados da monitorização da câmara de condicionamento: em cima, a perda de massa dos provetes, aos 21 dias de condicionamento; em baixo, a evolução das condições dentro da câmara, durante os 21 dias.

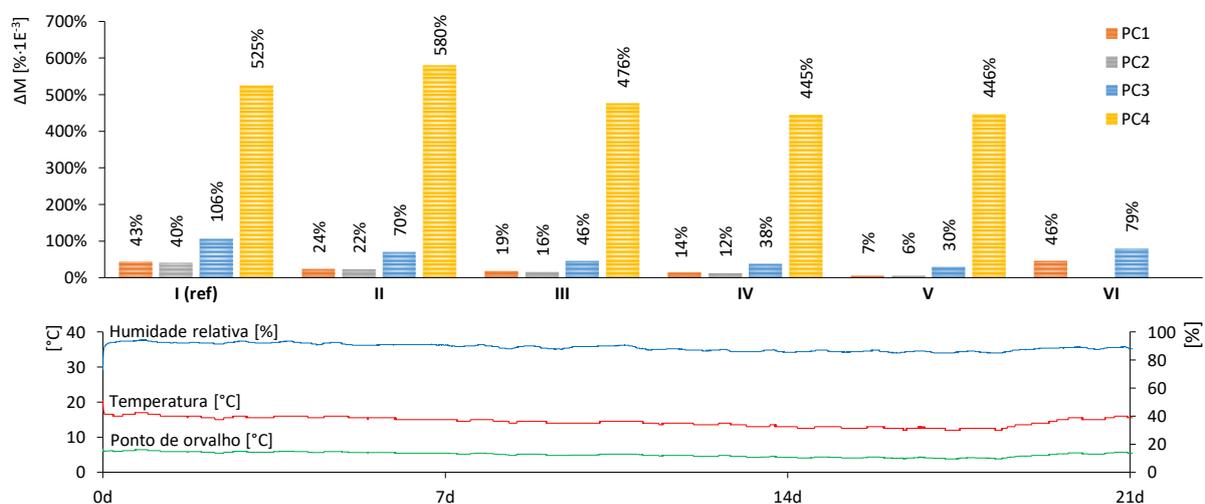


Figura 9.2 - Resultados da perda de massa dos provetes, na câmara de condicionamento, após 21 dias (sup) e evolução das condições da câmara de condicionamento (inf)

Observa-se que as condições dentro da câmara não são completamente constantes, mas garante-se uma razoável homogeneidade das condições ambientais: a temperatura e a humidade relativa vão decaindo ligeiramente até ao dia 18; depois, devido a um evento não controlado, ou à própria abertura da câmara para manuseamento dos provetes, os registos mostram um ligeiro sobressalto, principalmente na

temperatura (Figura 9.2 inf). Em termos médios, os registos da temperatura e da humidade relativa são de 14.6 ± 1.30 °C e 88.7 ± 3.37 %, respetivamente. No que respeita ao ponto de orvalho, concluiu-se que nunca é atingido para estas condições ambientais, o que é congruente com o facto da humidade relativa ser inferior a 100%.

Os resultados da variação da massa dos provetes, durante o estágio de acondicionamento (Figura 9.2 sup), demonstram que a perda de massa é de tal forma subtil que, para melhor perceção os registos estão multiplicados por 1000. Conclui-se que o *PC4* é responsável por uma destacada perda de massa, face aos restantes, provavelmente porque é o único modelo de acondicionamento em que a fase de secagem foi realizada em estufa ventilada a 40 °C. Nos demais, *PC1 a PC3*, a fase de secagem foi executada na câmara de acondicionamento.

Os registos dos restantes modelos são mais equilibrados e, também, bem mais reduzidos. Apenas se evidencia o *PC3*, provavelmente porque, a par do *PC4*, teve uma fase de distribuição em estufa ventilada a 40 °C, enquanto nos restantes, *PC1 e PC2*, a fase de distribuição foi realizada na câmara de acondicionamento. Assim, os resultados são bastante congruentes, uma vez que a uma maior temperatura nas fases do estágio corresponde a uma maior perda de massa.

No entanto, as perdas de massa não têm correspondência direta com as profundidades de carbonatação: *PC1, PC4, PC2 e o PC3*, por ordem decrescente. Note-se que o *PC1* é o único modelo de acondicionamento cujos provetes não são selados (Quadro 7.3), podendo eventualmente ser uma explicação para as maiores profundidades de carbonatação: a manutenção de um maior gradiente de humidade dentro do provete poderá ser favorável à cinética do processo de carbonatação. Por outro lado, embora a maior perda de massa seja do *PC4*, as profundidades de carbonatação são inferiores ao *PC1*: uma vez que é o único modelo com secagem em estufa ventilada a 40 °C, possivelmente a severidade do acondicionamento é muito elevada, de tal forma que as condições de humidade dentro do provete já não serão as ideais para o desenvolvimento do processo de carbonatação, nomeadamente a penetração do dióxido de carbono.

Por fim, no Quadro 9.13 apresenta-se um resumo dos índices de atividade, *I_A*, dos modelos de acondicionamento, referentes a médias discriminadas e não incluindo os valores reduzidos de profundidade de carbonatação na *mistura V*, ou na *mistura IV*, aos 30 dias de exposição e para medições com a fenolftaleína. Estes índices sugerem que as maiores profundidades de carbonatação, por ordem decrescente, pertencem aos modelos *PC1, PC4, PC3 e PC2*, com variação entre estes de 22, 6 e 5%,

respetivamente. O que é um resultado com ligeiras diferenças das análises estatísticas realizadas, que sugerem a seguinte ordem decrescente: *PC1*, *PC4*, *PC2* e *PC3*. Note-se que estes índices de atividade incorporam quase todos os registos de profundidade de carbonatação, incluindo as medições com fenolftaleína aos 30 dias de exposição que, provavelmente, produzem resultados menos precisos. Situação que vem corroborar que os resultados com as diferenças de profundidades de carbonatação mais evidentes pertencem aos *modelos PC1 e PC4*.

Quadro 9.13 - Resumo dos índices de atividade (*I_A*) do condicionamento sobre a profundidade de carbonatação acelerada

	Fenolftaleína+Timolftaleína					
	PC1 vs. PC4		PC4 vs. PC3		PC3 vs. PC2	
	Média desc.	c.v.	Média desc.	c.v.	Média desc.	c.v.
30+120 dias	22%	133%	6%	377%	5%	309%

Média desc.: I II III e VI aos 30 dias com fenolftaleína. I II III IV e VI para as restantes

Resumindo, estatisticamente considera-se que com um nível de significância de 5%, ou com um grau de confiança de 95%, existem diferenças entre os modelos de condicionamento: a mais importante é a do modelo de condicionamento *PC1*, sem selagem dos provetes, proporcionando as maiores profundidades de carbonatação; seguido do modelo *PC4*, com selagem e secagem em estufa ventilada a 40 °C. Os resultados sugerem ainda, com muito menor grau de certeza, que os restantes condicionamentos por ordem descendente de profundidade de carbonatação são o *PC2* e o *PC3*.

Considerando válidos estes resultados e admitindo que o modelo de condicionamento *PC1* é equivalente ao preconizado na norma do ensaio de carbonatação acelerada adotada nesta investigação, *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), ou a norma atualmente em vigor, *NP EN 12390-12* (CEN, 2020), não se encontram fundamentos para executar outras formas de condicionamento.

9.2.1.4 Influência do modelo de medição

De forma avaliar se existe estatisticamente diferença entre o modelo de medição sobre a profundidade de carbonatação, utilizaram-se as mesmas ferramentas do estudo do condicionamento. Uma vez que o fator *A/L* introduziria uma complexidade elevada, traduzindo-se em tempos de computação intoleráveis, foi eliminado. Assim, executaram-se separadamente dois *MLM*, um para o conjunto *A/L* mais reduzido, *a* ou *c*, de 0.30 e 0.60, e um outro para o conjunto *A/L* mais elevado, *b* ou *d*, de 0.35 e 0.65. Também neste caso, sem o contributo da *mistura V*, melhorando a aderência à normalidade dos resíduos. A

análise dos dados subtraídos, ou seja, da *mistura V*, foi efetuada com *testes de Friedman*, de forma individual e para cada mistura com quatro grupos de *precondicionamento*.

Admitiram-se seis fatores fixos: *precondicionamento*, *composição*, *A/L*, *indicador*, *tempo de exposição* e *modelo de medição*, sendo os três primeiros executados de forma hierárquica. Considerou-se, ainda, *precondicionamento*, *indicador*, *tempo de exposição* e *modelo de medição*, de forma repetida. Manteve-se o nível de significância de 5%, tal como a profundidade de carbonatação como variável dependente. Para a seleção da matriz de covariância usaram-se os mesmos procedimentos da análise do *precondicionamento*: métodos do *AIC*, da parcimônia, tendo em atenção a normalidade dos resíduos, obtendo-se a matriz de covariância “*Toeplitz heterogéneo*”.

Na Figura 9.3 ao centro e à direita, apresentam-se os gráficos *q-q plot* referentes à normalidade dos resíduos para os dados observados com *A/L=a* ou *c*, bem como *A/L=b* ou *d*, respetivamente. Na mesma figura, à esquerda, os resíduos para o caso da consideração da totalidade das composições, isto é, também com a *mistura V*, o que permite confirmar uma maior dificuldade de aderência quando esta mistura é incluída.

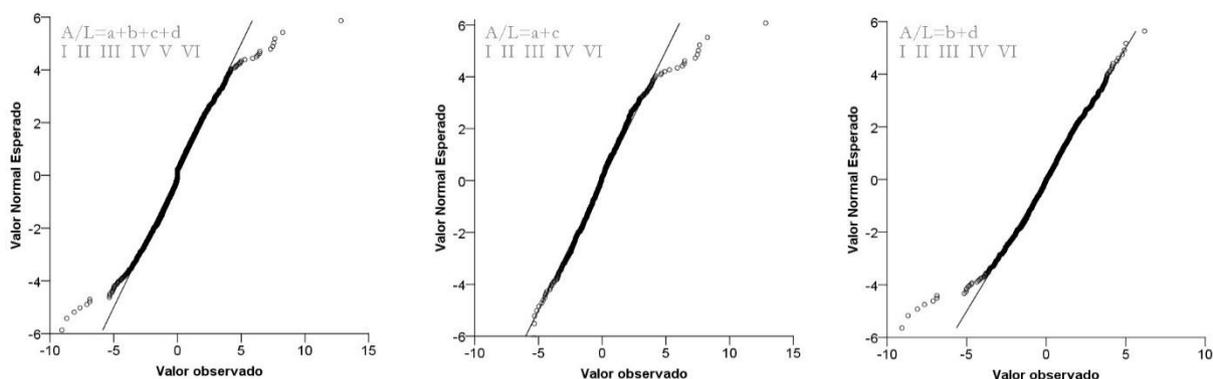


Figura 9.3 - *q-q plot* dos resíduos da medição da profundidade de carbonatação acelerada com dados completos (esq), sem a *mistura V* e *A/L=a* ou *c* (cto) e sem a *mistura V* e *A/L=b* ou *d* (dir)

No Quadro 9.14 apresentam-se os resultados referentes aos dois *MLM* para as misturas *I, II, III, IV e VI*, que obedecem aos mesmos princípios da análise do *precondicionamento* (Quadro 9.6), pelo que não são novamente descritos. Os resultados demonstram que o fator *modelo de medição* não é de forma alguma estatisticamente significativa, ou seja, não existe diferença entre os modelos de medição *In situ* e por *Pontos CAD*. Por outro lado, confirma-se que os restantes fatores são estatisticamente significativos, reforçando os mesmos resultados obtidos na análise ao *precondicionamento* e nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5). A interação de fatores é apenas sinalizada para o *precondicionamento x*

modelo de medição, quando medido por *Pontos CAD*, que poderá dever-se, provavelmente, ao fator *precondicionamento*, sendo bastante predominante face ao *modelo de medição*.

Quadro 9.14 - Resultados da análise estatística com *modelos lineares generalizados mistos (MLM)* do fator *modelo de medição* na profundidade de carbonatação acelerada, das *misturas I, II, III, IV e VI*

Fator	A/L=0.30 ou 0.60			A/L=0.35 ou 0.65		
	Signific.	F	p-valor	Signific.	F	p-valor
Modelo medição	não	0.2	64.6%	não	0.4	52.5%
Precondicionamento	SIM	3.9	1.3%	SIM	70.7	0.0%
Indicador	SIM	37.4	0.0%	SIM	54.2	0.0%
Composição	SIM	127.1	0.0%	SIM	270.0	0.0%
Tempo exposição	SIM	726.1	0.0%	SIM	3075.9	0.0%
Precondicionamento x Modelo medição	não	0.3	83.9%	SIM	3.6	1.5%
Indicador x Modelo medição	-	-	-	não	1.6	20.7%
Composição x Modelo medição	não	2.6	5.9%	não	0.5	74.4%
Tempo exposição x Modelo medição	não	2.1	15.3%	não	0.4	51.8%

Os *testes de Friedman* para a *mistura V* (Quadro 9.15) mostram que é encontrada apenas uma significância, para os 30 dias de exposição. Além disso, alguns testes não puderam ser realizados, uma vez que as leituras da profundidade de carbonatação são na sua generalidade nulas, estando estes casos reportados com “-”. Poderá concluir-se, muito na sequência dos resultados para as restantes misturas, que também a *mistura V* não é estatisticamente significativa para o fator *modelo de medição*.

Quadro 9.15 - *Teste de Friedman* para o fator *modelo de medição*, para a *mistura V*

Exposição	Indicador	Desig.	A/L	Signific.	p-valor	Exposição	Indicador	Desig.	A/L	Signific.	p-valor		
30 dias	Timolf.	V	a	0.33	-	120 dias	Timolf.	V	a	0.33	-		
			b	0.35	SIM				1.6%	b	0.35	não	35.9%
	Fenolf.	V	a	0.33	NR		NR	Fenolf.	V	a	0.33	-	-
			b	0.35	-		-			b	0.35	não	6.3%

NR: não realizado

Para finalizar estas análises, incluiu-se mais um estudo sobre os modelos de medição, aplicando os resultados estatísticos (Quadro 9.8 ao Quadro 9.11) sobre os resultados da profundidade de carbonatação (Quadro 9.2 e Quadro 9.3). Nos quadros seguintes, expõem-se os resultados para a medição em *Pontos CAD* (Quadro 9.16) e por *Área CAD* (Quadro 9.17), tendo sido elaborados com os mesmos procedimentos da análise do modelo de medição *In situ* (Quadro 9.12).

Observa-se que as tendências encontradas nos dados por *Pontos CAD* são bem mais ténues do que as existentes nos dados *In situ* e mais difíceis de observar, se comparadas com os dados por *Área CAD*. Tanto os *MLM* como os *testes de Friedman* mostram que é estatisticamente indiferente usar o modelo

de medição *In situ* ou por *Pontos CAD*. Ou, de outra forma, estatisticamente, com um nível de significância de 5% ou um nível de confiança de 95%, não existe diferença entre o modelo de medição *In situ* e o modelo de medição por *Pontos CAD*. No entanto, a qualidade dos resultados do modelo de medição por *Pontos CAD*, tende a ser inferior, tal como está descrito na análise de qualidade dos dados: apresenta dados com mais *outliers* e menor cumprimento dos requisitos de normalidade, homocedasticidade ou esfericidade (Quadro 9.5 e Quadro 9.6). Assim, esta conjuntura de resultados permite ir mais longe, sugerindo que os modelos de medição por *Pontos CAD* e por *Área CAD* são piores do que o modelo de medição *In situ*.

Quadro 9.16 - Visão geral da avaliação estatística do fator *precondicionamento* sobre a profundidade de carbonatação acelerada, medida por *Pontos CAD*

Desig.	30 dias								120 dias																							
	Timolftaleína				Fenolftaleína				Timolftaleína				Fenolftaleína																			
	AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35																	
	PC1	PC2	PC3	PC4																												
I (ref)	A	NR	C	B	A	C	B	D	NR	NR	NR	NR	C	A	B	D	ss	ss	ss	ss	B	C	A	D	ss	ss	ss	ss	A	C	B	D
II	ss	ss	ss	ss	A	C	D	B	NR	NR	NR	NR	A	D	C	B	ss	ss	ss	ss	A	C	D	B	ss							
III	ss	ss	ss	ss	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	B	D	C	A	C	B	D	A	A	D	C	B	B	D	C	A	A	D	C	B
IV	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	NR	NR	NR	NR	A	B	C	D
V	ss	ss	ss	ss	C	B	C	A	NR	NR	NR	NR	ss	ss	ss	ss	ss	ss	ss	ss	A	C	D	B	ss							
VI	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	NR	NR	NR	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR	ss	NR

NR: não realizado - ss: sem significância - ABCD: alto (A) a baixo (D) n: grupos igual signif.: principal (negrito) e secundário (trama)

Quadro 9.17 - Visão geral da avaliação estatística do fator *precondicionamento* sobre a profundidade de carbonatação acelerada, medida por *Área CAD*

Desig.	30 dias								120 dias																							
	Timolftaleína				Fenolftaleína				Timolftaleína				Fenolftaleína																			
	AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35		AL=0.33		AL=0.35																	
	PC1	PC2	PC3	PC4																												
I (ref)	A	-	C	B	A	C	B	D	NR	NR	NR	NR	B	A	C	D					B	C	A	D					A	C	B	D
II					A	C	D	B	NR	NR	NR	NR	A	C	D	B					A	C	D	B								
III									NR	NR	NR	NR	B	D	C	A	C	B	D	A	D	B	C	A	B	D	C	A				
IV	NR	NR	NR	NR					NR	NR	NR	NR					NR	NR	NR	NR					NR	NR	NR	NR	A	B	C	D
V					C	B	C	A	NR	NR	NR	NR									A	C	D	B								
VI	NR	NR			NR	NR			NR	NR			NR	NR			NR	NR														

NR: não realizado - ss: sem significância - ABCD: alto (A) a baixo (D)

9.2.1.5 Influência do indicador ácido-base

Para a avaliação da influência do indicador ácido-base, reaproveitaram-se as análises *MLM* já executadas para o estudo dos modelos de *precondicionamento* e dos modelos de medição, para as *misturas I, II, III, IV e VI*. No caso das *misturas V*, foi necessário executar individualmente para cada mistura com quatro grupos de *precondicionamento*, uma análise *ANOVA de uma via com medidas repetidas*. No Quadro 9.18

encontra-se o resumo de todas estas análises, concluindo-se que considerando uma significância de 5%, ou um nível de confiança de 95%, o fator *indicador* é estatisticamente significativo.

Quadro 9.18 - Resultados da análise estatística do fator *indicador* na medição da profundidade de carbonatação acelerada

Análise	Misturas I, II, III, IV e VI				Misturas V					
	Signific.	F	p-valor	Modelo	Exposição	Desig.	F	Signific.	p-valor	Modelo
Modelo medição (A/L=0.30/0.60)	SIM	37.4	0.0%	MLM	30 dias	a	-	-	-	NR
Modelo medição (A/L=0.35/0.65)	SIM	54.2	0.0%	MLM		b	82.1	SIM	0.0%	A1Vmr
Modelo precon. (In situ)	SIM	55.0	0.0%	MLM	120 dias	a	-	-	-	NR
Modelo precon. (Ponto CAD)	SIM	31.4	0.0%	MLM		b	224.	SIM	0.0%	A1Vmr

NR: não realizado - MLM: modelo linear generalizado misto - A1Vmr: teste Anova de medidas repetidas e correção de Greenhouse-Geisser

No Quadro 9.19 constam os índices de atividades (*I/A*) da timolftaleína sobre a fenolftaleína, calculados por modelo de condicionamento, confirmando-se que uma das vantagens da timolftaleína é a observação de registos mais elevados da profundidade de carbonatação. O que aliás também é observado nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5).

Este facto traduz-se em pelo menos quatro vantagens imediatas. A primeira, pela maior facilidade de leitura dos provetes, dá origem a dados mais rigorosos e a uma diminuição do erro de medição. A segunda, a mitigação da ocorrência de *floor effect*. A terceira, maiores valores de profundidade de carbonatação, resultam em dados mais esclarecedores para análises globais. Por fim, permite a medição de provetes com reduzida penetração do CO₂, como é o caso da *mistura IV-b* aos 30 dias e das *misturas V*, onde não é possível observar a frente carbonatada com a fenolftaleína. Se não forem consideradas estas misturas com leituras próximas de zero, com índices de atividade extremados, é possível calcular uma média aritmética discriminada. Sendo assim, conclui-se que as leituras obtidas com timolftaleína são 8 e 12% superiores às obtidas com fenolftaleína, para os 30 e 120 dias de exposição ao dióxido de carbono, respetivamente. Ou, desconsiderando o tempo de exposição, uma média discriminada de 11%. Estes resultados estão em linha aos observados em argamassas nos ensaios exploratórios do capítulo 5.

Quadro 9.19 - Índice de atividade (*I/A*) discriminado da profundidade de carbonatação acelerada, medida com recurso a timolftaleína vs. fenolftaleína

30 dias						120 dias						30+120 dias	
Média discriminada: I II III IV e VI						Média discriminada: I II III IV e VI							
PC1	PC2	PC3	PC4	Média	c.v.	PC1	PC2	PC3	PC4	Média	c.v.	Média	c.v.
6%	9%	3%	15%	8%	153%	6%	16%	11%	18%	12%	78%	11%	97%

Por fim, considerando todos os resultados obtidos, a timolftaleína demonstra ser melhor indicador ao nível técnico do que a fenolftaleína. Mas também, e não menos importante, é uma ferramenta mais segura do ponto de vista da sua manipulação, uma vez que, como foi já anteriormente referido, a fenolftaleína consta da lista de candidatos da *European Chemicals Agency (ECHA)*, devido aos riscos: R45 carcinogénico (categoria 2); R68 mutagénico (categoria 3); e R62 tóxico para a reprodução (categoria 3) (CEN, 2012a).

9.2.2 Profundidade de carbonatação acelerada

Após as análises aos vários parâmetros de ensaio, pode-se finalmente estudar o impacto da carbonatação acelerada nas várias misturas. Para tal, consideraram-se os dados relativos à medição *In situ* e ao acondicionamento *PCI*, uma vez que são os que correspondem à pré-norma *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010) e, simultaneamente, com a maior profundidade de carbonatação.

9.2.2.1 Análise geral

Na Figura 9.4 representam-se os valores da profundidade de carbonatação para uma exposição ao dióxido de carbono de 30 dias (esquerda) e 120 dias (direita). Observa-se imediatamente de uma forma qualitativa que, independentemente do tempo de exposição, as tendências mantêm-se. Contata-se também que o ensaio apresenta sensibilidade à razão A/L , o que é um resultado esperado, uma vez que é conhecido que a profundidade de carbonatação depende da razão A/L (Lee *et al.*, 2012; Hoppe, 2008; Lagerblad, 2005; Tam, Gao e Tam, 2005; LCPC, 2002; Lo e Lee, 2002). Quanto maior é a água na amassadura, maior será a água evaporável, o que agrava a retração por secagem, originando um maior volume de vazios capilares. Estes vazios constituem canais que favorecem a difusão dos agentes externos, bem como, a saída da água resultante da degradação dos compostos alcalinos (Lee *et al.*, 2012; Hyvert, 2009). Por outro lado, a carbonatação depende da hidratação dos compostos, que por sua vez é governada para razão A/L (Houst e Wittmann, 2002).

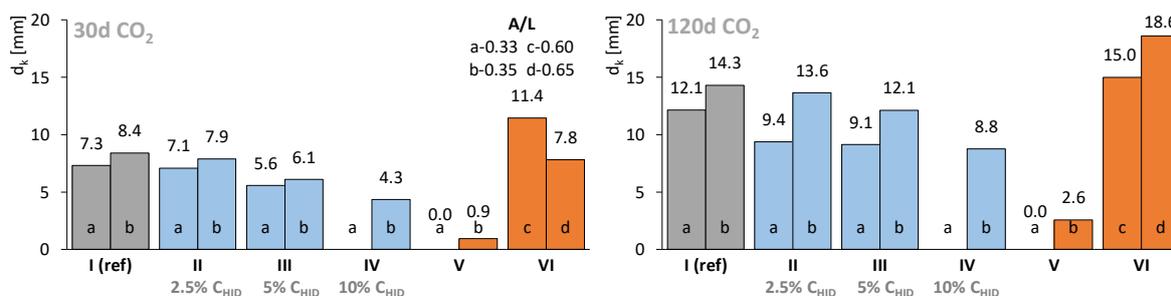


Figura 9.4 - Profundidade de carbonatação acelerada aos 30 (esq) e 120 dias de exposição (dir)

Os resultados também evidenciam que as menores profundidades de carbonatação encontram-se nas *misturas V*e, de forma bem destacada em relação às restantes. De tal modo, que na *mistura V-a* não é sequer possível observar a *olho nu* a frente carbonatada, mesmo com 120 dias de exposição na câmara de carbonatação. Esta tendência é expectável, uma vez que as *misturas V* têm muito mais clínquer na sua constituição, proporcionando mais quantidade de hidróxido de cálcio e outros compostos alcalinos, durante a sua hidratação. Nas *misturas I a IV*, as cinzas volantes introduzidas como substituto do cimento são consumidas na reação pozolânica, com reflexos na sua maior profundidade de carbonatação. Por exemplo, a *mistura I-b* face à *mistura V-b*, tem menos 50 % de clínquer na sua composição, o que se traduz numa profundidade de carbonatação cerca de 9.3 e 5.5 vezes mais elevada, para uma exposição de 30 e 120 dias, respetivamente. Nos ensaios exploratórios em argamassas (capítulo 5), também é apurada esta tendência, embora de forma muito mais expressiva, o que sugere que a presença de agregado mais grosso pode proporcionar um entrave à penetração do dióxido de carbono, por controlo da fissuração, maior tortuosidade da rede porosa ou ainda pela menor quantidade de vazios e canais.

Em contrapartida, as *misturas VI* são as que apresentam os maiores registos da profundidade de carbonatação, representando um significado muito importante: indicia que mesmo misturas com muito clínquer podem ver comprometido o seu desempenho face à carbonatação, se a razão A/L for muito elevada. Os resultados sugerem que o binómio clínquer-razão A/L é muito importante no controlo da carbonatação, mas, muito provavelmente, a razão A/L é um fator bem mais decisivo.

A comparação da profundidade de carbonatação com a referência, também é marcante face à influência deste binómio clínquer-razão A/L . A Figura 9.5 expõem os índices de atividade das várias misturas face às *misturas I*, aos 30 dias (esquerda) e aos 120 dias de exposição (direita). A *mistura V-b* possui uma frente de carbonatação 48 a 39% mais reduzida do que a *mistura I-b*, provavelmente devido essencialmente à maior quantidade de clínquer. Por outro lado, as *misturas VI* são as únicas que apresentam índices de atividade positivos (piores), indicando que a frente de carbonatação pode ser até 57% superior do que as registadas nas *misturas I*: neste caso, possivelmente devido à maior razão A/L .

As misturas com cal hidratada conseguem, na sua totalidade, ter um desempenho superior face à referência (*I*), sem esta adição: os índices de atividade variam entre os -3 e os -48%. Além disso, constata-se que a tendência sugere que quanto maior for a introdução de cal hidratada, menor é a profundidade de carbonatação.

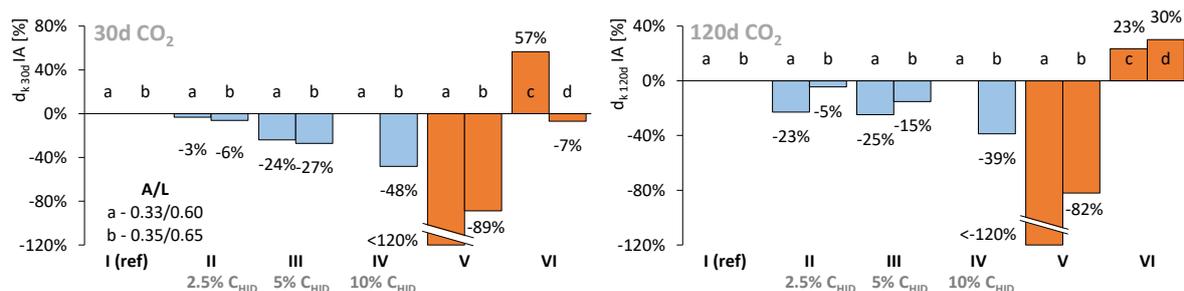


Figura 9.5 - Índice de atividade (IA) da profundidade de carbonatação acelerada em função da referência, aos 30 (esq) e 120 dias de exposição (dir)

9.2.2.2 Análise ao tempo de exposição

A Figura 9.6, à esquerda, expõe o índice de atividade da profundidade de carbonatação aos 120 dias face aos 30 dias de exposição ao dióxido de carbono. Como seria de esperar, a frente carbonatada aumenta para todas as composições, principalmente para as que são constituídas apenas por cimento (V e VI), pese embora esteja bem vincado um valor discrepante na *mistura VI-a*. A frente de carbonatação inicia-se na superfície do betão, avançando para o interior, a uma velocidade geralmente proporcional ao tempo. Essa velocidade tem uma evolução cada vez mais lenta, à medida que os produtos da reação de carbonatação ficam depositados no sistema poroso.

Também, neste conjunto de resultados, é observada a boa sensibilidade à razão A/L : as misturas com mais água na amassadura registam uma velocidade de carbonatação mais elevada, com o tempo de exposição, o que pode ser de vital importância, uma vez que altera a perceção de vida útil do material. Tal não expressa *per se*, que valores mais elevados deste índice de atividade, significam pior desempenho. Por exemplo a *mistura V-b*, com um acréscimo de 174% entre os 30 e os 120 dias de exposição, é de facto a mistura com maior potencial de crescimento da profundidade de carbonatação, como é demonstrado mais adiante.

Neste contexto, admite-se que o modelo que descreve o coeficiente de carbonatação é o modelo $k-n$, já descrito no capítulo 3, mas que por motivos de melhor compreensão é apresentado novamente (eq. 9.7). Determinou-se para cada mistura, o expoente " n ", que iguala o coeficiente de carbonatação, K , para os 30 e os 120 dias de exposição (Figura 9.6 dir). No entanto, sabe-se que a constante de carbonatação, K , refere-se a condições de difusão ideais, mas que na realidade depende do material, dosagem de ligante, A/L , entre outros (LCPC, 2002), o que justifica o ajuste deste expoente " n " para

cada mistura. Note-se que no caso de os provetes apresentarem fissuras ou mesmo microfissuras, a difusão do CO₂ seria mais acelerada, o que a *olho nu* aparentemente não se observa.

$$x = K \cdot t^n \tag{eq. 9.7}$$

x profundidade da frente carbonatada (mm) t tempo (anos)
 K coeficiente de carbonatação (mm/ano^{0.5}) n fator de potência (-)

Para a mistura de referência, o “ n ” médio é de 0.38 e com a introdução de cal hidratada varia entre 0.20 a 0.49, dependendo do volume de incorporação. As misturas simples, com apenas cimento, exibem valores, em regra, muito superiores, descartando a *mistura V-a*. A *mistura V-b* apresenta o valor mais elevado, 0.73.

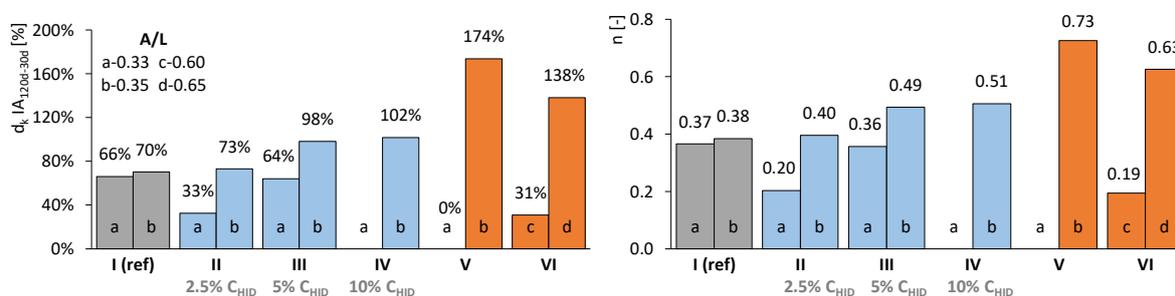


Figura 9.6 - Índice de atividade (A/L) da profundidade de carbonatação acelerada, aos 120 dias face aos 30 dias de exposição (esq) e expoente “ n ” do modelo k-n (dir)

9.2.2.3 Análise à incorporação de cal hidratada

Outro nível de análise permite evidenciar a influência do teor de cimento e de cal hidratada, na composição do betão. Na Figura 9.7 apresentam-se os resultados da profundidade de carbonatação em função do somatório do teor do cimento e da cal hidratada: à esquerda, em valores absolutos; à direita, os índices de atividade face às misturas de referência (I), com 200 kg/m³ de $C+C_{HID}$. Confirma-se que quanto maior este teor, menor é a profundidade de carbonatação, apresentando uma tendência evidente para razões A/L semelhantes, mesmo sabendo que o cimento e a cal hidratada têm “funções” muito distintas nos betões. Por esse motivo, as *misturas VI* são as únicas que não acompanham a tendência, uma vez que têm razões A/L muito superiores às restantes. Facto mais evidente, uma vez que estas misturas são as únicas com índices de atividade positivos, mesmo com um teor de cimento 65% superior à referência.

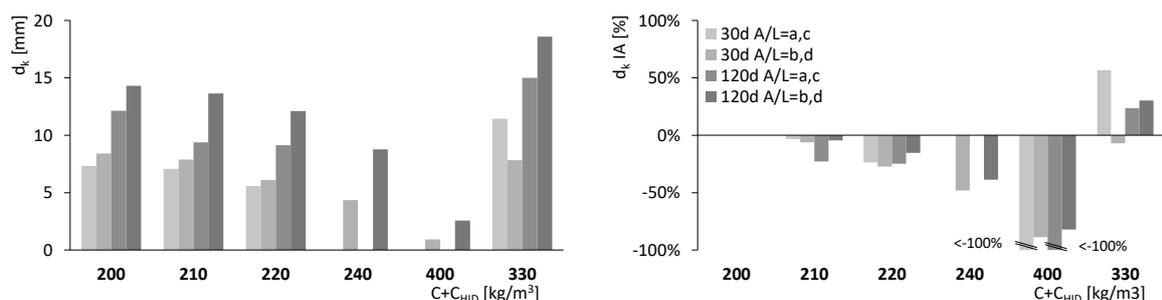


Figura 9.7 - Profundidade de carbonatação acelerada em função do cimento e da cal hidratada ($C+C_{HID}$): valores absolutos (esq) e índice de atividade (A) face à referência (dir)

Considerando apenas as *misturas I a IV*, é possível fazer uma análise mais fina, referente à eficiência da utilização de cal hidratada no combate à carbonatação. Na Figura 9.8 à esquerda, estão patentes quatro tendências lineares, em valores absolutos da profundidade de carbonatação, apenas em função do teor de cal hidratada. Estas referem-se aos tempos de exposição de 30 e 120 dias, para as razões A/L de 0.33 e 0.35. Embora a quantidade de pontos por linha de tendência seja relativamente reduzida, três e quatro, a sua tendência é bem notória.

Se estas linhas de tendência forem aplicadas em valores relativos, referentes à diminuição da profundidade de carbonatação em função do teor de cal hidratada (Figura 9.8 dir), observa-se que estas são aproximadamente paralelas e relativamente próximas, o que permite calcular uma média aritmética, por cada nível de teor de cal hidratada, e traçar a tendência média, a azul. Concluiu-se que pelo menos até um horizonte de 10%, por cada 1% de introdução de cal hidratada no betão, calculado como agregado fino, obtém-se uma eficiência de 4% na diminuição da profundidade de carbonatação, podendo alcançar-se até 43% de redução média da profundidade de carbonatação.

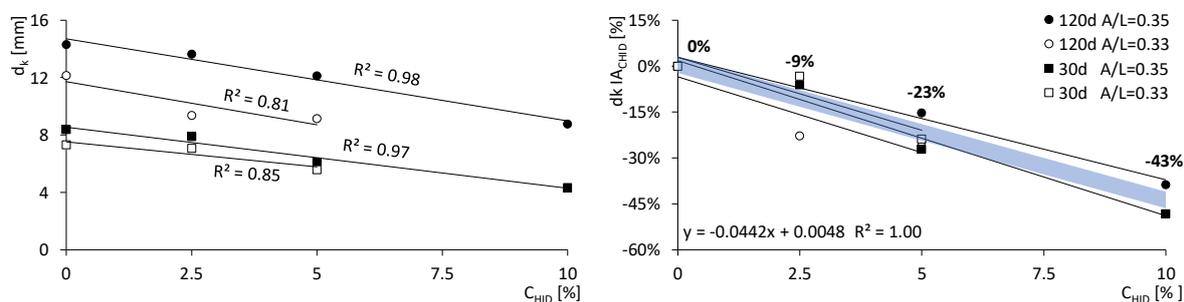


Figura 9.8 - Profundidade de carbonatação acelerada em função da cal hidratada (C_{HID}): valores absolutos (esq) e índice de atividade (A) face à referência (dir)

Este desempenho é ligeiramente inferior ao observado nos ensaios exploratórios em argamassas, com 33% de redução para 2.5 e 5% de incorporação de cal hidratada (Figura 5.15). O comportamento na zona da interface pasta-agregado poderá fornecer duas possíveis explicações: esta região tem, tipicamente, uma grande concentração de cristais de hidróxido de cálcio, pelo que a presença de cal hidratada adicional poderá não ser tão benéfica; ou o decréscimo de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica não se faz sentir com a mesma intensidade nesta região. Estas hipóteses não podem ser cabalmente confirmadas no contexto da presente investigação.

9.3 Teor de água

Os resultados do ensaio de determinação do teor de água dos provetes são bastante extensos, estando exposto no Quadro 9.20 um exemplo de como os dados foram organizados. Para cada mistura e modelo de condicionamento, dispuseram-se os resultados por ordem de localização do perfil de um provete, desde a extremidade esquerda até à extremidade direita. Depois, extraíram-se quatro variáveis fundamentais: *centro*, *extremos*, *amplitude* e *média*. Ao *centro*, refere-se ao valor mais elevado, localizado na zona central do provete. Como *extremos*, a média aritmética dos registos das extremidades esquerda e direita do provete, tipicamente os mais baixos. No que se refere à *amplitude*, esta é determinada pela diferença entre o *centro* e os *extremos*. Finalmente, a *média*, diz respeito ao valor médio de todos os registos do teor de humidade do provete.

Quadro 9.20 - Exemplo dos resultados obtidos do ensaio de teor de água

Desig. Precond.	Teor de água w [%]											Centro	Extremos			Amplit. Média		
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k		esq	dir	Un.			
I a	PC1	2.10%	4.21%	4.56%	4.55%	4.16%	4.39%	3.35%	1.73%	-	-	-	4.56%	2.10%	1.73%	1.92%	2.65%	3.63%
	PC2	2.23%	2.96%	4.27%	4.35%	4.52%	4.10%	4.11%	4.34%	2.91%	1.92%	-	4.52%	2.23%	1.92%	2.08%	2.45%	3.57%
	PC3	2.36%	3.10%	3.30%	4.59%	4.21%	4.58%	4.50%	4.43%	4.58%	3.36%	1.67%	4.59%	2.36%	1.67%	2.02%	2.58%	3.70%
	PC4	2.66%	4.77%	4.85%	4.90%	4.67%	4.06%	1.68%	-	-	-	-	4.90%	2.66%	1.68%	2.17%	2.73%	3.94%

Este procedimento foi realizado para os três períodos de exposição ao dióxido de carbono: 0, 30 e 120 dias, coincidentes com a entrada dos provetes na câmara climática (0 dias) bem como, as duas leituras da profundidade de carbonatação, 30 e 120 dias. O resumo destes resultados encontra-se exposto no Quadro 9.21.

Quadro 9.21 - Resumo dos resultados do ensaio de teor de água no betão

Desig. A/L	Precond.	0 dias exposição				30 dias exposição				120 dias exposição				
		Centro	Extremos	Amplit.	Média	Centro	Extremos	Amplit.	Média	Centro	Extremos	Amplit.	Média	
I	a 0.33	PC1	-	-	-	-	5.18%	3.93%	1.25%	4.43%	4.56%	1.92%	2.65%	3.63%
		PC2	-	-	-	-	4.95%	3.52%	1.44%	4.27%	4.52%	2.08%	2.45%	3.57%
		PC3	-	-	-	-	4.94%	3.71%	1.23%	4.41%	4.59%	2.02%	2.58%	3.70%
		PC4	-	-	-	-	5.37%	3.61%	1.76%	4.37%	4.90%	2.17%	2.73%	3.94%
	b 0.35	PC1	4.77%	4.59%	0.19%	4.32%	5.16%	4.51%	0.65%	4.73%	4.72%	2.23%	2.49%	3.91%
		PC2	4.90%	4.18%	0.73%	4.24%	5.41%	4.64%	0.78%	4.80%	4.72%	3.00%	1.72%	3.92%
		PC3	4.63%	4.37%	0.26%	4.31%	5.40%	3.00%	2.40%	4.43%	5.12%	2.96%	2.17%	3.93%
		PC4	4.98%	4.48%	0.51%	4.48%	-	-	-	-	4.98%	2.30%	2.68%	3.94%
II	a 0.33	PC1	-	-	-	-	4.78%	3.86%	0.92%	4.32%	4.84%	1.84%	3.00%	3.55%
		PC2	-	-	-	-	4.79%	4.30%	0.49%	4.48%	5.16%	2.78%	2.38%	4.21%
		PC3	-	-	-	-	-	-	-	-	5.00%	2.34%	2.67%	3.95%
		PC4	-	-	-	-	5.12%	3.71%	1.42%	4.47%	4.62%	1.77%	2.85%	3.12%
	b 0.35	PC1	3.77%	4.30%	0.53%	3.32%	5.19%	3.69%	1.51%	4.41%	4.98%	2.13%	2.86%	3.84%
		PC2	4.90%	4.30%	0.60%	4.24%	5.31%	2.34%	2.98%	4.07%	4.91%	2.48%	2.43%	3.80%
		PC3	4.63%	4.36%	0.27%	4.31%	5.23%	3.52%	1.71%	4.70%	4.59%	4.50%	0.09%	4.50%
		PC4	4.98%	3.89%	1.09%	4.48%	5.23%	3.96%	1.27%	4.65%	5.70%	2.16%	3.54%	4.18%
III	a 0.33	PC1	-	-	-	-	5.34%	3.83%	1.52%	4.62%	5.64%	2.62%	3.02%	4.27%
		PC2	-	-	-	-	4.96%	3.23%	1.74%	4.04%	5.14%	2.12%	3.02%	4.12%
		PC3	-	-	-	-	5.01%	4.40%	0.62%	4.69%	5.57%	2.32%	3.25%	4.23%
		PC4	-	-	-	-	5.01%	3.59%	1.43%	4.21%	5.66%	2.19%	3.47%	4.08%
	b 0.35	PC1	5.01%	4.07%	0.95%	4.66%	-	-	-	-	5.87%	2.66%	3.21%	4.79%
		PC2	-	-	-	-	5.51%	4.65%	0.87%	5.11%	5.37%	2.53%	2.85%	4.56%
		PC3	5.74%	5.44%	0.30%	4.98%	5.57%	3.38%	2.19%	4.82%	5.60%	3.93%	1.67%	4.90%
		PC4	5.86%	4.56%	1.30%	5.46%	5.80%	4.19%	1.61%	5.10%	6.02%	3.00%	3.03%	4.84%
IV	b 0.35	PC1	5.24%	4.39%	0.85%	4.57%	5.42%	3.08%	2.34%	4.56%	5.47%	2.66%	2.81%	4.37%
		PC2	5.38%	4.62%	0.77%	4.77%	6.00%	4.68%	1.33%	5.18%	5.44%	3.65%	1.80%	4.57%
		PC3	5.67%	5.32%	0.36%	5.01%	5.44%	4.25%	1.20%	4.72%	6.00%	3.51%	2.49%	4.86%
		PC4	-	-	-	-	-	-	-	-	5.56%	3.26%	2.30%	4.83%
V	a 0.33	PC1	-	-	-	-	-	-	-	-	3.78%	3.55%	0.24%	3.27%
		PC2	-	-	-	-	-	-	-	-	3.64%	3.33%	0.32%	3.39%
		PC3	-	-	-	-	-	-	-	-	3.53%	3.39%	0.15%	3.47%
		PC4	-	-	-	-	-	-	-	-	3.23%	2.72%	0.52%	2.72%
	b 0.35	PC1	3.61%	3.30%	0.32%	3.29%	3.52%	3.05%	0.47%	3.29%	3.75%	2.71%	1.05%	3.12%
		PC2	4.11%	3.06%	1.06%	3.60%	4.65%	3.99%	0.66%	3.77%	3.99%	3.33%	0.67%	3.57%
		PC3	3.74%	3.30%	0.44%	3.38%	4.04%	2.91%	1.13%	3.40%	3.70%	3.12%	0.58%	3.35%
		PC4	3.70%	2.75%	0.96%	3.24%	4.21%	3.21%	1.00%	3.46%	3.85%	3.05%	0.80%	3.30%
VI	c 0.60	PC1	-	-	-	-	6.84%	5.33%	1.52%	6.21%	6.22%	1.78%	4.45%	4.41%
		PC2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PC3	-	-	-	-	5.53%	5.37%	0.17%	5.28%	5.96%	1.63%	4.33%	3.90%
		PC4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d 0.65	PC1	5.98%	5.80%	0.19%	5.69%	-	-	-	-	5.04%	2.54%	2.51%	4.18%
		PC2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PC3	5.63%	5.40%	0.24%	5.18%	6.43%	5.63%	0.80%	5.98%	3.70%	2.47%	1.23%	4.14%
		PC4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Note-se que a série de registos não é completa. Para os 0 dias, apenas estão disponíveis dados para uma razão A/L de 0.35 e 0.65, o que está de acordo com a programação inicial da investigação. Mas, para os restantes períodos, existem falhas na série, como por exemplo na *mistura I-b* aos 30 dias. Estas lacunas devem-se à perda acidental da qualidade das amostras dos provetes, durante o período de secagem. Além disso, também se verificam registos curtos em alguns provetes, como exemplo a *mistura II-b no PC3*, para o tempo de exposição de 120 dias, devendo-se a dificuldades técnicas na operação de fatiamento.

Com estes dados e a localização geográfica dos provetes fatiados, construíram-se os perfis do teor de água no betão, ao longo do ensaio de carbonatação acelerada: com a linha de base, a cinza claro, 0 dias; a vermelho, 30 dias; e a preto, 120 dias (Figura 9.9). As *misturas I a V* contem quatro perfis, correspondentes aos modelos de acondicionamento, *PC1 a PC4*, enquanto as *misturas VI*, apenas o *PC1 e PC3*.

É possível concluir que os perfis são tendencialmente achatados, devido ao menor teor de água nas extremidades. Esta amplitude entre o interior e a face exterior, tende a dilatar com o tempo de exposição e com o grau de carbonatação, sendo mais evidente nas *misturas VI*, provavelmente porque possuiu as profundidades de carbonatação mais elevadas. E, pelo contrário, é impercetível nas *misturas V*, muito possivelmente porque apresenta profundidades de carbonatação muito reduzidas (Figura 9.4). Ou, por outro critério, devido à maior porosidade das *misturas VI* e à menor porosidade das *misturas V*. Também se constata que o ensaio tem alguma sensibilidade à razão A/L : quanto maior a quantidade de água na amassadura, mais elevado é o teor de água dentro do betão.

Não é exequível, no entanto, extrair qualquer conclusão sobre o modelo de acondicionamento. Para contornar este aspeto foi necessário proceder a um modelo estatístico linear generalizado misto (*MLM*), com três fatores fixos: *tempo de exposição*, *acondicionamento* e *amassadura*, sendo os dois primeiros de forma repetida. A *razão A/L* foi contabilizada como covariante e o *teor de água*, aos 30 e 120 dias de exposição, como variável dependente. Para a seleção da matriz de covariância, considerou-se o método do *AIC (Akaike's Information Criteria)* e da parcimónia, nos mesmos moldes utilizados na análise do ensaio de carbonatação acelerada, obtendo-se a matriz de covariância "*simetria composta*". Por fim, para o estudo dos pares significantes, admitiu-se o *teste de Sidak* como *Post Hoc*.

Para um nível de significância de 5%, ou um grau de confiança de 95%, o modelo indica que o fator *acondicionamento* é estatisticamente significativo. Mas, com o teste *Post Hoc* conclui-se que a

diferença só existe apenas para o *PC3*, nos casos de 120 dias de exposição, nas *misturas VI* e nas *misturas II*. O mesmo que dizer que o ensaio de teor de água, não tem rigor suficiente para detetar diferenças no modelo de acondicionamento, ou então, a dimensão da série de dados não é suficientemente elevada.

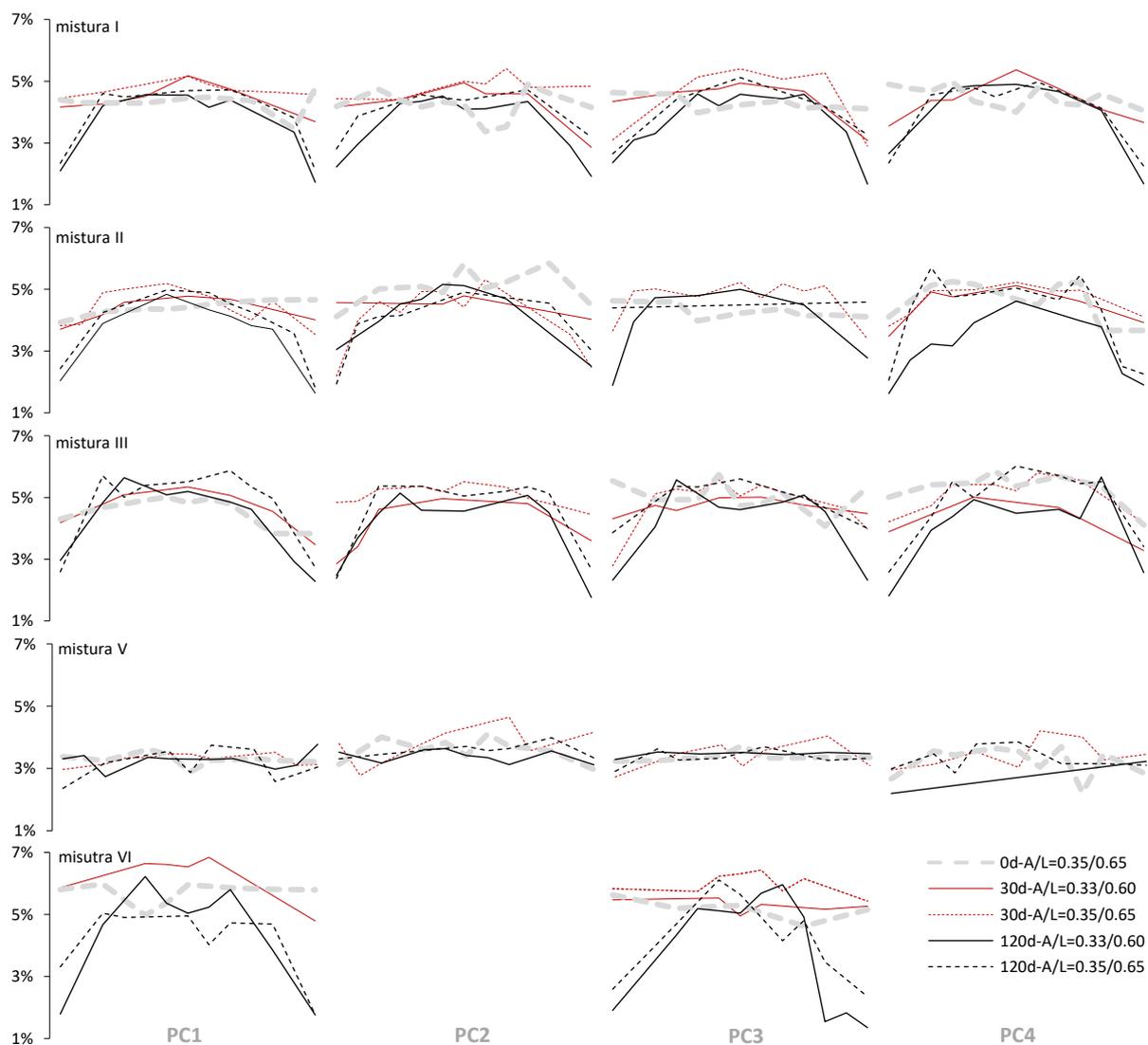


Figura 9.9 - Perfis do teor de água no betão, durante o ensaio de carbonatação acelerada

Uma vez que não é possível obter uma avaliação puramente estatística, quantitativa, realizou-se uma análise qualitativa, exposta no Quadro 9.22. Sabendo-se que o modelo de acondicionamento *PC1* é o que origina as maiores profundidades de carbonatação (Quadro 9.12), observa-se nesta análise que este modelo de acondicionamento regista as *amplitudes* mais elevadas e, simultaneamente, os menores valores de água *média* e dos *extremos*.

Quadro 9.22 - Análise qualitativa da influência do fator *precondicionamento* no teor de água no betão, nas misturas com razão $A/L=0.35$ ou 0.65

Desig.	centro				extremos				amplitude				média			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
I (ref)	C	C	A	B	D	A	B	C	B	D	C	A	D	C	B	A
II	B	C	D	A	D	B	A	C	B	C	D	A	C	D	A	B
III	B	D	C	A	C	D	A	B	A	C	D	B	C	D	A	B
IV	C	D	A	B	D	A	B	C	A	D	B	C	D	C	A	B
V	C	A	D	B	D	A	B	C	A	C	D	B	D	A	B	C
VI	A	NR	B	NR	A	NR	B	NR	A	NR	B	NR	A	NR	B	NR

NR: não realizado - ABCD: alto (A) a baixo (D)

Portanto, nesta fase, o mais premente é investigar se estes resultados mais relevantes estão diretamente relacionados com a profundidade de carbonatação. Para tentar obter uma ideia concreta dessa relação, determinaram-se para as quatro variáveis em estudo, as médias de todos os dados dos quatro modelos de *precondicionamento*. Desta forma, retirou-se vantagem do facto do *precondicionamento* não ser estatisticamente significativa, aumentando-se assim, o número de registos por mistura e, conseqüentemente, o nível de confiança dos resultados. No Quadro 9.23 expõem-se os valores médios por mistura, podendo concluir-se que os coeficientes de variação são especialmente elevados para os *extremos* e a *amplitude*, provavelmente porque são as variáveis mais sensíveis.

Quadro 9.23 - Teor de água no betão: valores médios por mistura (esq) e coeficientes de variação (dir)

Des.	Teor de água [%]								c.v. [%]																
	Centro		Extremos		Amplitude		Média		Centro		Extremos		Amplitude		Média										
	0d	30d	120d	0d	30d	120d	0d	30d	120d	0d	30d	120d	0d	30d	120d	0d	30d	120d							
I	a	- 5.1	4.6	- 3.7	2.0	- 1.4	2.6	- 4.4	3.7	- 3.5	3.3	- 4.2	4.5	- 15.0	4.0	- 1.4	3.8								
	b	4.8	3.2	4.9	4.4	4.1	2.6	0.4	1.3	2.3	4.3	4.4	3.9	2.8	2.2	3.5	3.4	18.4	13.6	50.8	62.5	16.1	2.1	3.4	0.3
II	a	- 4.9	4.9	- 4.0	2.2	- 0.9	2.7	- 4.4	3.7	- 3.2	4.1	- 6.4	18.7	- 40.1	8.5	- 1.6	11.1								
	b	4.6	5.2	5.1	4.2	3.4	2.8	0.6	1.9	2.2	4.1	4.5	4.1	10.5	0.8	8.0	4.4	18.4	34.8	47.8	35.4	58.1	11.1	5.6	6.9
III	a	- 5.1	5.5	- 3.8	2.3	- 1.3	3.2	- 4.4	4.2	- 3.0	3.9	- 11.3	8.3	- 32.0	5.9	- 6.2	1.8								
	b	5.5	5.6	5.7	4.7	4.1	3.0	0.9	1.6	2.7	5.0	5.0	4.8	6.8	2.2	4.4	12.1	12.8	18.1	48.8	34.9	22.4	6.5	2.7	2.7
IV	b	5.4	5.6	5.6	4.8	4.0	3.3	0.7	1.6	2.4	4.8	4.8	4.7	3.3	4.8	4.0	8.3	16.8	11.6	32.9	31.6	15.7	3.7	5.5	4.3
V	a	-	-	3.6	-	-	3.2	-	-	0.3	-	-	3.2	-	-	5.7	-	-	9.7	-	-	45.2	-	-	9.2
	b	3.8	4.1	3.8	3.1	3.3	3.1	0.7	0.8	0.8	3.4	3.5	3.3	5.0	9.9	2.9	7.3	12.7	7.3	46.1	32.3	22.8	4.0	5.1	4.8
VI	c	- 6.2	6.1	- 5.4	1.7	- 0.8	4.4	- 5.8	4.2	- 10.6	2.1	- 0.4	4.3	- 80.4	1.3	- 8.1	6.2								
	d	5.8	6.4	4.4	5.6	5.6	2.5	0.2	0.8	1.9	5.4	6.0	4.2	3.0	-	15.3	3.6	-	1.3	11.9	-	34.1	4.7	-	0.5

Estes dados mostram também que, as evoluções mais expressivas ocorrem precisamente para os *extremos* e a *amplitude*, representando-se por esse motivo, o desenvolvimento gráfico ao longo do período de exposição, apenas para estas (Figura 9.10): admite-se a média dos resultados para as duas razões A/L para cada mistura, exceto para a *mistura IV*, que contém apenas uma razão A/L .

Os diagramas sugerem que o aumento da *amplitude* se deve, principalmente, à redução do teor da água nos extremos. Note-se que a *mistura V* é a única que mantém os seus registos, possivelmente porque o seu grau de carbonatação é muito baixo. Por outro lado, a *mistura VI* é a que indica as maiores alterações no seu teor de água, provavelmente devido ao facto do seu grau de carbonatação ser o mais elevado, tal como se demonstrado anteriormente (Figura 9.4).

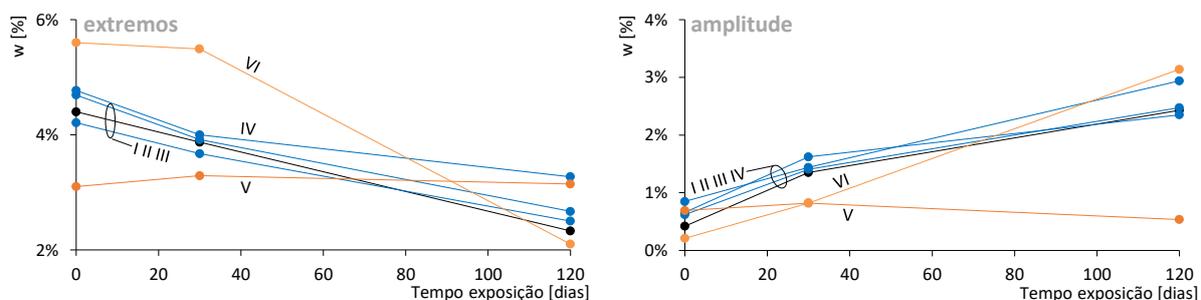


Figura 9.10 - Evolução do teor de água no betão até aos 120 dias de exposição, nos *extremos* dos provetes (esq) e na respetiva *amplitude* (dir)

Poder-se-ia colocar a hipótese de que, estes desenvolvimentos do teor de água tenham origem no equilíbrio higrométrico, entre a câmara climática e os provetes. Mas, tal não é totalmente correspondente com os registos do teor de água médio, aos 30 e 120 dias de exposição (Quadro 9.23): o teor é constante ou até ligeiramente crescente nas *misturas I a V*, até aos 30 dias, sofrendo reduções até aos 120 dias. Ou seja, o equilíbrio é verificado nos primeiros dias de exposição, seguido de secagem. Estes resultados são mais um indicador de que, as evoluções do teor de água podem devem-se, essencialmente, ao processo de carbonatação acelerada.

Considerando os mesmos dados para cada mistura, a Figura 9.11 expõem os índices de atividade aos 120 dias face aos 0 dias de exposição. Observa-se que o teor de água no *centro* dos provetes aumenta ligeiramente para quase todos os casos, exceto nas *misturas I e V*. Tal pode dever-se apenas ao equilíbrio higrotérmico dos provetes com a câmara climática: o maior e o menor registo podem refletir a menor e a maior porosidade, respetivamente das *misturas V e VI*.

As misturas com maior profundidade de carbonatação têm maior acréscimo da *amplitude* e reduções mais expressivas do teor de água *média* e dos *extremos*, por ordem decrescente: *VI, I, II, III, IV e V*. Portanto, as várias análises são bastante consistentes a sugerir que as alterações no teor de água podem dever-se ao processo de carbonatação ou à porosidade dos provetes.

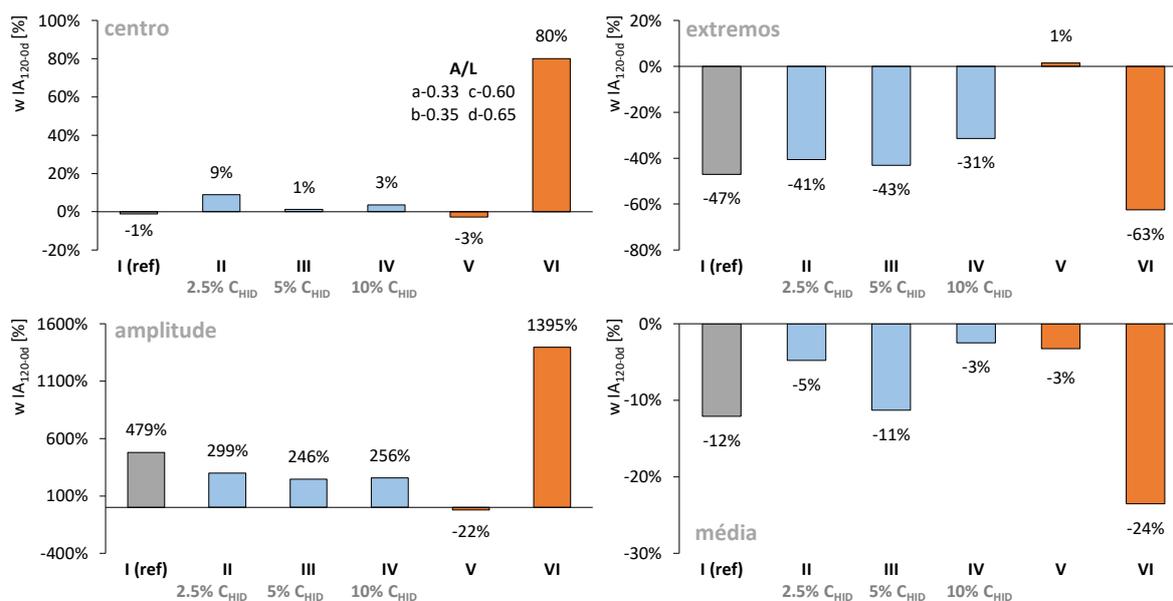


Figura 9.11 - Índice de atividade do teor de água no betão, aos 120 dias face ao início da exposição

Mas, provavelmente, tal não se deve apenas à composição inicial das amassaduras ou à carbonatação propriamente dita, mas também pelas suas consequências. Nesse sentido, existe um aspeto muito relevante que corrobora esta hipótese: na mesma mistura, para um aumento da razão A/L , o teor de água é superior, em valores absolutos. Tal é, desde logo, um resultado esperado, uma vez que uma maior quantidade de água na amassadura dá origem a uma maior porosidade da matriz, que para além de facilitar o processo de carbonatação, promove também uma maior libertação de água. Este é um dado muito robusto, observado nos perfis do teor de água do betão (Figura 9.9), na análise da evolução do teor de água do betão (Quadro 9.23) e também na próxima figura referente à avaliação do teor de água do betão, aos 120 dias de exposição, em valores absolutos (Figura 9.12).

De facto, nesta última figura, a sensibilidade à razão A/L é elevada e muito esclarecedora, quando se comparam as *misturas "b's"* com as "*a's*", ou a *mistura "d"* com a "*c*": as primeiras têm mais água na amassadura e, conseqüentemente, maior profundidade de carbonatação. E, para a variável *amplitude*, quanto mais água na amassadura menor é o teor de água nos provetes de betão, o que já não está de acordo com a premissa adquirida de que, para uma maior profundidade de carbonatação maior a *amplitude*. Para as restantes variáveis, *centro*, *extremos* e *média*, observa-se exatamente o contrário: quanto maior a água na amassadura, maior o teor de água nos provetes.

Estes resultados são, à primeira vista, contraditórios, mas podem ser explicados de duas formas. A primeira, porque esta análise em valores absolutos poderá não ser tão sólida como a análise ao longo

do tempo de exposição, sendo por esse motivo mais fiável a utilização do índice de atividade (Figura 9.11). A segunda, mostra que possivelmente haverá outros fatores a interagir, nomeadamente a porosidade ou a destruição de hidratos, sendo esta correlação válida quando se comparam diferentes misturas.

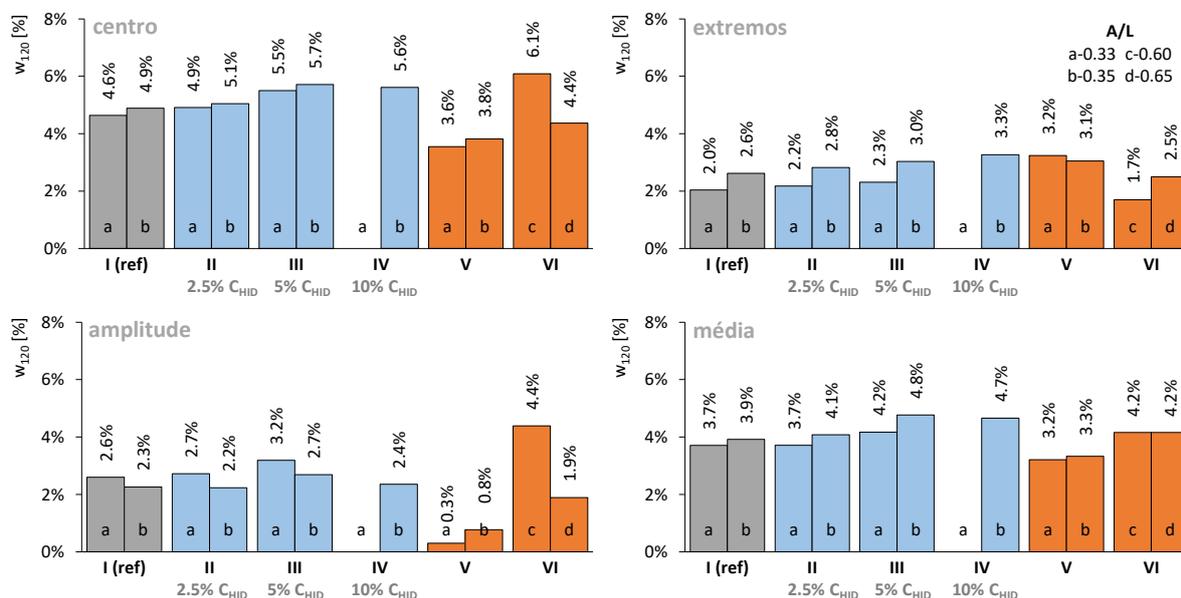


Figura 9.12 - Teor de água no betão em valores absolutos, aos 120 dias de exposição

Para esclarecer melhor este último aspeto, efetuou-se um estudo de sensibilidade das variáveis do ensaio do teor de água aos 120 dias de exposição, com outros ensaios: profundidade de carbonatação, resistência à compressão, absorção de água por capilaridade, absorção de água por imersão e análises térmicas simultâneas (ATS) (Quadro 9.24). Alguns destes ensaios ainda não foram sequer debatidos nesta fase da investigação, mas apresenta-se esta análise por motivos óbvios.

O estudo reside numa simples correlação, considerando-se como variável dependente os resultados dos restantes ensaios, ou seja, os que estão a *negrito*. Como a série de dados é muito limitada, também incide na observação gráfica, acrescentando-se desta forma uma comprovação qualitativa. Mesmo assim, os detalhes das conclusões deste quadro têm de ser referidos com algum cuidado. O quadro está dividido em duas partes, representando duas análises distintas: do lado esquerdo, as correlações admitindo o teor de humidade do betão em valores absolutos; do lado direito, admitindo o índice de atividade (*I/A*) do teor de humidade de provetes *carbonatados* face aos *normais*. Note-se que muitas outras análises foram efetuadas, tais como com o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, mas

os respectivos resultados não foram expostos no quadro anterior, uma vez que eram menos robustos e menos interessantes.

Quadro 9.24 - Coeficientes de determinação da correlação do teor de água no betão com outros ensaios

	P. carb.		Comp.		Capilaridade		Imersão		STA															
	dk		Rc		Sm		Rm		Ai		CH		H ₂ O comb.		CaCO ₃		CaO comb.		H ₂ O comb.		CH		CaCO ₃	
	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	IA	IA	IA	IA	IA	
Centr	-	0.46	0.21	0.17	0.34	0.68	0.11	0.17	0.28	0.38	IA Centro	0.34	0.39	0.06	0.32	0.09	0.36	0.36	0.14	0.63	0.02	0.41		
Ext.	-	0.40	0.41	0.18	0.08	0.14	0.26	0.37	0.59	0.44	IA Ext.	0.50	0.00	0.61	0.00	0.47	0.02	0.93	0.07	0.14	0.58	0.00		
Amp.	-	0.63	0.40	0.24	0.30	0.59	0.22	0.34	0.63	0.73	IA Amp.	0.72	0.08	0.90	0.16	0.28	0.02	0.75	0.29	0.00	0.50	0.07		
Média	-	0.34	0.00	0.03	0.17	0.52	0.00	0.00	0.16	0.19	IA Média	0.19	0.17	0.29	0.18	0.07	0.17	0.19	0.39	0.04	0.19	0.26		

N - provetes normais; C - provetes carbonatados; □ - resultados mais relevantes ($R^2 \geq 0.50$)

Com estas premissas, pode-se concluir que o teor de água no betão tem alguma correlação com a profundidade de carbonatação, quando a variável de interesse é a *amplitude* ou *extremos*. Também se observa uma relação causa-efeito com a porosidade, principalmente após a carbonatação acelerada: tanto no coeficiente de capilaridade, *Sm*, como no coeficiente de absorção, *Ai*, podendo ser considerados representativos dos grandes poros e da porosidade aberta, respetivamente (Figura 9.13). Assim, estes resultados sugerem que, provavelmente, o teor de água no betão é também fruto de alterações da rede porosa, principalmente na diminuição da porosidade e no aumento do volume dos grandes poros. Possivelmente este aumento dos grandes poros facilita a saída da água, o que pode explicar porque, em valores absolutos, a *amplitude* é menor para as *misturas "b's" e "d"* (Figura 9.12).

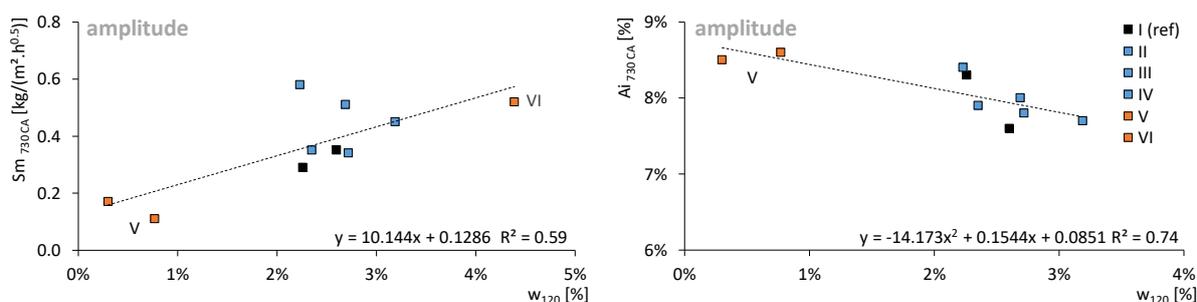


Figura 9.13 - Correlação do teor de água no betão com os coef. de capilaridade (esq) e de absorção (dir)

Um outro aspeto muito importante é a correlação da água combinada com os hidratos (*H₂O comb.*), com o teor de hidróxido de cálcio (*CH*) ou com o óxido de cálcio combinado (*CaO comb.*). Constata-se, neste caso, a existência de correlações com estas variáveis em provetes *normais*, como também a perda destas mesmas correlações em provetes *carbonatados*, o que acrescenta uma hipótese nova: a um acréscimo da evolução da *amplitude* (*IA*), corresponde a uma maior profundidade de carbonatação e, simultaneamente, uma maior destruição dos hidratos.

Neste contexto, também foi necessário investigar o porquê do aumento da *amplitude* e da diminuição do teor de água nos *extremos*, após carbonatação. Para tal, numa primeira fase é necessário precisar a origem da perda de massa. Por um lado, não é possível evaporar toda a água do betão, durante o ensaio de carbonatação acelerada, uma vez que a temperatura dentro da câmara climática é de 20 ± 2 °C. Tal como, não é plausível que durante a fase de secagem do ensaio do teor de água, em estufa ventilada a 105 °C, se dê a decomposição do hidróxido de cálcio ou do carbonato de cálcio, uma vez que seriam necessárias temperaturas superiores a 450 ou 725 °C, respetivamente (Földvári, 2011; Chang e Chen, 2006). Também, não é muito provável a desidratação dos *CSH*, pois normalmente é requerida uma temperatura entre os 115 a 125 °C (Ramachandran *et al.*, 2002). Assim, possivelmente, a perda de massa deve-se à secagem de alguma eventual humidade superficial, água adsorvida e água livre (Carvalho, 2010; Chang e Chen, 2006). Mas a maior parcela da perda de água, provavelmente deve-se à água livre existente nos provetes.

Numa segunda fase, é essencial determinar a origem da água livre. Os provetes contêm água proveniente da amassadura, que não é toda utilizada nas reações hidráulicas e pozolânicas e que também não é evaporada ao longo da sua maturidade. Durante o manuseamento dos provetes, nem sempre se verifica equilíbrio higrotérmico entre estes e o meio ambiente, embora exista uma tendência para o equilíbrio ao longo do tempo, que pode ser atingido de forma relativamente lenta e desfasada. Assim, o teor de água dos provetes é dependente da história do seu relacionamento com o meio: quer seja a cura húmida, o condicionamento, a permanência na câmara climática, ou outros. Também, está relacionado com as características da sua microestrutura, tal como a porosidade, o diâmetro dos poros e a sua distribuição. Para efeitos de análise deste ensaio, esta água poderá denominar-se intrínseca. Além disto, com o processo de carbonatação é também produzida água devido à destruição dos hidratos. Desta forma, os resultados do teor de água incorporam a água intrínseca e a água da destruição dos hidratos e, provavelmente, devem-se a esta última os desequilíbrios observados, principalmente nos *extremos* e na *amplitude*. Note-se que por simplificação, não é considerada neste raciocínio, a água necessária para a difusão do dióxido de carbono (Figura 3.2).

Numa terceira fase, é fundamental entender como esta água é conduzida para o exterior dos provetes. De facto, esta pode dissipar-se diretamente para o ambiente, apenas no caso das camadas mais externas dos provetes. Na generalidade dos restantes casos, provavelmente, a água fica disponível na rede porosa e, se ficasse retida, seria de prever que o teor de água nas extremidades dos provetes aumentasse com a carbonatação acelerada. Ora, como sucede exatamente o contrário, o ensaio sugere que a água é

conduzida para o ambiente, adiando-se três possibilidades para tentar explicar o sucedido, podendo ser mutuamente inclusivas. A primeira tem origem na existência de um fluxo de água até ao exterior dos provetes. Uma vez que as reações de carbonatação são contínuas e progressivas, as moléculas de água localizadas nas zonas mais exteriores dos provetes, são forçadas a migrar até às superfícies do provete, para evaporação no meio ambiente. Devido às pontes de hidrogénio da água, as moléculas mais interiores são impulsionadas também para o exterior, alimentando o fluxo. A segunda possibilidade, pela consequente alteração da distribuição do sistema poroso provocada pela carbonatação. Tal como se verá mais adiante, o processo gera o aumento dos grandes poros, dos diâmetros médios e críticos e, desta forma, poderá observar-se uma redução das forças de *Van de Waals*, facilitando ainda mais o fluxo de água. Por fim, a terceira possibilidade, deve-se à fissuração dos provetes. Uma vez iniciado o transporte de água para o exterior dos provetes, é bastante provável que se dê a fissuração por retração, o que também facilita a saída de água para o ambiente.

Por fim, executa-se uma avaliação da influência da utilização de cal hidratada, face às quatro variáveis investigadas, nos mesmos termos que as anteriores (Figura 9.14). Concluiu-se que em termos médios, o teor de água aumenta proporcionalmente com a introdução de cal hidratada: 2, 8 e 22% para um teor de cal hidratada de 2.5, 5 e 10%, respetivamente. A *amplitude* também demonstra um comportamento crescente, até aos 5% de incorporação de cal hidratada, mesmo que a análise seja realizada para um índice de atividade até aos 120 dias de exposição, face ao início da exposição (não apresentado).

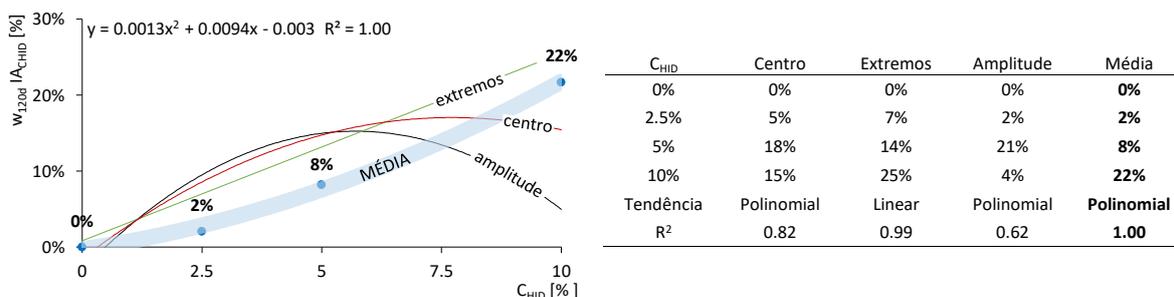


Figura 9.14 - Índice de atividade (*IA*) do teor de água aos 120 dias de exposição em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Assim, pode-se considerar que estes registos não são coerentes com a premissa de que, a uma maior evolução do teor de água corresponde a uma maior profundidade de carbonatação, sendo um indício de que a diminuição da profundidade de carbonatação poderá não ser governada pela produção de hidratos, ou mesmo pela presença de hidróxido de cálcio adicionado sob a forma de cal hidratada. Ou seja, poderão ser as consequências da carbonatação a controlar a sua própria profundidade, ou a cal hidratada

poderá potenciar a destruição de hidratos, ou ainda outro mecanismo ainda não detetado. A análise destas possibilidades será aprofundada a partir de outros ensaios, que se apresentam mais adiante no capítulo 10).

9.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Dois dos resultados diretos, obtidos do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*), referem-se aos volumes de intrusão e extrusão acumulados, em função do diâmetro dos poros (Figura 9.15): com linha contínua, para os provetes *normais*; a tracejada, relativo aos provetes *carbonatados*. Primeiro, observa-se que na generalidade das misturas, as curvas de intrusão sugerem uma distribuição bimodal dos poros. A *mistura VI-b*, como única exceção, apresenta a possibilidade de uma distribuição unimodal larga. Segundo, aparentemente não se verificam fraturas durante a intrusão, uma vez que quando tal acontece, tipicamente as curvas apresentam zonas com aspeto linear (Mata, 1998). Terceiro, após o ciclo de extrusão ainda permanece mercúrio encapsulado, em todos os provetes

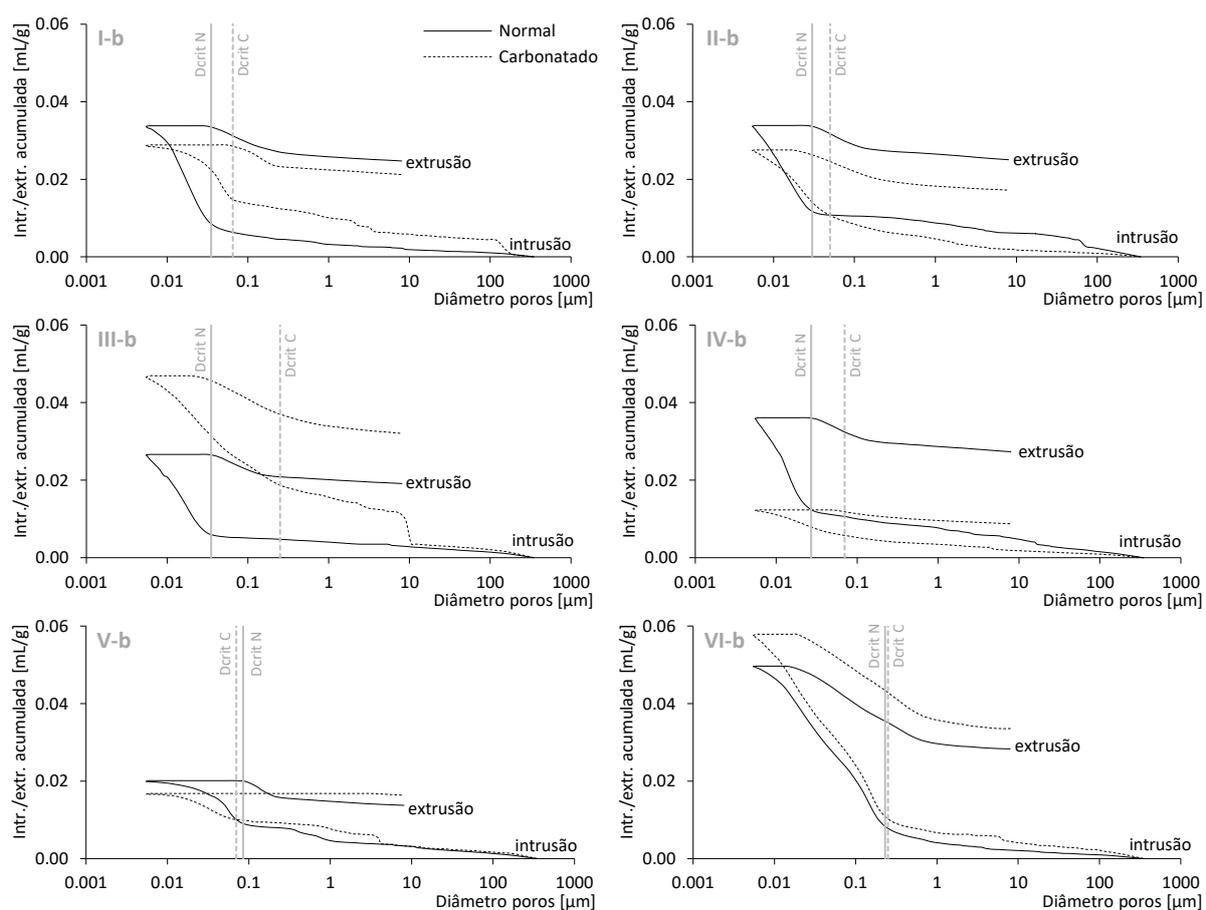


Figura 9.15 - Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, *PIM*: volumes de intrusão e extrusão acumulados

O típico desvio entre as curvas de intrusão e extrusão, denominado de histerese, também se verifica, podendo dever-se a vários fatores, tais como: efeito de gargalo, de aprisionamento, de rearranjo das partículas, ou a alteração do ângulo de contacto entre a intrusão e a extrusão. O efeito de gargalo dá-se porque, ao contrário do que acontece com os ramos de uma árvore, o desenvolvimento da dimensão dos poros nem sempre ocorre dos poros maiores para os mais pequenos. Nestes casos, o mercúrio só entra nos poros maiores, após conseguir penetrar nos poros de dimensão inferior, alterando a análise teórica dos resultados. O efeito de aprisionamento sucede quando uma pequena parte do mercúrio fica aprisionada nas partículas, não sendo possível retirá-lo durante a extrusão. O efeito de rearranjo, mais comum nos pós, ocorre pelo ajuste dos vazios entre partículas, à medida que o mercúrio penetra na amostra por intrusão, ou pelo facto de estas não aprisionarem o mercúrio na extrusão. Por fim, a alteração do ângulo de contacto pode verificar-se porque nem sempre a superfície sólida é a mesma durante toda a intrusão do mercúrio, seja por diferentes tipos de rugosidade, diversas purezas da estrutura da fase sólida ou outros motivos (Schmitt, 2009; Mata, 1998; Lowell e Shields, 1983).

Neste contexto observa-se que a par do volume de intrusão, a histerese é menor nos provetes *carbonatados* para as *misturas I-b, II-b e IV-b*, possivelmente porque os produtos da carbonatação ao reduziram a porosidade da matriz, diminuem as hipóteses de efeito de gargalo. Este efeito pode ser determinante, uma vez que a carbonatação altera também outras propriedades físico-químicas do betão, eventualmente passíveis de incremento da histerese.

Em sentido antagónico, a *mistura III-b* mantém a histerese, quebrando a tendência das misturas com adições (*I-b a IV-b*). Este comportamento desviante sucede para outras características analisadas neste e noutros ensaios, podendo dever-se a múltiplos fatores, nomeadamente ao facto da amostra não ser representativa, um erro do ensaio, invocar um limite na incorporação de cal hidratada a partir do qual os efeitos benéficos deixam de se sentir, ou até, a uma eventual instabilidade do seu comportamento. Independentemente das causas, refira-se que a consideração das duas primeiras hipóteses facilita, em muito, as conclusões deste e de outros ensaios. Note-se que em abono da tese de falta de representatividade, os resultados da carbonatação acelerada da *mistura III-b*, estão em linha com as demais misturas com cal hidratada (*II-b a IV-b*) (Figura 9.4) e, como já foi descrito no capítulo anterior, também são congruente com os ensaios de resistência à compressão, resistividade elétrica, de ultrassons, absorção de água por capilaridade e absorção de água por imersão.

Nas *misturas V-b e VI-b*, a alteração da histerese com a carbonatação não é perceptível. No caso da *mistura V-b*, pode explicar-se pelo facto de estar pouco carbonatada, uma vez que é constituída apenas

por cimento e com reduzida razão A/L . Ou seja, aparentemente o processo de carbonatação não produz muitas alterações na porosimetria. Mas, no caso da *mistura VI-b*, com elevada razão A/L e correspondente expressiva profundidade de carbonatação (Figura 9.4), é mais difícil de esclarecer, podendo avançar-se a hipótese de que a porosidade é tão elevada que, mesmo após a carbonatação, os fatores que levam à sua histerese são de certa forma mantidos.

Com os dados obtidos durante o ensaio, também se determinaram outras características dos materiais, tais como, o volume total de intrusão, o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$, o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\leq 0.05 \mu\text{m}$, o diâmetro médio dos poros, o diâmetro crítico, a porosidade, a densidade aparente ou a densidade real. Estas estão organizadas no Quadro 9.25, onde estão indicados os resultados obtidos, tanto para provetes *normais* (N) como para provetes *carbonatados* (C).

Quadro 9.25 - Resultados adicionais do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, *PIM*: características dos materiais para provetes *normais* (N) e *carbonatados* (C)

Desig.		Volume [mL/g]		Porosidade				Diâmetro [μm]				Densidade [g/mL]				Volume acumulado [mL/g]			
		Total intrusão		Aberta		Médio		Crítico		Aparente		Real		$\geq 50 \mu\text{m}$		$\leq 0.05 \mu\text{m}$			
		N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C		
I	b	0.0336	0.0286	7.7%	6.7%	0.0184	0.0515	0.04	0.07	2.31	2.36	2.49	2.50	0.0013	0.0047	0.0267	0.0110		
II	b	0.0337	0.0274	7.7%	6.5%	0.0174	0.0236	0.03	0.05	2.31	2.38	2.46	2.53	0.0045	0.0012	0.0229	0.0167		
III	b	0.0265	0.0465	9.3%	10.4%	0.0156	0.0361	0.04	0.25	3.54	2.25	3.87	2.50	0.0018	0.0026	0.0211	0.0183		
IV	b	0.0359	0.0122	8.0%	3.1%	0.0165	0.0294	0.03	0.05	2.24	2.52	2.41	2.59	0.0022	0.0012	0.0248	0.0059		
V	b	0.0199	0.0166	4.8%	4.0%	0.0534	0.0594	0.09	0.07	2.42	2.41	2.52	2.49	0.0018	0.0021	0.0060	0.0057		
VI	d	0.0496	0.0576	11.2%	12.8%	0.0333	0.0301	0.25	0.26	2.27	2.24	2.55	2.54	0.0012	0.0028	0.0217	0.0253		

De forma a analisar melhor estas características, elaboraram-se alguns gráficos. Na Figura 9.16 à esquerda, consta o volume total de intrusão, V_i , em função da porosidade, ε , dos provetes *normais*. Na mesma figura, à direita, são representados os índices de atividade dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais*. Tal como o esperado, estas duas características apresentam tendências semelhantes (Correia, 2013). Constata-se, também, que em provetes *normais*, a *mistura V-b* apresenta os registos mais reduzidos, provavelmente pelo facto de ser constituída apenas por cimento e com baixa razão A/L e, pelo contrário, a *mistura VI-b* tem os valores mais elevados. Pese embora esta mistura seja constituída apenas por cimento, possivelmente será a sua elevada razão A/L que controla a porosidade, e consequentemente, a expressiva profundidade de carbonatação (Figura 9.4).

Ainda na análise aos provetes *normais*, observa-se que a porosidade das misturas com cal hidratada (*II-b* a *IV-b*) é de grandeza igual ou superior à da referência (*I-b*), sendo o pior desempenho para a

mistura III-b. Uma vez que estas registam valores de carbonatação acelerada melhores do que a referência (Figura 9.4), isto é, mais baixos, tal pode sugerir que a mitigação da carbonatação das misturas com cal hidratada, não é governada inicialmente pela porosidade.

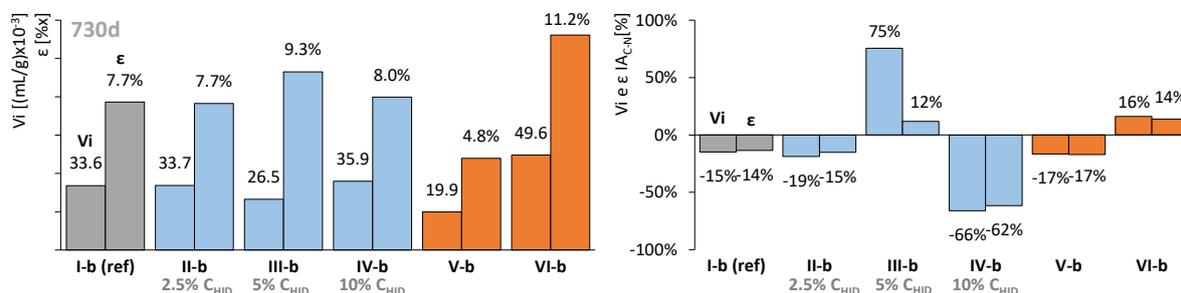


Figura 9.16 - Volume total de intrusão e porosidade dos provetes *normais* (esq) e índice de atividade (IA) dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais* (dir)

Os provetes submetidos à carbonatação acelerada vêm a sua porosidade reduzida, nas *misturas I-b, II-b, IV-b e V-b*. Apenas as *misturas III-b e VI-b*, exibem um aumento. Seria de esperar que a deposição dos produtos da carbonatação na rede porosa diminuísse a porosidade em todas as misturas, mas como tal não sucede, esse facto pode significar que o procedimento de carbonatação acelerada foi eventualmente demasiado severo, destruindo a microestrutura do betão. Esta hipótese é perfeitamente plausível para a *mistura VI-b*, com elevada razão *A/L*, mas no entanto, no caso da *mistura III-b* confirma-se a tendência desviante que, como foi já referido, poderá ser devido a um problema de representatividade.

É de realçar que, a *mistura IV-b* demonstra uma forte redução da porosidade, após carbonatação acelerada, chegando a ser menor do que a *mistura V-b*. O que propõe que, a elevada disponibilidade de hidróxido de cálcio na composição inicial do betão, poderá ser responsável pela sua reação com o dióxido de carbono. Como o volume molar do carbonato de cálcio (36.93 m³/mol) é cerca de 17% superior ao do hidróxido de cálcio (31.66 m³/mol) (Quadro 3.2), resulta em menor porosidade, após a carbonatação. Em menor escala, também é verificada a mesma tendência na *mistura II-b*. Estes dados, permitem indiciar que durante o processo de carbonatação, a porosidade das misturas com adições vai diminuindo, sendo ainda mais evidente para o caso de incorporação de 2.5 e 10% de cal hidratada.

Tal pode significar que, durante o ensaio de carbonatação acelerada, os canais de entrada do agente agressor vão ficando restringidos, diminuindo a intensidade do ataque, o que é corroborado pela anterior análise realizada às profundidades de carbonatação aos 30 e 120 dias de exposição (Figura 9.6).

A densidade aparente, ρ_{ap} , e a densidade real, ρ_{re} , dos provetes *normais* (esq), bem como o índice de atividade dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais* (dir) estão expostas na Figura 9.17. Estes resultados estão muito correlacionados com a porosidade (Figura 9.16), na medida em que uma menor porosidade corresponde uma maior densidade e vice-versa, mantendo-se as mesmas conclusões, sendo inclusive, um comportamento já detetado por outros autores (Lee *et al.*, 2012; Villain, Thiery e Platret, 2007).

Os resultados apresentam, no entanto, mais um dado desviante, uma vez que a *mistura III-b* exhibe densidades anormalmente excessivas, inclusivamente para provetes *normais*, o que é corroborado nos ensaios de variação da massa (Figura 8.10): onde se observa um aumento muito expressivo da massa dos provetes *normais*, aos 730 dias de idade.

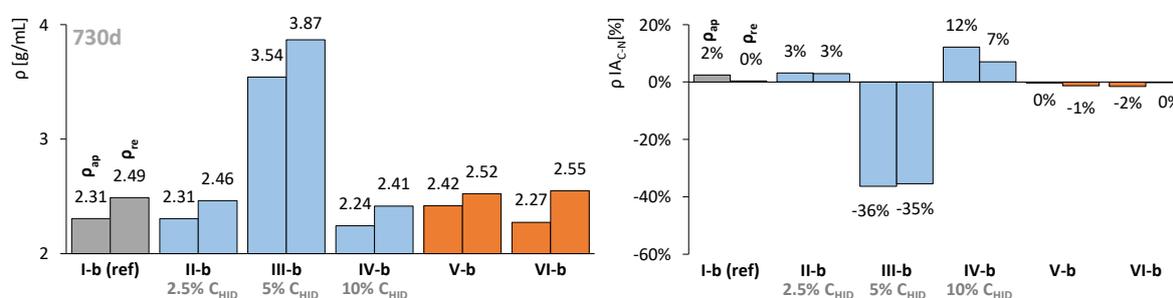


Figura 9.17 - Densidade aparente e real dos provetes *normais* (esq) e índice de atividade (IA) dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais* (dir)

Relativamente à porosidade, admite-se a existência de diversos conceitos de classificação de gamas de porosidade (Papadakis, 1999a; Houst, 1996; Gregg e Sing, 1982). No entanto, uma vez que estes materiais apresentam essencialmente uma distribuição bimodal, a classificação de Metha e Monteiro (2008), torna-se bastante conveniente: microporos se o diâmetro $\leq 0.05 \mu\text{m}$ e macroporos se o diâmetro $\geq 0.05 \mu\text{m}$. Segundo os autores, é uma classificação coerente com a classificação de água livre: define-se como sendo a água presente em vazios maiores que $0.05 \mu\text{m}$ e que é livre de qualquer influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida, pelo que a sua remoção não causa aumento de volume. Após a introdução deste conceito, a Figura 9.18 expõe o volume de intrusão de mercúrio para os microporos em provetes *normais* (esq) e o índice de atividade dos provetes *carbonatados* (dir).

Repara-se que em provetes *normais*, as misturas com cinzas volantes (*I-b* a *IV-b*) possuem maior quantidade de microporos. Mas mais relevante, é a existência de um padrão após carbonatação

acelerada: com a exceção da *mistura VI-b* com elevada razão A/L , todas as restantes mostram uma diminuição dos microporos.

A análise dos macroporos, mais importante para o estudo da profundidade de carbonatação e da resistência mecânica, não é apresentada neste momento, uma vez que é mais complexa.

Uma ultima nota à referência de que alguns autores encontram uma correspondência entre carbonatação e o diâmetro do poro $0.065 \mu\text{m}$, a partir do qual a difusão do CO_2 no interior do betão deixa de ser significativa (Valcuende e Parra, 2010). Esta correlação não é encontrada nesta investigação, provavelmente porque há mais fatores a interagir, nomeadamente a proteção química. Mas, encontra-se uma correlação na mistura binária (*I-b*) e na mistura simples de cimento com elevada razão A/L (*VI-b*), a partir de um diâmetro do poro $50 \mu\text{m}$. Esta é analisada mais adiante.

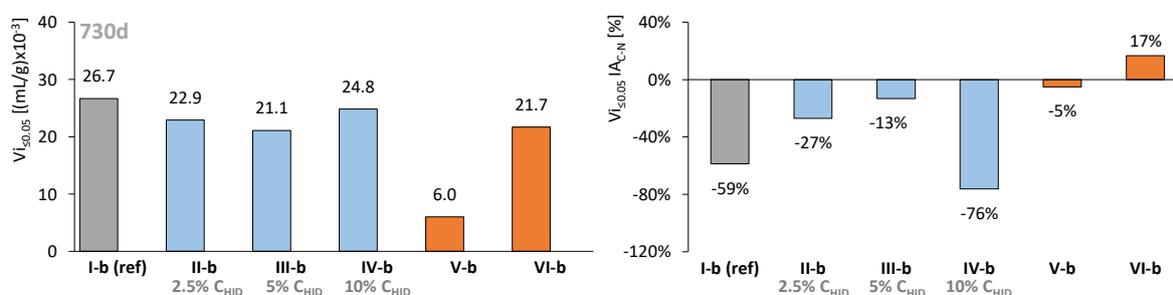


Figura 9.18 - Volume total de intrusão dos microporos ($\leq 0.05 \mu\text{m}$) em provetes *normais* e índice de atividade (IA) dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais* (dir)

Na Figura 9.19, é apresentado o diâmetro médio, D_{med} , e o diâmetro crítico, D_{crit} , dos provetes *normais* (esq) e os respetivos índices de atividade dos provetes *carbonatados* (dir). Considera-se como diâmetro crítico, o menor diâmetro médio da rede de poros mais interligada, permitindo o transporte de massa dentro do betão (Rodrigues e Guimarães, 2008). Em provetes *normais*, os piores resultados surgem destacadamente para a *mistura VI-b*, provavelmente devido à elevada razão A/L . Em segundo lugar, seguem-se os resultados da *mistura V-b*, de forma um pouco surpreendente. Mas, não deverá ser dada muita relevância, uma vez que a obtenção destes diâmetros para esta mistura, poderá não estar isenta de erro, uma vez que suas curvas de intrusão e extrusão são bastante achatadas, dificultando a sua leitura.

Continuando a análise antes da carbonatação, repara-se que os diâmetros médios e críticos das misturas com cal hidratada (*II-b* a *IV-b*) são significativamente inferiores aos da referência. Pese embora o facto de terem uma porosidade mais elevada (Figura 9.16), os resultados sugerem que a sua rede é mais

apertada, impedindo o acesso dos agentes agressivos exteriores. Este efeito pode significar que a cal hidratada reage com as cinzas volantes ou funciona também como efeito filer, podendo eventualmente ser, a par da proteção química, uma característica que explica a menor profundidade de carbonatação destas misturas. Mas, estas conclusões têm de ser consideradas com alguma cautela, uma vez que também se constata que o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$ é mais elevado nestas misturas.

Após carbonatação acelerada, os diâmetros médios e críticos são, na sua generalidade, superiores, principalmente para as misturas com adições. Embora a porosidade diminua com a carbonatação, estes diâmetros característicos aumentam, o que indicia uma degradação da rede porosa, com possibilidade de maior exposição aos agentes exteriores para estas misturas: entre 36 a 180% para o diâmetro médio e entre 67 a 614% para o diâmetro crítico. Mesmo assim, desconsiderando a *mistura III-b*, a cal hidratada apresenta um desempenho superior à referência. Note-se, no entanto, que estes registos estão em contradição com a análise da densidade (Figura 9.17) ou o estudo das profundidades de carbonatação aos 30 e 120 dias de exposição (Figura 9.6), que sugerem a restrição dos canais de acesso aos agentes agressores. Por este motivo, a conjugação destes resultados são um forte indicio de que o controlo da carbonatação não é efetivado apenas pela porosidade, ou pela distribuição da rede porosa.

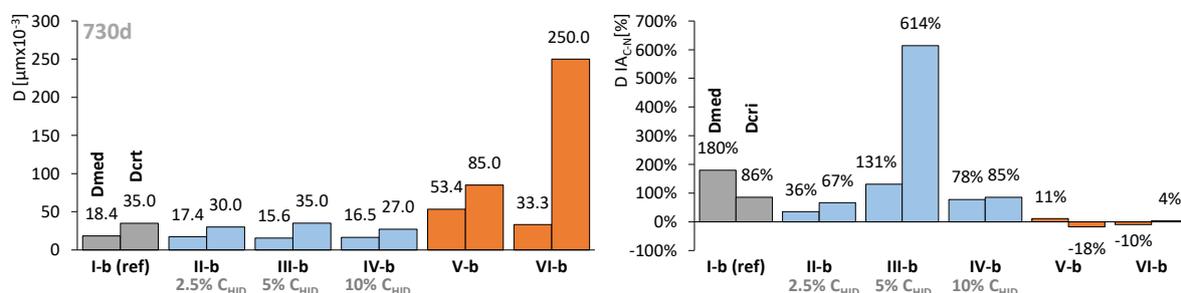


Figura 9.19 - Diâmetro médio e crítico de provetes *normais* (esq) e índice de atividade (*IA*) dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais* (dir)

A análise de correlação do ensaio de porosimetria de mercúrio é realizada nos mesmos moldes que para o ensaio do teor de água do betão. Conclui-se que, a dependência com a carbonatação acelerada permite garantir alguma confiança nos parâmetros obtidos (Quadro 9.25), bem como na qualidade da sua representatividade nas propriedades dos betões. A Figura 9.20 expõe a correlação entre o volume total de intrusão com a profundidade de carbonatação: no lado esquerdo, com provetes *normais*; e à direita, referentes aos provetes *carbonatados*. Pese embora a reduzida quantidade de dados, confirma-se que existe uma relação causa-efeito, diminuindo com a carbonatação. Também existem correspondências

entre a resistência à compressão em provetes *normais* e o volume total de intrusão, a porosidade e o diâmetro crítico (não apresentado), que são perdidas após carbonatação acelerada, podendo dever-se, fundamentalmente, a duas origens. A primeira, porque a carbonatação provoca alterações muito distintas em função da composição das amassaduras, o que já foi demonstrado nos anteriores ensaios. A segunda, devido à falta de representatividade da *mistura III-b*.

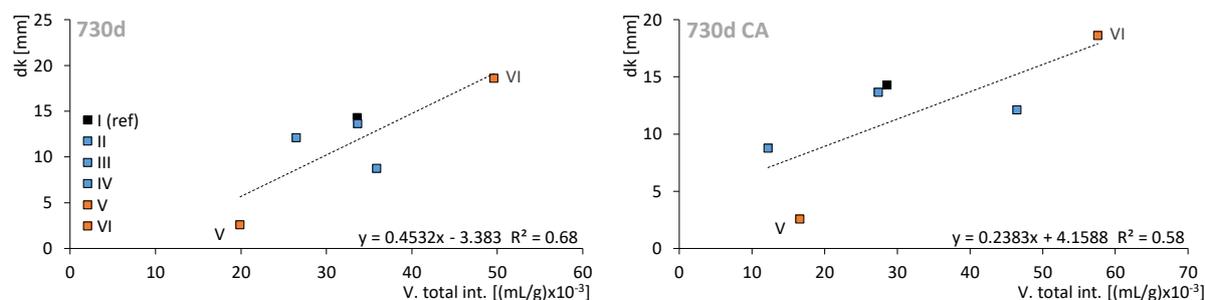


Figura 9.20 - Correlação entre o volume total de intrusão do ensaio de *PIM* com a profundidade de carbonatação acelerada, em provetes *normais* (esq) e provetes *carbonatados* (dir)

Este ensaio permite, também, executar um outro nível de análise, referente à distribuição dos poros, o que possibilita a investigação das principais alterações, após a carbonatação acelerada. Neste contexto, a Figura 9.21 relaciona o volume de intrusão incremental por massa unitária, em função dos vários diâmetros de poros: com linha contínua, para os provetes *normais*, e a tracejada, para os provetes *carbonatados*. De forma a balizar uma fronteira entre as dimensões dos poros, demarca-se, na *mistura I-b*, o limite adotado entre micro e macroporos, $0.05 \mu\text{m}$, bem como a fronteira dos $50 \mu\text{m}$. Importa assinalar que os microporos se situam à esquerda de $0.05 \mu\text{m}$ e que os macroporos à direita de $50 \mu\text{m}$.

Após esta introdução, a análise da mistura de referência (*I-b*) mostra que a carbonatação resulta numa diminuição dos microporos e um aumento dos macroporos, entre os 90 e $345 \mu\text{m}$. Além de que, a gama de diâmetros finos é alargada substancialmente, uma vez que a curva é deslocada para a direita na zona dos microporos, situando-se entre os 0.01 e $0.07 \mu\text{m}$. Repara-se, também, que o volume acumulado de poros de diâmetro superior a $50 \mu\text{m}$ é de 0.0047 e 0.0028 ml/g , para as *misturas I-b* e *VI-b*, respetivamente (Quadro 9.25). Isto é, a mistura de referência, com elevado volume de cinzas volantes e reduzida razão A/L , tem uma quantidade cerca de 1.7 vezes superior, face à mistura simples de cimento com elevada razão A/L , com reflexos diretos no seu desempenho, quer mecânico quer de resistência à carbonatação.

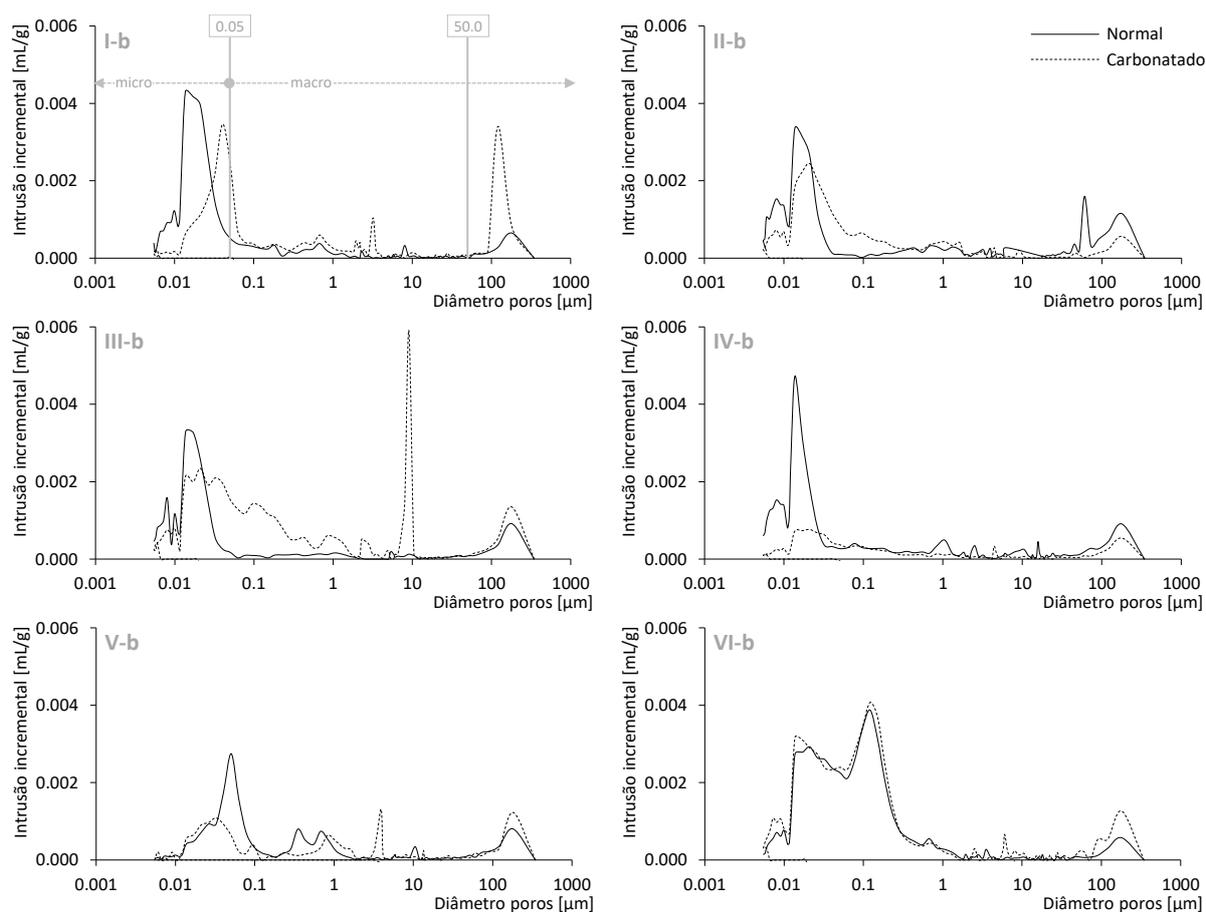


Figura 9.21 - Resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, *PIM*: volume de intrusão incremental por massa unitária

Assim, na referência, embora o balanço da porosidade após carbonatação resulte num menor registo, o seu desempenho é provavelmente governado pelo maior volume de macroporos, bem como, maiores diâmetros médios e críticos (Quadro 9.25). O que significa que há mais canais de acesso para os agentes agressivos. A este propósito é importante enfatizar que no que respeita à carbonatação, são precisamente os poros de maiores dimensões os mais importantes. Uma vez que coeficiente de difusão do dióxido de carbono no ar é cerca de 1000 vezes superior do que na água (Thiery, 2005; Cunha e Helene, 2001; Bellmunt *et al.*, 2000), a sua difusão é controlada pela água presente no sistema poroso (Lagerblad, 2015). Assim, como os poros capilares mais pequenos estão permanentemente saturados, ficam fora do alcance da carbonatação (Rincón *et al.*, 1997; Houst, 1996), o que pode explicar porque, a par da menor proteção química, a *mistura I-b* tem elevada profundidade de carbonatação (Figura 9.4).

As misturas com cal hidratada (*II-b a IV-b*) experimentam, em geral, uma diminuição da quantidade de poros, após carbonatação: tanto dos microporos, como dos macroporos. Exceção para a *mistura III-b*,

que regista um ligeiro aumento dos macroporos. Além disso, tal como a referência, as misturas *II-b* e *III-b* também vêm os seus diâmetros finos alargados substancialmente.

Um elemento notável, é a presença de um pico desproporcional na *mistura III-b*, entre os 6.5 a 10.5 μm . Este evento poderá, eventualmente, ser um importante indicador dos resultados atípicos nesta mistura após carbonatação, permitindo a discussão de pelo menos três possíveis causas, admitindo, claro está, que esta amostra é representativa. A primeira, devido à presença de cristais de hidróxido de cálcio, que são lixiviados no período de cura final. Estes cristais podem possuir várias dimensões: até 100 μm , em materiais com elevada razão A/L ; ou impossíveis de ver no microscópio, quando a razão A/L é muito reduzida, com dimensões normalmente próximas de 10 μm (Slamečka e Škvára, 2002). A segunda causa, a possibilidade de ocorrência de um mecanismo de remoção da cal hidratada anidra, durante o ensaio de carbonatação acelerada. Esta remoção pode, por exemplo, ocorrer pela passagem de água proveniente da própria reação de carbonatação (eq. 3.1). A este propósito, invoca-se que o diâmetro máximo da cal hidratada ($C_{\text{HID}} \text{ nova.}$) é precisamente de 10.41 μm (Quadro 4.25). A terceira causa, pela carbonatação de uma parcela da cal hidratada, antes do ensaio de carbonatação acelerada, o que sucede com aumento de volume (Quadro 3.2), o que poderá ser suficiente para confinar os cristais de carbonato. Mas, uma vez que a carbonatação também produz um aumento das dimensões dos poros de maior diâmetro, entre os 60 e 345 μm , é possível que o carbonato de cálcio resultante, ou uma parcela deste, seja expulso para o exterior da matriz, quer seja pela lixiviação durante a cura ou até pelo transporte da água proveniente da reação de carbonatação.

Esta última hipótese é suportada no ensaio de variação da massa, com um aumento extremamente expressivo da massa dos provetes da *mistura III-a*, aos 730 dias de idade, em provetes *normais* (Figura 8.10). Esta hipótese é também corroborada pelo que sucede nas *misturas I-b, IV-b e V-b*, porque são as únicas que apresentam após carbonatação um aumento dos macroporos e, simultaneamente, um pico entre os 2.8 e 10.5 μm : em termos médios nos 3.2, 6.9 e 6.0 μm , respetivamente.

Por último, faz-se uma avaliação da influência da utilização de cal hidratada, face a alguns parâmetros investigados: a porosidade, o diâmetro médio, o diâmetro crítico e o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$ (Figura 9.22). Os três primeiros, referem-se à média dos índices de atividade para provetes *normais e carbonatados*, face à mistura de referência. O último parâmetro refere-se apenas ao índice de atividade para provetes *carbonatados*. Esta discriminação é necessária, porque de outra forma os dados são incongruentes.

Para que esta análise seja possível, é ainda, necessário presumir que alguns registos da *mistura III-b* não são fidedignos, ignorando-os.

Com estes pressupostos, conclui-se que a introdução de cal hidratada origina a redução dos diâmetros médios e críticos, entre 19 a 30%, bem como a diminuição da porosidade e, principalmente, o volume de intrusão acumulado nos poros com diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$, entre 45 a 76%. Estes resultados sugerem que a incorporação de cal hidratada dificulta o transporte de massa dentro do betão, tais como os agentes agressivos.

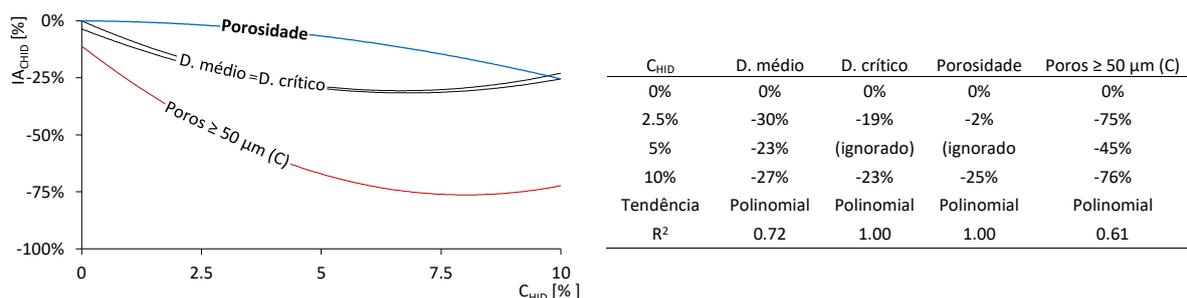


Figura 9.22 - Índice de atividade (IA) dos parâmetros mais relevantes do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, PIM , em função da cal hidratada (C_{HID}): linhas de tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

9.5 Conclusões

Nos próximos parágrafos apresenta-se um resumo de todo o trabalho experimental descrito neste capítulo.

9.5.1 Quantidade de água na amassadura

Tal como concluído no capítulo 8, observa-se uma boa sensibilidade dos diversos ensaios à razão A/L , podendo-se afirmar o seguinte: quanto maior a quantidade de água na amassadura, tanto maior será a profundidade de carbonatação, a porosidade aberta, o diâmetro médio, o diâmetro crítico, o teor de água dentro do betão, mas também, menor a variação do teor de água dentro do betão.

9.5.2 Coeficientes de variação

Os coeficientes de variação da profundidade de carbonatação são quase sempre representados com dois dígitos, refletindo o erro natural da medição da profundidade de carbonatação.

9.5.3 Ensaio em pastas e argamassas

Os ensaios de carbonatação acelerada executados em betões observam tendências semelhantes aos realizados em argamassas ou pastas, no que é mais importante: tempo de exposição, indicador ácido-base, composição, razão A/L e coeficientes de variação.

É de salientar que quanto maior a quantidade de clínquer, ou quanto maior o teor de cal hidratada, menor é a profundidade de carbonatação, pese embora de forma muito mais expressiva nas argamassas. Além disso, sabe-se que no caso de pastas a carbonatação pode gerar fissuração severa nos provetes (Herdeiro, 2017). Este comportamento sugere que a zona da interface pasta-agregado poderá ter um papel fundamental para o controlo da carbonatação, sendo possível pelo menos três explicações. Esta região tem, tipicamente, uma grande concentração de cristais de hidróxido de cálcio, pelo que a presença de cal hidratada adicional poderá não ser tão benéfica. Ou, o decréscimo de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica, não se faz sentir com a mesma intensidade nesta região. Finalmente, a presença de agregado mais grosso pode, eventualmente, proporcionar um entrave à penetração do dióxido de carbono, por controlo da fissuração, maior tortuosidade da rede porosa, ou da menor quantidade de vazios e canais.

9.5.4 Modelo de condicionamento do ensaio de carbonatação acelerada

As análises qualitativas e estatísticas sugerem com um grau de confiança de 95%, que existem diferenças entre os modelos de condicionamentos, sendo a mais importante referente ao modelo sem selagem dos provetes. Este modelo regista as maiores profundidades de carbonatação, possivelmente, porque a manutenção de um maior gradiente de humidade dentro dos provetes poderá ser favorável à cinética do processo de carbonatação. Observa-se, também, que se a temperatura de condicionamento for muito elevada (igual ou superior a 40 °C), o condicionamento não é tão eficaz, provavelmente porque as condições de humidade dentro dos provetes já não serão as ideais para o desenvolvimento do processo de carbonatação.

Uma vez que este modelo de condicionamento sem selagem é equivalente ao preconizado na atual norma *NP EN 12390-12* (CEN, 2020) e também na anterior *FprCEN/TS 12390-12* (CEN, 2010), admite-se que não são encontrados fundamentos para executar outros modelos de condicionamento diferentes dos indicados nestas referências.

9.5.5 Modelo de medição da profundidade de carbonatação

As análises qualitativas e estatísticas concluem, com um grau de confiança de 95%, que não existem diferenças entre o modelo de medição direto no provete e os modelos de medição por meios fotográficos auxiliados com *CAD*. Mas, uma vez que a qualidade dos resultados do modelo direto tende a ser claramente superior, apresentando dados com menos *outliers* e maior cumprimento dos requisitos - normalidade, homocedasticidade ou esfericidade - admite-se que, provavelmente o modelo direto é tecnicamente superior.

9.5.6 Indicador ácido-base para avaliação da profundidade de carbonatação

As análises qualitativas e estatísticas apontam para um nível de confiança de 95%, a existência de diferenças entre a medição com fenolftaleína e timolftaleína, apresentando esta última pelo menos cinco claras vantagens. Primeiro, produz dados mais rigorosos devido à maior facilidade de leitura dos provetes, diminuindo o erro de medição. Segundo, resulta em valores mais elevados da profundidade de carbonatação, cerca de 11%, mitigando a ocorrência de *floor effect*. Em terceiro, permite a medição com reduzida penetração de CO_2 . Quarto, maiores valores de profundidade de carbonatação, resultam em dados mais esclarecedores para análises globais. E quinto, mas não menos importante, é uma ferramenta mais segura do ponto de vista da sua manipulação, uma vez que a fenolftaleína consta da lista *European Chemicals Agency (ECHA)*, como produto cancerígeno, tal como foi anteriormente detalhado.

9.5.7 Resultados incongruentes

Constata-se que a mistura ternária com cinzas volantes e 5% de incorporação de cal hidratada possuiu alguns registos “incongruentes” no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, para provetes *carbonatados*, nomeadamente resultados desproporcionais ou em sentido contrário à tendência das restantes misturas com adições. Algumas possíveis explicações podem estar na falta de representatividade da amostra; um erro do ensaio; invocar um limite na incorporação de cal hidratada, a partir do qual, os efeitos benéficos deixam-se de sentir; ou resultantes de uma eventual instabilidade da cal hidratada.

Concorrem para a hipótese de falta de representatividade, os resultados de diversos ensaios que mostram que os registos desta mistura estão em linha com as restantes misturas com cal hidratada: são congruentes com a resistência à compressão, a resistividade elétrica, os ultrassons, a absorção de água por capilaridade e por imersão. Outros factos também sugerem esta possibilidade, tais como: a

observação em provetes *carbonatados* de correlações do volume total de intrusão, com o coeficiente de absorção ou com a profundidade de carbonatação; ou o simples facto de ser disponível apenas um provete para o ensaio de porosimetria.

Pelo contrário, admitindo que a amostra é representativa, é importante referir a presença de um elemento notável, na análise de distribuição da rede porosa: um pico desproporcional, entre os 6.5 a 10.5 μm que sucede, simultaneamente, com um aumento dos macroporos. Este evento permite a discussão de, pelo menos, três possíveis causas. A primeira, devido à presença de cristais de hidróxido de cálcio que são lixiviados no período de cura final. A segunda, à possibilidade de ocorrência de um mecanismo de remoção da cal hidratada anidra, durante o ensaio de carbonatação acelerada. A terceira, por carbonatação de uma parcela da cal hidratada, antes do ensaio de carbonatação, cujo carbonato de cálcio resultante é expulso para o exterior da matriz: quer seja pela lixiviação na cura ou até pelo transporte da água, proveniente das próprias reações de carbonatação. Esta última hipótese é corroborada pelo ensaio de variação da massa e, também, pela análise da porosimetria de outras amostras. Independentemente do que sucede na realidade, refira-se que a consideração das duas primeiras hipóteses facilita, em muito, a leitura desta investigação, sendo aceites na formulação de algumas conclusões, nomeadamente sobre as propriedades da rede porosa obtidas no ensaio de porosimetria.

Por todos estes motivos – e este é o ponto – a possibilidade destes eventos incongruentes poderem serem repetíveis, deverá ser tido em consideração na análise das conclusões desta investigação.

9.5.8 Processo de carbonatação

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*) vem confirmar algumas das conclusões já obtidas no capítulo 8, relativamente à alteração das propriedades após carbonatação, nomeadamente: o aumento da densidade, a redução dos microporos, o fecho dos canais de acesso, a redução da porosidade aberta e o aumento dos grandes poros. Além disto, acrescenta-se o aumento do diâmetro médio e crítico do sistema poroso, assim como a modificação do regime hídrico no betão.

O aumento dos grandes poros é observado no incremento do volume de poros com diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$, especialmente nas misturas binárias com cinzas volantes (cerca de 150%). Nestas, a alteração é de tal forma relevante que chega a ser cerca de 1.7 vezes superior às misturas simples de cimento com elevada razão A/L , o que pode explicar, a par do aumento do diâmetro médio e crítico, os piores registos da resistência mecânica e a elevada profundidade de carbonatação, mesmo considerando que o balanço

da porosidade diminuiu com a carbonatação. A este propósito é importante enfatizar que, no que respeita à carbonatação, são precisamente os poros de maiores dimensões os mais importantes. Uma vez que o coeficiente de difusão do dióxido de carbono no ar é cerca de 1000 vezes superior do que na água (Thiery, 2005; Cunha e Helene, 2001; Bellmunt *et al.*, 2000), a sua difusão é controlada pela água presente no sistema poroso (Lagerblad, 2015). Assim, como os poros capilares mais pequenos estão permanentemente saturados, ficam fora do alcance da carbonatação (Rincón *et al.*, 1997; Houst, 1996).

O aumento do diâmetro médio e crítico do sistema poroso sucede, principalmente, nas misturas com adições: entre 36 a 180% para o diâmetro médio e entre 67 a 614% para o diâmetro crítico. Note-se que este último é considerado como o menor diâmetro médio da rede de poros mais interligada, permitindo transporte de massa dentro do betão. Assim, uma vez que a porosidade diminuiu com a carbonatação, o incremento destes diâmetros característicos sugere a degradação da rede porosa, o que por sua vez possibilita uma maior exposição aos agentes exteriores. Esta degradação pode explicar a redução da resistividade elétrica e do forte acréscimo do coeficiente de capilaridade, nas misturas com adições. Os resultados não permitem determinar de forma cabal se o incremento destes diâmetros é devido somente à presença das cinzas volantes ou, também, à presença de cal hidratada, mas sugerem que se deve, provavelmente, à presença das cinzas volantes, uma vez que a cal hidratada apresenta um efeito mitigador. Na origem destas alterações poderá estar o rearranjo das partículas ou o transporte de água para o exterior dos provetes.

Os desequilíbrios observados na variação da amplitude do teor de água nos provetes ou nas suas extremidades são os mais relevantes e, provavelmente, devem-se à destruição dos hidratos do betão. A condução desta água para o ambiente poderá ser explicada por três mecanismos, mutuamente inclusivos. O primeiro deve-se ao permanente fluxo de água, desde o interior até ao exterior dos provetes, alimentado continuamente pelas reações de carbonatação: as moléculas de água localizadas nas zonas mais exteriores são forçadas a deslocar-se para o ambiente, impulsionando as moléculas mais interiores, devido às suas pontes de hidrogénio. O segundo mecanismo deve-se à modificação da distribuição do sistema poroso, nomeadamente o aumento dos grandes poros, do diâmetro médio e crítico e, conseqüentemente, à redução das forças de *Van de Waals*, o que facilita ainda mais o fluxo de água. Por fim, o terceiro mecanismo deve-se à fissuração dos provetes por retração, o que também fomenta o fluxo de água para o ambiente.

Para além destas modificações das propriedades do betão, a análise da profundidade de carbonatação e o ensaio de *PIM* sugerem que binómio clínquer-razão A/L é muito importante no controlo da

carbonatação mas, muito provavelmente, será a razão A/L o fator mais decisivo, possivelmente porque está diretamente relacionado com a porosidade.

Por outro lado, e não menos relevante, observa-se que os registos do aumento do diâmetro médio e crítico estão em contradição com a análise da densidade, o estudo das profundidades de carbonatação aos 30 e 120 dias de exposição, ou até a redução da histerese após carbonatação, que sugerem a restrição dos canais de acesso aos agentes agressores, devido ao processo de carbonatação. Por este motivo, a conjugação destes resultados são um forte indício que o controlo da carbonatação poderá não ser efetivado apenas pela porosidade ou pela distribuição da rede porosa.

9.5.9 Mecanismos da cal hidratada

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (*PIM*) vem confirmar alguns indícios já observados no capítulo 8, nomeadamente que a introdução de cal hidratada pode aumentar a disponibilidade de reagentes para a reação pozolânica ou promover o efeito filler. Conclui-se, também, que a introdução de cal hidratada dificulta o transporte de massa dentro do betão após carbonatação, tais como os agentes agressivos, o que é demonstrado pela redução da porosidade, do diâmetro médio e crítico e do volume de grandes poros.

Mas, o mais relevante é a constatação de uma transferência da distribuição da rede porosa após carbonatação, nas misturas com cal hidratada: a diminuição dos macroporos e o aumento dos microporos.

Um outro resultado relevante obtido por *PIM*, refere-se à possibilidade da mitigação da carbonatação das misturas com cal hidratada não ser governada, inicialmente, pela porosidade.

Também com a mesma conclusão, o ensaio de teor de água mostra que a introdução de cal hidratada é responsável pela modificação do regime hídrico no betão, nomeadamente o aumento do teor de água, sugerindo que a diminuição da profundidade de carbonatação das misturas com cal hidratada poderá não ser orientada pela produção de hidratos ou mesmo pela presença de hidróxido de cálcio.

9.5.10 Resumo das vantagens e inconvenientes da incorporação de cal hidratada

Na Figura 9.23 exhibe-se um resumo dos índices de atividade das propriedades mais relevantes do betão, em função da incorporação de cal hidratada, relativamente às misturas de referência (50C+50CV). No canto inferior esquerdo, a azul, estão expostos os níveis de cal hidratada: 2.5, 5 e 10%.

Constata-se que as misturas ternárias com cal hidratada alcançam um desempenho superior face às misturas binárias com 50% de cinzas volantes e 50% de cimento. Pelo menos até um horizonte de 10% de incorporação de cal hidratada no betão, calculado como agregado fino, obtêm-se uma eficiência de 4% na diminuição da profundidade de carbonatação, podendo alcançar-se até 43% de redução média da profundidade de carbonatação.

Conclui-se, também, que a introdução de cal hidratada nos mesmos moldes origina a redução do diâmetro médio entre 23 a 30%, do diâmetro crítico entre 19 a 23%, do volume de grandes poros (diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$) entre 45 a 76%, da porosidade entre 2 e 25%, bem como o aumento do teor de água médio entre 2 e 22%.

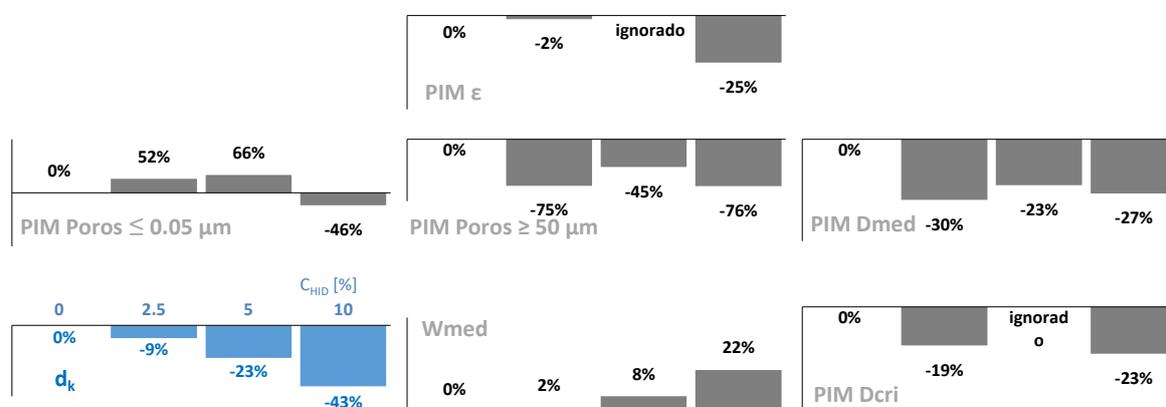


Figura 9.23 - Resumo dos índices de atividade (IA) das várias propriedades do betão em função da cal hidratada (C_{HID})

Capítulo 10

Resultados: caracterização química

10.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados relativos a todos os ensaios realizados para a caracterização detalhada dos betões estudados. Uma fração dos ensaios é incidente diretamente sobre amostras de betão, enquanto outra fração é efetuada em pastas representativas dos betões ou dos seus sistemas pozolânicos.

Numa primeira fase, exibem-se as análises térmicas executadas sobre pastas (*ATS-análise térmicas simultâneas*, ou seja, *análise termogravimétrica + análise termo-diferencial*), avaliando a sua evolução ao longo do tempo ou após carbonatação acelerada. Estas análises são depois complementadas com outras três metodologias de caracterização: difração de raios X (*DRX*), microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) e espectroscopia de energia dispersiva (*EED*).

Para a avaliação direta nos betões, interessa essencialmente conhecer o comportamento em profundidade dos provetes: desde as zonas mais exteriores (expostas) até às zonas mais interiores (protegidas). Para tal, efetuou-se outro conjunto de ensaios de *ATS*, conjuntamente com a medição do pH.

Por fim, utilizou-se uma metodologia relativamente nova no âmbito da carbonatação - a espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) - que permite avaliar o comportamento elétrico de determinada amostra e relacioná-lo com características microestruturais, confrontando simultaneamente os seus resultados com as medições do pH.

10.2 Análises térmicas simultâneas

10.2.1 Misturas pozolânicas

As análises térmicas simultâneas (*ATS*) fornecem a mesma gama de informação já discutida no capítulo 4, nomeadamente: a variação da massa (*TG*), a análise termodiferencial (*ATD*) que permite identificar se determinada reação ocorre com libertação ou absorção de energia, a análise termogravimétrica derivada (*DTG*) e a sua segunda derivada (*DDTG*). Na Figura 10.1 expõem-se os resultados destas análises para as misturas pozolânicas, com apenas cinzas volantes e cal hidratada: *P1 a P3*, aos 7 e 14 dias de idade; *P4* aos 7 dias (Quadro 10.1). São expostas para cada mistura, separadamente, as curvas *TG*, *DTG* e *ATD*, bem como as curvas *DDTG* de forma conjunta para todas as misturas.

Quadro 10.1 - Constituição inicial das pastas para o ensaio de *ATS* das misturas pozolânicas

Designação	Descrição	A/L	Idade [dias]	Designação	Descrição	A/L	Idade [dias]
P1	100CV+1.25CH	0.33	7	P3	100CV+5.00CH	0.33	7
			14				14
P2	100CV+2.50CH	0.33	7	P4	100CV+5.00CH	0.60	7
			14				

De um modo geral, observa-se nas curvas *DDTG* para todas as misturas analisadas, dois picos (A_1 e A_2) por volta dos 99 e 116 °C na *mistura P1-7d*, o que sucede de forma semelhante, também, nas restantes misturas. Estes picos estão sobrepostos nas curvas *ATD* devendo-se, provavelmente, à desidratação da *etringite*, Aft , que de forma característica pode dar origem a estes eventos, que correspondem a um único pico endotérmico, bem pronunciado, nas curvas *ATD* (LCPC, 2002; Ramachandran *et al.*, 2002). No entanto, a quantificação do teor de *etringite* não é trivial, uma vez que a perda de água nestas gamas de temperaturas é provavelmente parcial e diminuta (Antao, Duane e Hassan, 2002).

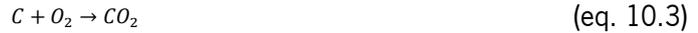
Para agravar as dificuldades, estes picos estão sobrepostos com outros (A), nomeadamente os referentes à água quimicamente combinada com os silicatos hidratados de cálcio, *CSH*, ou até, alguma água superficial eventualmente existente. Além disso, também se contabiliza a água quimicamente combinada com as fases dos aluminatos de cálcio hidratados, *CAH*, ou eventualmente silicoaluminatos de cálcio hidratados, *CASH*, ou seja, não é possível distinguir e separar no ensaio todas estas diferentes águas ligadas. Mas, sabe-se que tipicamente a água combinada com os *CSH* pode sair até aos 200 °C; a água combinada com os *CAH* na fase hexagonal após hidratação, CAH_{hex} , corresponde normalmente a dois picos endotérmicos localizados entre os 150 e 200 °C e entre os 200 e 280 °C; e a água combinada com os *CAH* na fase cúbica, CAH_{cub} , com dois picos endotérmicos dos 300 aos 350 °C e dos 450 aos 500 °C (Ramachandran *et al.*, 2002).

Com estes pressupostos, admite-se que até aos 185 ou 230 °C encontra-se a água quimicamente combinada com os CSH , $CASH$, Aft , juntamente com alguma água dos CAH , correspondente a um pico endotérmico na ATD entre os 113 e 115 °C (A). Também, admite-se que dos 185 aos 230 °C e dos 300 aos 331 °C, aproximadamente, encontra-se a água quimicamente combinada com os CAH_{hex} , correspondente a um único pico endotérmico na ATD entre os 250 e 270 °C (B). Considera-se, ainda, que dos 260 aos 330 °C e dos 447 aos 507 °C, aproximadamente, encontra-se a água quimicamente combinada com os CAH_{cub} , correspondente a um único pico endotérmico na ATD entre os 361 e 385 °C (C). O fator estequiométrico de todos estes compostos é igual à unidade.

A desidratação do hidróxido de cálcio ocorre normalmente entre 400 e 620 °C, permanecendo apenas o óxido de cálcio (eq. 10.1), justificando o fator estequiométrico de 4.11 (eq. 10.5) (Földvári, 2011). Estas misturas pozolânicas possuem pouco hidróxido de cálcio remanescente e por isso a sua presença não é detetável em todas as misturas pozolânicas, em termos de picos na ATD : é apenas observado nas misturas $P2$ e $P4$, com picos endotérmicos na ATD entre 511 e 517 °C (D). Este facto é um forte indicio que a esmagadora maioria de cal hidratada reage com as cinzas volantes.

Observa-se um ganho de massa em algumas amostras, acompanhado também por um pico exotérmico na curva ATD (E), nos 510, 519 e 531 °C, para as misturas $P3-7d$ a $P4-7d$, respetivamente, precisamente as que contêm maior quantidade de cal hidratada na sua composição. A determinação desta ocorrência não é trivial. Note-se que nas misturas $P3$, estes ganhos de massa sucedem imediatamente antes da desidratação do hidróxido de cálcio e na mistura $P4$ após a desidratação, o que sugere que, provavelmente, o fator chave não é a *portlandite*. Reforça-se, ainda, que estes ensaios são realizados em cadinhos abertos em contacto com o ambiente, ou seja, em atmosfera oxidante. Assim, com estas premissas, o mais provável é dever-se a compostos de ferro hidratados, tais como a *melanterite*, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, caracterizada por picos exotérmicos na ATD e DTG , entre 400 e 600 °C, juntamente com um aumento de massa na TG (Földvári, 2011).

Também se constata na análise das curvas ATD de todas as misturas, um pico exotérmico aproximadamente entre 614 e 632 °C, aproximadamente (E). Este pico de oxidação é típico da queima de matéria orgânica, carvão ou carbono residual (eq. 10.3), com fator estequiométrico igual à unidade (eq. 10.7), sendo acompanhado pela queda da curva DTG (Földvári, 2011).



$$Ca(OH)_2 \quad f = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2} - M_{CaO}} = \frac{74.09}{18.01} = 4.11 \quad (\text{eq. 10.5})$$

$$CaCO_3 \quad f = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3} - M_{CaO}} = \frac{100.09}{44.01} = 2.27 \quad (\text{eq. 10.6})$$

$$C \quad f = \frac{M_C}{M_C} = \frac{12.01}{12.01} = 1 \quad (\text{eq. 10.7})$$

$$CaO \quad f = \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} = \frac{56.08}{44.01} = 1.27 \quad (\text{eq. 10.8})$$

$$CaO \text{ comb } Ca(OH)_2 \quad f = \frac{M_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}} = \frac{56.1}{74.1} = 0.76 \quad (\text{eq. 10.9})$$

$$CaO \text{ comb } CaCO_3 \quad f = \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} = \frac{56.1}{100.1} = 0.56 \quad (\text{eq. 10.10})$$

M_C	massa molecular do carbono (u)	f	fator estequiométrico	H_2O	água
M_{CO_2}	massa molecular do dióxido de carbono (u)	CaO	óxido de cálcio	CO_2	dióxido de carbono
M_{CaO}	massa molecular do óxido de cálcio (u)	$CaCO_3$	carbonato de cálcio	O_2	oxigênio
M_{CaCO_3}	massa molecular do carbonato de cálcio (u)	$Ca(OH)_2$	hidróxido de cálcio	C	carbono
$M_{Ca(OH)_2}$	massa molecular do hidróxido de cálcio (u)				

Após esta exposição global dos vários eventos, no Quadro 10.2 apresenta-se um resumo dos resultados obtidos: água quimicamente combinada com a *ettringite*, bem como os silicatos, aluminatos ou silicoaluminatos de cálcio hidratados, $H_2O \text{ comb.}$; o hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$, e o carbonato de cálcio, $CaCO_3$. Inclui-se, também, o somatório do óxido de cálcio combinado com o hidróxido de cálcio e com o carbonatado de cálcio, $CaO \text{ comb.}$, obtido pela adição das eq. 10.9 e 10.10.

Quadro 10.2 - Resumo dos resultados do ensaio de *ATS* das misturas pozolânicas

Desig.	Descrição	A/L	Idade [dias]	H ₂ O comb. [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]	CaO comb. [%]
P1	100CV+1.25CH	0.33	7	9.44%	–	0.39%	0.22%
			14	14.23%	–	0.26%	0.15%
P2	100CV+2.50CH	0.33	7	5.35%	0.33%	0.41%	0.47%
			14	17.29%	0.45%	2.05%	1.49%
P3	100CV+5.00CH	0.33	7	14.19%	–	2.15%	1.20%
			14	16.78%	–	2.19%	1.41%
P4	100CV+5.00CH	0.60	7	20.14%	0.45%	5.94%	3.67%

Nesta tese de doutoramento, as misturas pozolânicas servem essencialmente para balizar os vários eventos com mais precisão. Com esta perspetiva, pode-se concluir que a água quimicamente combinada aumenta com a idade e com a introdução de cal hidratada na mistura. Esta ocorrência é um bom indicio de que a cal hidratada está a reagir com as cinzas volantes, sendo maior o grau de reação quanto maior a disponibilidade de cal hidratada no sistema. Além disso, verifica-se que as quantidades remanescentes

de hidróxido de cálcio são muito diminutas ou nulas, porque provavelmente as cinzas volantes ainda possuem capacidade de reação com uma maior quantidade de hidróxido de cálcio. No entanto, é de salientar que a quantidade de hidróxido que reage com os silicatos deverá ser reduzida nestas idades, uma vez que aos 14 dias as pastas possuem uma consistência mole, praticamente sem qualquer capacidade mecânica

Note-se, também, que à medida que se incorpora cal hidratada o carbonato cresce proporcionalmente com um coeficiente de determinação, R^2 , de 0.78 (não apresentado), o que se traduz na perda de parte importante deste hidróxido de cálcio incorporado, devido à sua transformação em carbonato, em detrimento de se transformar em hidratos. Tal sugere que, possivelmente, este carbonato tem origem no óxido de cálcio das cinzas volantes e no hidróxido de cálcio da cal hidratada ou, talvez, em eventual óxido de cálcio da cal hidratada.

10.2.2 Desenvolvimento na idade em pastas

O estudo das análises térmicas com a idade dos betões é fundamentado nos ensaios de pastas representativas, cujos resultados estão representados na Figura 10.2: à esquerda, as curvas TG ; à direita, as curvas ATD . Não se apresentam as curvas $DDTG$, uma vez que são bastaste similares às obtidas nos ensaios das misturas pozolânicas (Figura 10.1), com as mesmas conclusões. Ou seja, é detetada a presença de *etringite* em todas as misturas e em todas as idades, inclusive após carbonatação acelerada, o que sugere que aparentemente a *etringite* não é destruída pelo processo de carbonatação. Também não é de descartar totalmente a formação de *etringite* tardia após a carbonatação, possivelmente potenciada pelo segundo período de cura, no entanto não é possível dar certezas quanto à sua origem.

A simples visualização destas curvas permite, imediatamente, observar várias tendências fundamentais. Assim, as curvas TG mostram de forma genérica que à medida que decorrem as reações hidráulicas e pozolânicas as perdas de massa ao longo dos ensaios são mais acentuadas. O que é um indicador de que, provavelmente, com o avançar da idade existem cada vez mais produtos nas pastas, nomeadamente os hidratos de silicato, aluminatos ou silicoaluminatos de cálcio. Também se observa que as amostras carbonatadas, a tracejado, registam menores perdas de massa ao longo do ensaio. Com base num raciocínio semelhante, esta constatação pode bem significar que após carbonatação não há tantos produtos para desidratar ou decompor, ou seja, o próprio o processo de carbonatação altera ou elimina determinados produtos hidratados, reduzindo a sua disponibilidade.

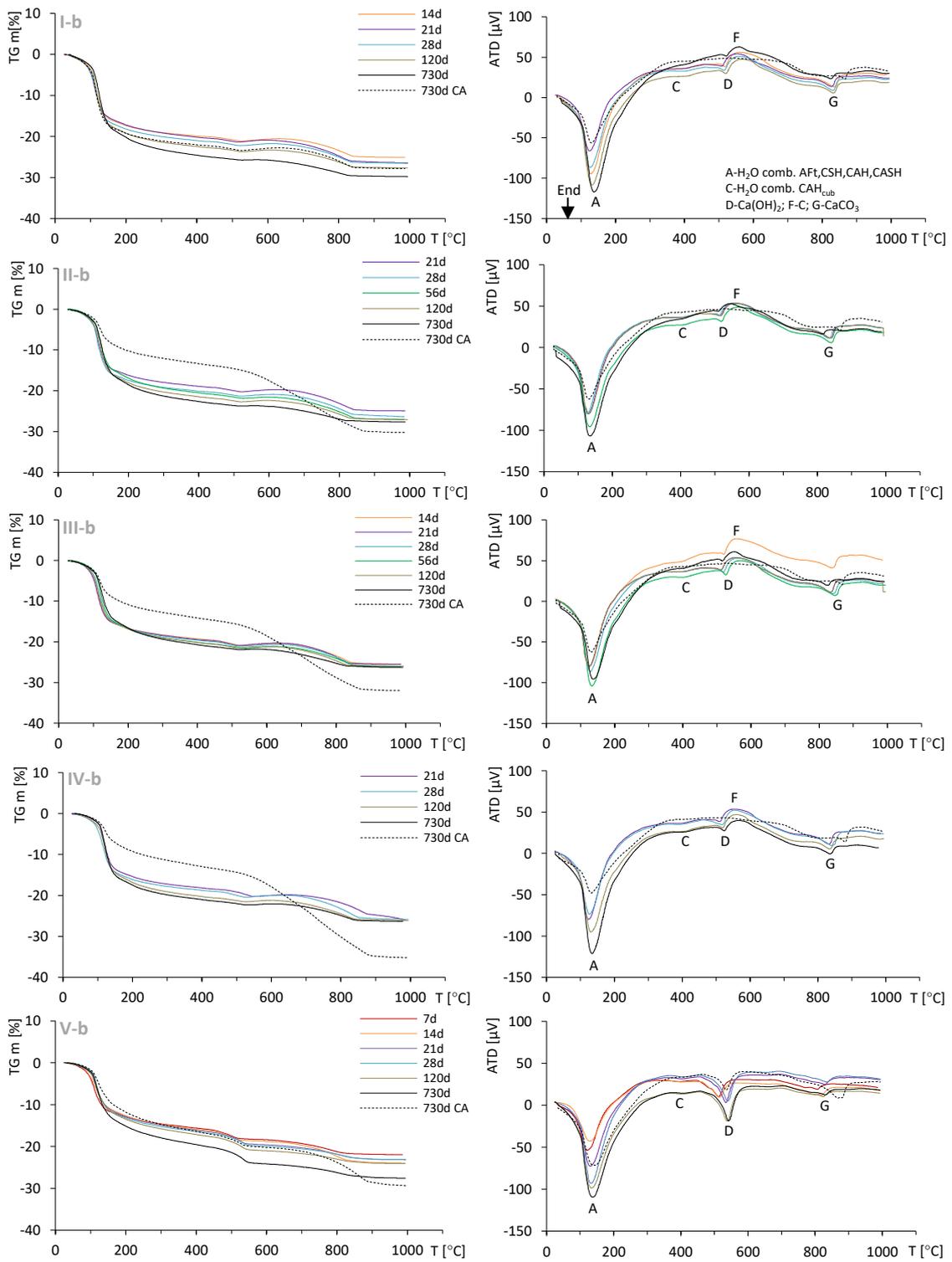


Figura 10.2 - Resultados do ensaio de *ATS* das pastas, nas várias idades e após carbonatação acelerada: *TG* (esq) e *ATD* (dir)

A análise das curvas *ATD*, também identifica os mesmos eventos encontrados nas misturas pozolânicas, podendo desenvolver-se de forma diferenciada, dependendo da constituição das pastas. Assim sendo,

observa-se em todas as misturas que com a evolução da idade dá-se o aumento dos picos referentes à *etringite* e à água combinada com os silicatos e os aluminatos de cálcio hidratados (*A*). Os picos referentes ao hidróxido de cálcio (*D*) tendem a aumentar na mistura simples de cimento, *I-b*, e a diminuir nas restantes, *I-b* a *IV-b*.

Os picos referentes à decomposição do carbonato de cálcio (*G*) e ao carbono (*F*) tendem a diminuir com a idade na generalidade das misturas. Apesar de suceder de forma menos evidente comparativamente aos restantes eventos, estes últimos apenas são registados nas misturas com adições, *I-b* a *IV-b*. E, contrariamente ao que sucede nas misturas pozolânicas, também é observado na mistura binária, *I-b*.

Da mesma forma que a realizada para as misturas pozolânicas, o Quadro 10.3 exhibe os resultados das pastas por idade, bem como para as amostras submetidas à carbonatação acelerada (*730 CA*), acrescentando-se mais um item relativo ao teor de aluminato de cálcio hidratado na sua fase cúbica, CAH_{cub} .

Quadro 10.3 - Resumo dos resultados do ensaio de *ATS* das pastas

Desig. A/L	Idade [dias]	H ₂ O superf. [%]	H ₂ O comb. [%]	H ₂ O comb. CAH_{cub} [%]	CaO carb. [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]	CaO comb. [%]
I b 0.35	14	0.34%	20.42%	1.44%	0.61%	1.32%	8.85%	5.69%
	21	0.41%	20.68%	1.49%	0.43%	1.07%	11.19%	7.08%
	28	0.55%	21.37%	1.53%	0.52%	1.02%	9.63%	6.17%
	120	0.64%	22.79%	1.58%	0.41%	0.71%	9.02%	5.59%
	730	0.47%	25.16%	1.76%	0.10%	0.49%	8.99%	5.41%
	730 CA	0.39%	22.69%	1.73%	-	1.22%	9.81%	6.42%
II b 0.35	21	0.40%	19.58%	1.60%	0.51%	1.16%	10.50%	6.76%
	28	0.45%	20.62%	1.49%	0.40%	1.02%	11.00%	6.94%
	56	0.18%	20.59%	1.63%	0.27%	0.94%	11.31%	7.16%
	120	0.47%	22.09%	1.75%	0.34%	0.70%	9.63%	5.98%
	730	0.33%	23.27%	1.74%	0.07%	0.38%	8.71%	5.16%
	730 CA	0.28%	14.27%	2.00%	-	0.58%	34.75%	19.95%
III b 0.35	14	0.34%	20.07%	1.70%	0.52%	1.57%	10.50%	6.89%
	21	0.29%	20.26%	1.74%	0.63%	1.43%	10.25%	6.83%
	28	0.30%	20.36%	1.67%	0.52%	1.45%	10.90%	7.21%
	56	0.17%	21.00%	1.66%	0.45%	0.95%	10.59%	6.66%
	120	0.25%	21.08%	1.82%	0.44%	0.91%	10.04%	6.39%
	730	0.35%	21.42%	1.85%	0.09%	0.44%	9.73%	5.67%
730 CA	0.29%	13.42%	2.25%	-	1.12%	38.75%	22.56%	
IV b 0.35	21	0.14%	19.32%	1.48%	0.40%	1.30%	12.59%	8.03%
	28	0.41%	19.69%	1.89%	0.45%	1.28%	12.08%	7.74%
	120	0.42%	21.00%	1.78%	0.35%	0.58%	10.10%	6.05%
	730	0.21%	21.84%	1.66%	0.24%	0.40%	9.92%	5.88%
	730 CA	0.25%	14.31%	2.36%	-	1.13%	45.82%	26.53%
V b 0.35	7	0.35%	15.61%	0.94%	-	9.37%	8.36%	11.78%
	14	0.21%	16.07%	1.18%	-	9.54%	12.02%	13.96%
	21	0.00%	16.69%	1.28%	-	11.23%	8.30%	13.15%
	28	0.15%	16.88%	1.28%	-	11.26%	7.48%	12.71%
	120	0.33%	17.50%	1.30%	-	12.55%	7.12%	13.49%
	730	0.19%	19.93%	1.51%	-	16.13%	7.74%	16.55%
	730 CA	0.10%	17.26%	1.57%	-	10.73%	20.01%	19.53%

CA - carbonatação acelerada

Com estes dados pode-se concluir que existe uma excelente correlação linear entre o teor de hidróxido de cálcio remanescente e a água quimicamente combinada com os hidratos (Figura 10.3): quanto menor o teor de hidróxido de cálcio maior é a água quimicamente combinada. Esta propriedade também é encontrada nas pastas pozolânicas (Figura 10.1), sendo um bom indicador de que nas misturas com cinzas volantes, *I-b* a *IV-b*, provavelmente estes hidróxidos são transformados em hidratos *CSH*, *CAH* ou *CASH*.

Analisando ainda a Figura 10.3, também se observa que o declive das misturas com cinzas volantes, *I-b* a *IV-b*, é oposto ao declive da mistura simples de cimento, *V-b*, o que comprova que este último produz hidróxido de cálcio, enquanto as cinzas volantes consomem-no. Por outro lado, os declives das misturas com cal hidratada, *II-b* a *IV-b*, são inferiores ao declive da mistura binária de referência, *I-b*, sugerindo que, ou a presença de cal hidratada diminuiu a produção de hidratos, ou nem todo o hidróxido de cálcio é transformado em hidratos. Uma vez que o teor de carbonato de cálcio é superior nas misturas com cal hidratada (Quadro 10.3), a segunda hipótese é a mais provável.

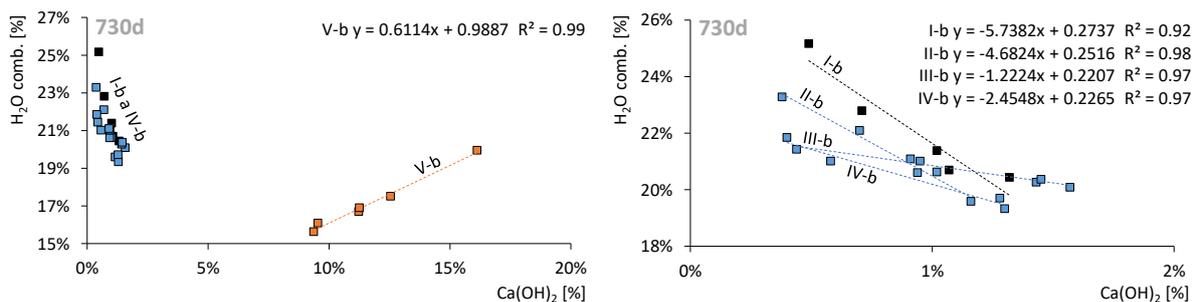


Figura 10.3 - Correlação do hidróxido de cálcio com a água combinada das pastas, na *mistura V-b* (esq) e nas *misturas I-b a IV-b* (dir)

Com os dados do Quadro 10.3 também é possível perceber os desenvolvimentos dos principais compostos ao longo da idade. Assim, na Figura 10.4 são expostos os desenvolvimentos dos principais parâmetros: água quimicamente combinada com os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, $H_2O\ comb.$; hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$; carbonato de cálcio, $CaCO_3$; e óxido de cálcio combinado com o hidróxido de cálcio e o carbonato de cálcio, $CaO\ comb.$ São ainda também representados os registros das amostras após carbonatação acelerada, *CA*.

Confirma-se que a água quimicamente combinada (sup esq) é crescente para todas as misturas, sendo superior nas que são constituídas por cinzas volantes, *I-b* a *IV-b*. Tal sucede porque, provavelmente, as reações pozolânicas são mais eficazes na produção de maior quantidade de hidratos. Já as misturas

com incorporação de cal hidratada, *II-b* a *IV-b*, não demonstram vantagens face à referência, *I-b*, contrariamente ao que é observado nas pastas pozolânicas (Figura 10.1). No tocante ao teor de hidróxido de cálcio (sup dir), observa-se que este é produzido continuamente pela mistura simples de cimento, *I-b* e, em contraponto, é consumido pelas cinzas volantes. Por esse motivo, as misturas com incorporação de cinzas volantes, *I-b* a *IV-b*, registam valores muito reduzidos de hidróxido de cálcio em todas as idades.

O carbonato de cálcio (Figura 10.4 inf esq) tende a decrescer com a idade, mas com propensão para a estabilização a longo prazo. Este carbonato, provavelmente, não é consumido nas reações e por esse motivo esta ligeira perda pode ter duas explicações inclusivas: ou devido a uma eventual lixiviação, ou até, pelo aumento da massa da amostra por via do crescimento dos hidratos de cálcio, traduzindo-se na redução da representatividade do carbonato de cálcio na massa total. Mais adiante, encontram-se indícios fortes de uma eventual lixiviação.

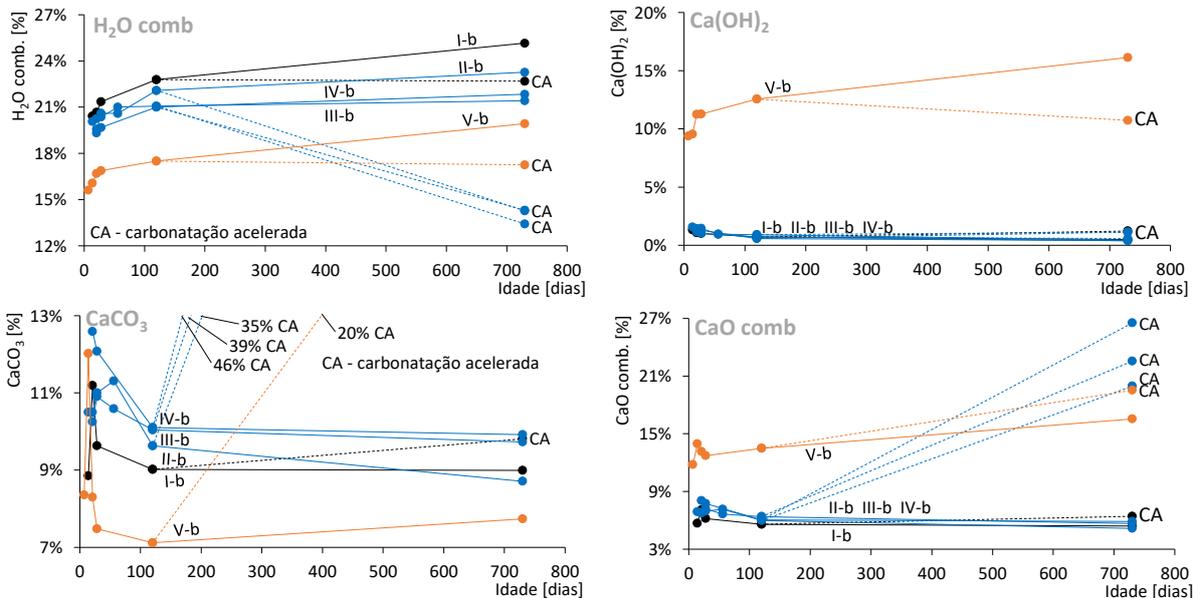


Figura 10.4 - Evolução até aos 730 dias da água quimicamente combinada, do hidróxido de cálcio, do carbonato de cálcio e do óxido de cálcio combinado, nas pastas

Também, concluiu-se que o teor de óxido de cálcio combinado (Figura 10.4 inf dir) demonstra ser relativamente elevado e crescente para a mistura simples de cimento, *V-b*, e relativamente reduzido e constante para as restantes, *I-b* a *IV-b*. Este desempenho é representativo da produção de hidróxido de cálcio nas reações hidráulicas, no primeiro caso, e do consumo desse hidróxido, nos restantes.

Por fim, nas amostras submetidas à carbonatação acelerada regista-se um aumento dramático do carbonato de cálcio, indicando que o hidróxido de cálcio é combinado com o dióxido de carbono, sem

desconsiderar que eventualmente outros compostos também possam ser transformados em carbonatos. Também se observa nas misturas com adições, *I-b a IV-b*, um ligeiro acréscimo de hidróxido de cálcio, mas que, no entanto, poderá dever-se ao facto do seu teor ser reduzido, o que potencia erros de leitura. O mais relevante é a observação da destruição dos hidratos de cálcio, o que sucede em todas as misturas, sendo mais expressiva nas pastas com cal hidratada, *II-b a IV-b*, o que é um importante prenúncio de que a introdução desta adição poderá desproteger os hidratos.

Aliás, esta hipótese é potenciada pela análise da sobreposição das curvas *TG e ATD* dos ensaios térmicos (Figura 10.5): a zona sombreada corresponde à destruição de compostos pela carbonatação devido à desidratação, decomposição ou, eventualmente, outras transformações dos compostos. Pode-se também concluir que o ataque ao hidróxido de cálcio nas misturas com cinzas volantes, *I-b a IV-b*, não é tão expressivo, uma vez que este é escasso em provetes *normais*. Assim, as principais alterações destas misturas são observadas precisamente na faixa de temperatura dos hidratos, mas de forma diferenciada: na mistura binária de referência, *I-b*, com perda de massa relativamente reduzida; e, pelo contrário, nas misturas com cal hidratada, *II-b a IV-b*, com uma perda de massa relativamente elevada.

Na mistura simples de cimento, *V-b*, apura-se que a destruição abrange quase a totalidade da gama de temperaturas. Mas, como a perda de massa é mínima, traduz-se em parcas alterações, o que é congruente com a diminuta profundidade de carbonatação, após ensaio de carbonatação acelerada (Figura 9.5).

Estes resultados são bastante pertinentes e indicadores de que a carbonatação acelerada ataca os *CSH*, *CAH* ou *CASH*, sendo o ataque mais severo na presença de cal hidratada na sua composição inicial, corroborando as conclusões obtidas na análise da água quimicamente combinada (Figura 10.4).

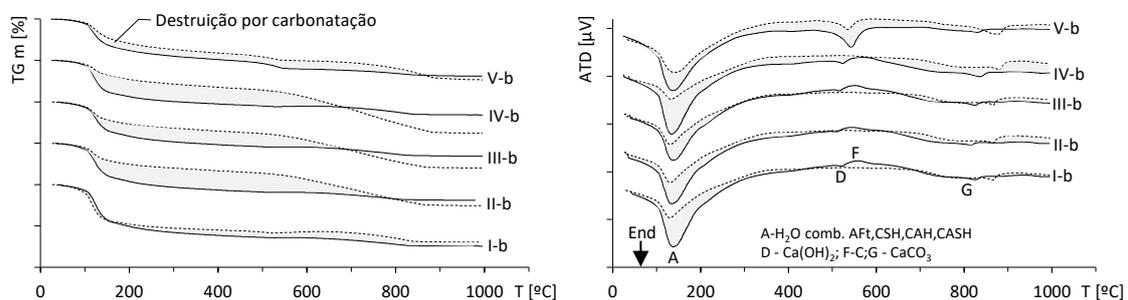


Figura 10.5 - Efeitos da carbonatação acelerada das pastas na *TG* (esq) e *ATD* (dir)

A análise destes dados sugerem, com um bom grau de certeza, que a presença de cal hidratada resulta em menores quantidades de hidratos em provetes *normais* (Figura 10.4) e, simultaneamente, em maior

destruição desses hidratados após carbonatação acelerada (Figura 10.5). No caso de a análise incidir nos 730 dias de idade observa-se, também, o fraco desempenho da cal hidratada. Para tal, exhibe-se na Figura 10.6 precisamente os resultados mais relevantes aos 730 dias: o teor de água quimicamente combinada com os hidratos e o teor do carbonato de cálcio: em valores absolutos, à esquerda; e o índice de atividade dos provetes *carbonatados* face aos provetes *normais*, à direita.

Para explicar estes factos, são possíveis pelo menos quatro hipóteses, mutuamente inclusivas. A primeira, porque os hidratos combinados com o hidróxido de cálcio da cal hidratada podem ter desempenhos inferiores, face aos hidratos combinados com o hidróxido de cálcio provenientes da hidratação do cimento, o que os torna mais suscetíveis aos ataques. A segunda poderá dever-se ao aumento da cinética da destruição dos hidratos, na presença de cal hidratada. A terceira hipótese, porque a solubilidade do hidróxido de cálcio da cal hidratada poderá ser muito distinta do hidróxido produzido pelo cimento, o que pode alterar, por exemplo, a dinâmica do pH e da formação dos vários compostos na matriz. Ou então, a quarta hipótese, poderá dever-se ao facto da cal hidratada desproteger os hidratos do ataque, por algum mecanismo ainda não identificado.

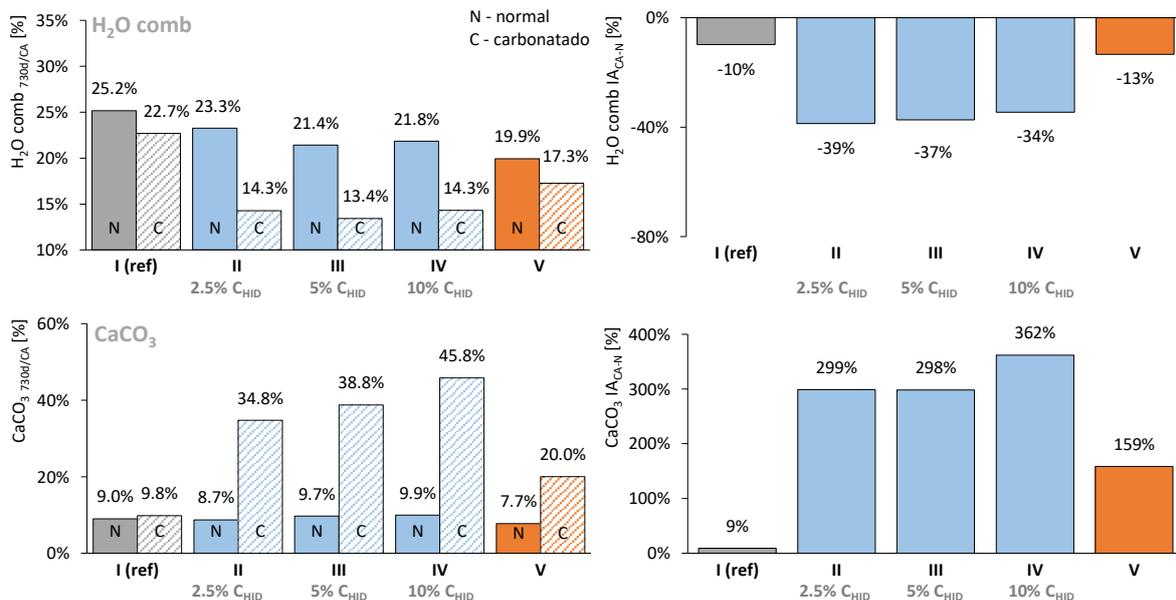


Figura 10.6 - Água quimicamente combinada e carbonato de cálcio das pastas em valores absolutos aos 730 dias, (esq) e o índice de atividade (*IA*) dos provetes *carbonatados* vs. *normais* (dir)

É também fundamental referir que, o teor de aluminatos de cálcio hidratado na sua fase cúbica, CAH_{cub} , aumenta após a carbonatação. Pela Figura 10.5 não é possível identificar este comportamento, mas está claramente exposto no Quadro 10.3. Este acréscimo, praticamente exclusivo das misturas com cal

hidratada, *II-b a IV-b*, é de 15, 22 e 42%, para uma incorporação de 2.5, 5 e 10% de cal hidratada, respetivamente e, como se pode observar, de forma proporcional.

Além disso, esta figura mostra também que a incorporação de pequenas quantidades de cal hidratada, 2.5%, resulta em menores quantidades de hidratos. Mas, o mais importante é que após carbonatação acelerada, quase 40% desses hidratos são destruídos, o que comparativamente à mistura de referência, *I-b*, corresponde a uma redução de cerca 4 vezes menos. Por outro lado, a carbonatação também origina a produção de uma grande quantidade de carbonato de cálcio: cerca de 3 vezes menos, para o mesmo caso de incorporação de cal hidratada.

Chegando a este ponto, é necessário investigar se este carbonato poderá ter origem exclusivamente no hidróxido de cálcio remanescente. E, neste caso, a resposta é não. Considerando a conversão de hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio (eq. 10.11), a relação estequiométrica entre estes é de 0.74 (eq. 10.12). Ora, considerando o hidróxido de cálcio remanescente aos 730 dias de idade em provetes *normais*, concluiu-se que este apenas é responsável por uma ínfima fração do carbonato de cálcio: 0.66, 0.51, 0.60 e 0.54%, referentes às *misturas I-b a IV-b*, respetivamente.



$$f = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaCO_3}} = \frac{74.09}{100.09} = 0.74 \quad (\text{eq. 10.12})$$

f	fator estequiométrico				
M_{CaCO_3}	massa molecular do carbonato de cálcio (u)	$CaCO_3$	carbonato de cálcio	CO_2	dióxido de carbono
$M_{Ca(OH)_2}$	massa molecular do hidróxido de cálcio (u)	$Ca(OH)_2$	hidróxido de cálcio	H_2O	água

Sendo assim, o processo de carbonatação aparenta aumentar a cinética de produção de hidróxido de cálcio, de modo a que este fique disponível para a sua conversão em carbonato de cálcio. O que sendo possível, muito dificilmente esclarece a grande quantidade de carbonatos, principalmente em idades tão elevadas. Outra possibilidade pode-se dever à descalcificação dos hidratos, principalmente os *CSH*, *CAH* e *CASH*. Esta última hipótese é mais plausível e pode explicar a correlação que parece existir entre a grande perda de hidratos com a grande produção de carbonatos.

Mas, é fundamental evidenciar que esta propriedade, aparentemente, só é observada para as misturas com cal hidratada, *II-b a IV-b*, e com desempenho bem diferenciado das restantes, tal como exposto na Figura 10.7 sup esq. Esta mostra a correlação entre a variação do carbonato de cálcio e da água quimicamente combinada, após carbonatação acelerada.

Neste ponto, convém referir que deverá haver sempre cautelas redobradas relativamente à abordagem deste género de correlações, uma vez que pelo simples facto de estas serem identificadas, não significa *per se* uma relação causa-efeito. Mas, por outro lado, também deve ser evidenciado que o teor de carbonato de cálcio está bem correlacionado, inversamente, com outras variáveis, tal como a profundidade de carbonatação, quer seja em provetes *normais* ou provetes *carbonatados* (Figura 10.7 sup dir): possivelmente, à medida que o carbonato de cálcio é depositado, a resistência ao ataque por carbonatação aumenta, resultando numa menor profundidade de carbonatação.

Estes resultados também estão em sintonia com outras correlações inversas com o carbonato, tais como a diminuição da absorção de água por imersão (Figura 10.7 inf esq) ou com o aumento da resistência à compressão, ambos em provetes *normais* (Figura 10.7 inf sup), representando a diminuição da porosidade aberta e, conseqüentemente, o acréscimo das capacidades mecânicas. Esta constatação poderá significar que a produção de carbonato de cálcio poderá estar a governar a microestrutura dos betões, pelo menos, algumas das suas propriedades.

Por outro lado, deve ser referido que estas correlações apresentadas estão no horizonte dos 730 dias. No caso de a análise incidir sobre o todo o trajeto no tempo de cura, poderão surgir resultados diferentes.

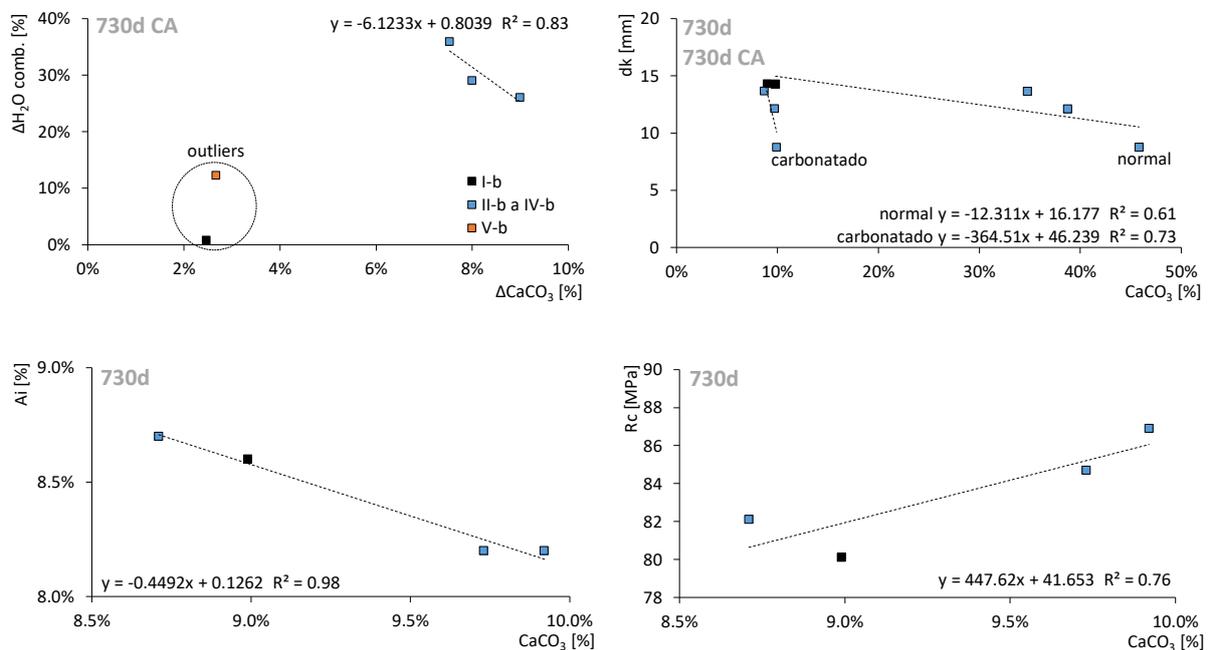


Figura 10.7 - Correlações do carbonato de cálcio com a água quimicamente combinada (sup esq), com a profundidade de carbonatação (sup esq), com a absorção por imersão (inf esq) e resistência à compressão (inf dir)

Terá de ser efetuada, ainda, uma referência ao grau de hidratação das cinzas volantes e à taxa de consumo de hidróxido de cálcio na produção de hidratos, admitindo a premissa que o hidróxido de cálcio não é lixiviado nem carbonatado rapidamente. Para o grau de hidratação, adotou-se a expressão de Biernacki, Williams e Stutzan (2001) (eq. 10.13), considerando o teor de hidróxido de cálcio inicial como sendo o que foi proporcionalmente produzido pelo cimento na *mistura V-b*. Acrescido nas misturas ternárias, *II-b a IV-b*, do teor de hidróxido de cálcio incorporado, relativo à pureza de 89.78% da cal hidratada (Quadro 4.25). Admite-se, também, que o limite estequiométrico do consumo de hidróxido de cálcio pelas cinzas volantes é de 0.53 g CH/g CV, obtido no ensaio de *Chapelle modificado* (Quadro 4.11). Sabe-se, no entanto, que quando as cinzas volantes entram em contacto com elevados teores de hidróxido de cálcio, podem atingir consumos de 1.12 g CH/g CV (Biernacki, Williams e Stutzman, 2001) ou 0.95 g CH/g CV (Helmuth, 1987). O valor do consumo real nas pastas poderá ser diferente, mas não altera as conclusões geradas, como se verá. Os consumos de hidróxido de cálcio para produção de hidratos são obtidos pela diferença entre o hidróxido de cálcio inicial e o teor remanescente obtido nos ensaios térmicos.

$$\alpha_{cv} = \left(\frac{CH_{cons}}{CH_{mic}} \cdot \frac{f_{CH}}{f_{CV}} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \right) \cdot 100 \quad (\text{eq. 10.13})$$

α_{cv}	grau de hidratação das cinzas volantes (%)	f_{CH}	fração inicial de hidróxido de cálcio no sistema (%)
CH_{inic}	hidróxido de cálcio inicial (%)	f_{CV}	fração inicial de cinzas volantes no sistema (%)
CH_{cons}	hidróxido de cálcio consumido (%)	ε	limite estequiom. do consumo de cinzas volantes (0.53 g CH/g CV)

Assim, na posse destes elementos, apresenta-se o desenvolvimento ao longo do tempo, do consumo de hidróxido de cálcio pelas misturas com cinzas volantes, *I-b a IV-b* (Figura 10.8 esq): a linha vermelha indica a produção de hidróxido de cálcio devido à fração proporcional de cimento; as restantes indicam o consumo de *CH* propriamente dito. Concluiu-se que no limite, aos 730 dias, são produzidas 0.16 g CH/g C, sendo este hidróxido praticamente consumido pelas cinzas volantes. Tal é justificado pela proximidade entre a linha referente à *mistura I-b*, bem como pelo reduzido teor remanescente nas *ATS* (Quadro 10.3). Também, concluiu-se que quanto maior é o teor de hidróxido de cálcio no sistema, mais elevado é o seu consumo e, por este motivo, a mistura com 10% de incorporação de cal hidratada, *IV-b*, é a que obtém o maior registo do consumo, com 0.33 g CH/g CV aos 730 dias.

O grau de hidratação das cinzas volantes (Figura 10.8 dir) exhibe a mesma tendência: é tanto mais elevado quando maior é a incorporação de cal hidratada. O registo mais elevado também é atingido pela *mistura IV-b*, sendo de 63%, mas bem acima da mistura binária, *I-b*, com apenas 29%.

Ou seja, uma vez que a incorporação de cinzas volantes é elevada, 50%, a capacidade potencial de consumo de hidróxido de cálcio é muito alta e bem superior à registada nestes ensaios. Consequentemente, o grau de hidratação destas cinzas volantes fica aquém do desempenho máximo, mesmo com a incorporação de 10% de cal hidratada. Por este motivo, as cinzas volantes consomem quase todo o hidróxido de cálcio disponível, provavelmente para a criação de hidratos.

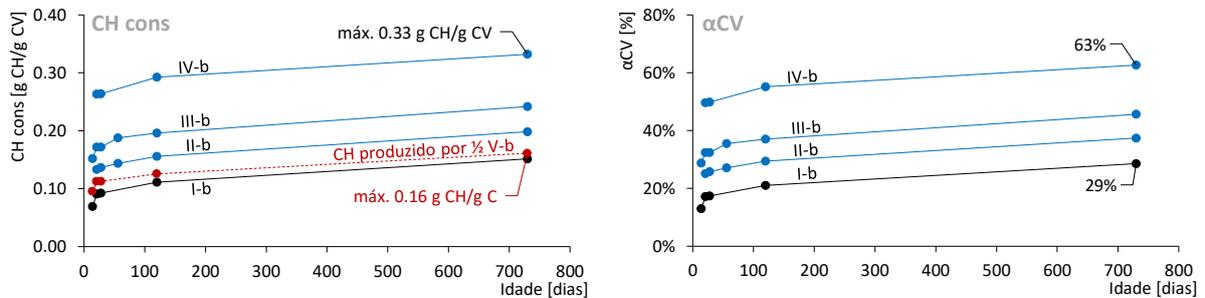


Figura 10.8 - Evolução até aos 730 dias do hidróxido de cálcio consumido nas pastas (esq) e do grau de hidratação das cinzas volantes (dir)

No entanto, é importante referir que estes últimos resultados estão em total desacordo com anteriores análises. Na realidade, não restam muitas dúvidas de que as cinzas volantes estão aquém da sua capacidade de reação com o hidróxido de cálcio. Mas, aparentemente, nem todo o hidróxido de cálcio é consumido, quer seja na reação com os hidratos, quer seja com o dióxido de carbono.

Para o demonstrar, na Figura 10.9 expõe-se a decomposição da água quimicamente combinada: do lado esquerdo, a evolução no tempo; no lado direito, aos 730 dias. Assim, a laranja, está representada a água quimicamente combinada devido à fração de cimento na mistura inicial. Esta deve-se às reações hidráulicas, *RH*, correspondendo a 8.8% aos 730 dias, que por simplificação admite-se constante para as demais misturas. A azul ou a negro, a totalidade de água quimicamente combinada, conforme se trata das misturas binárias, *I-b*, ou ternárias, *II-b* a *IV-b*, respetivamente. A diferença entre estes dois conjuntos, a cinza, corresponde à água quimicamente combinada devido à fração de adições na mistura inicial. Esta deve-se às reações pozolânicas, *RP*, registando-se aos 730 dias, entre 5.3 a 3.5%. Como é patente, as cinzas volantes acrescentam um maior teor de hidratos, mas à medida que é incorporada cal hidratada, a quantidade total destes hidratos diminuiu (*RH+RP*).

Finalmente, inscrito em retângulos, está o consumo de hidróxido de cálcio, mostrando claramente que se encontra em crescimento com a incorporação de cal hidratada. No fundo, é a introdução deste último elemento que despoleta a conclusão de que estes dados representam duas realidades antagónicas: não

é aparentemente possível obter mais consumo de hidróxido de cálcio e menor teor de água combinada, mesmo considerando que parte destes hidróxidos são transformados em carbonato de cálcio.

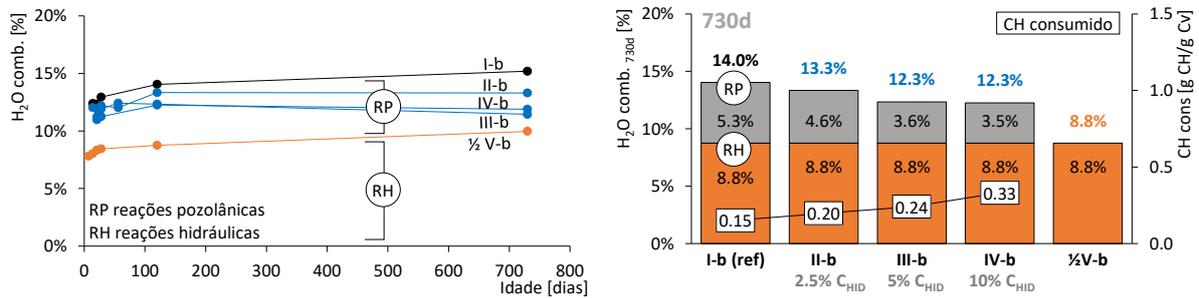


Figura 10.9 - Decomposição da água quimicamente combinada das pastas, ao longo do tempo (esq) e aos 730 dias (dir)

Observando a eq. 10.13 concluiu-se que existem duas possibilidades inclusivas para justificar esta incongruência. A primeira, devido à conversão rápida de uma parcela do hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio, aliás, sugerida por outros resultados já descritos. A segunda possibilidade poderá dever-se à lixiviação de elementos para a solução de cura, potenciada pela reduzida dimensão destes provetes, mascarando os resultados. Neste contexto, constatou-se existir uma grande quantidade de pó branco, precipitado na solução de cura dos provetes das pastas. A análise térmica, *ATD*, sobre uma amostra deste material mostrou que se trata claramente de carbonato de cálcio (não apresentada). Além disso, o cálculo do teor de água quimicamente combinada estará bem consolidado, representando compostos menos solúveis.

Assim, propõe-se a possibilidade de, por um lado, o hidróxido de cálcio proveniente da cal hidratada ser convertido em carbonato de cálcio, e por outro lado, a existência de importante lixiviação de hidróxido de cálcio ou do carbonato de cálcio dos provetes, principalmente nas misturas com maior quantidade de cal hidratada na sua composição inicial.

Não é possível esclarecer se trata de um fenómeno estrito, devido ao desenho do trabalho experimental ou se é uma característica persistente da incorporação de cal hidratada. Também é fundamental esclarecer que este modelo considera a cinética das reações hidráulicas bem mais elevada do que a das reações pozolânicas, logo, menos suscetíveis da influência da cal hidratada. Admite-se por isso, que a cal hidratada é dominante nas reações das cinzas volantes, mas trata-se apenas de uma proposta que tem de ser validada. Estas temáticas não podem ser muito mais exploradas neste trabalho, sendo necessário outro tipo estudos para validar estes pressupostos.

Tal como realizado nos anteriores ensaios, desenvolve-se também um estudo da sensibilidade da introdução da cal hidratada (Figura 10.10). Pode-se concluir que a sua incorporação diminui a água quimicamente combinada com os *CSH*, *CAH* ou *CASH*, entre 11 e 14%, em termos médios. Além disso, esta redução dos hidratos é proporcionalmente superior à própria incorporação de cal hidratada e muito mais expressiva após carbonatação acelerada, entre 37 e 41%. Também, simultaneamente, observa-se o aumento do teor de carbonato de cálcio, entre os 53 e 85%, mas este acréscimo de carbonato apenas é relevante após carbonatação acelerada.

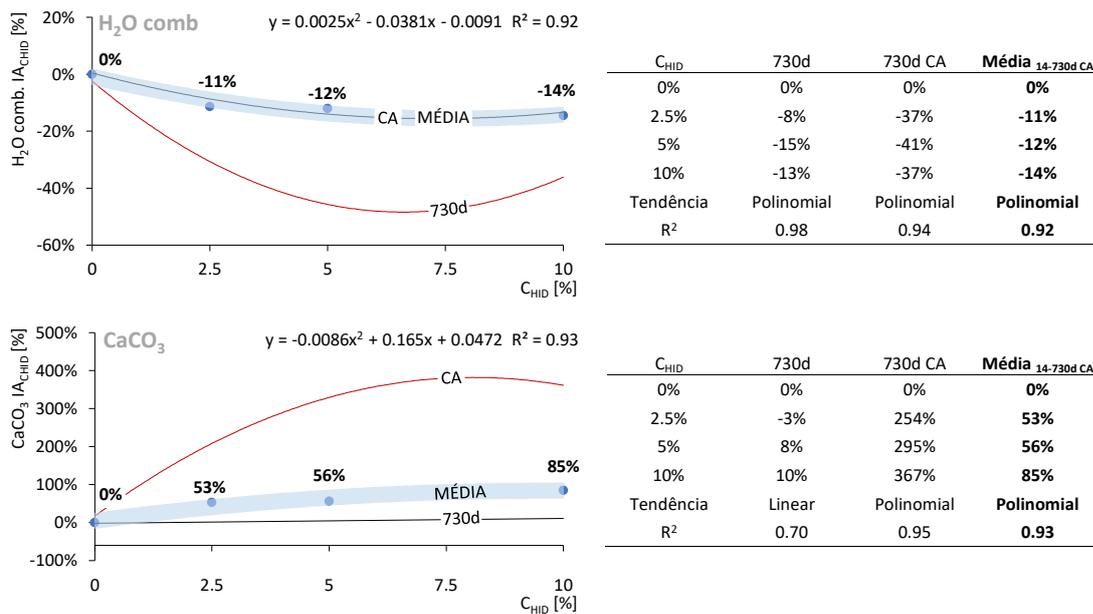


Figura 10.10 - Índice de atividade (*IA*) da água quimicamente combinada e do carbonato de cálcio das pastas, aos 730 dias, em função da cal hidratada (*C_{HID}*): linhas de tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

10.2.3 Desenvolvimento em profundidade nos betões

O estudo das análises térmicas, em profundidade, é alicerçado em amostras obtidas em betões nas misturas *I-b*, *II-b* e *V-b*, cada uma representativa de uma composição distinta: binária, ternária e simples, respetivamente. Os resultados estão expostos na Figura 10.11: à esquerda, as curvas *TG*; à direita, as curvas *ATD*. A mistura simples de cimento, *V-b*, só apresenta três registos, uma vez que se admite serem os necessários face à reduzida profundidade de carbonatação (Figura 9.5).

Observa-se nas curvas *TG*, uma região de fronteira bem distinta, devida à divisão da zona *normal* e a zona *carbonatada*: entre os 10 e 15 mm nas misturas *I-b* e *II-b*; entre os 2.5 e 5 mm na mistura *V-b*. E

esta fronteira comporta dois elementos notáveis. Primeiro, as curvas na zona *carbonatada* têm maior perda de massa na faixa de temperaturas acima dos 725 °C, representativas de uma maior quantidade de carbonato de cálcio. A segunda, o desenvolvimento das curvas é antagónico: no sentido do exterior para o interior do provete, inicia-se com uma diminuição da perda de massa até à região de fronteira (*zona carbonatada*); seguindo-se um aumento gradual de perda de massa à medida que a profundidade aumenta (*zona normal, não carbonatada*). Não é um registo de todo esperado, uma vez que seria de prever um desenvolvimento gradual e contínuo, sempre no mesmo sentido. Não invalidando esta última hipótese, há de facto um forte indicador de que a partir da zona de fronteira poderá desenvolver-se alguma modificação química mais expressiva.

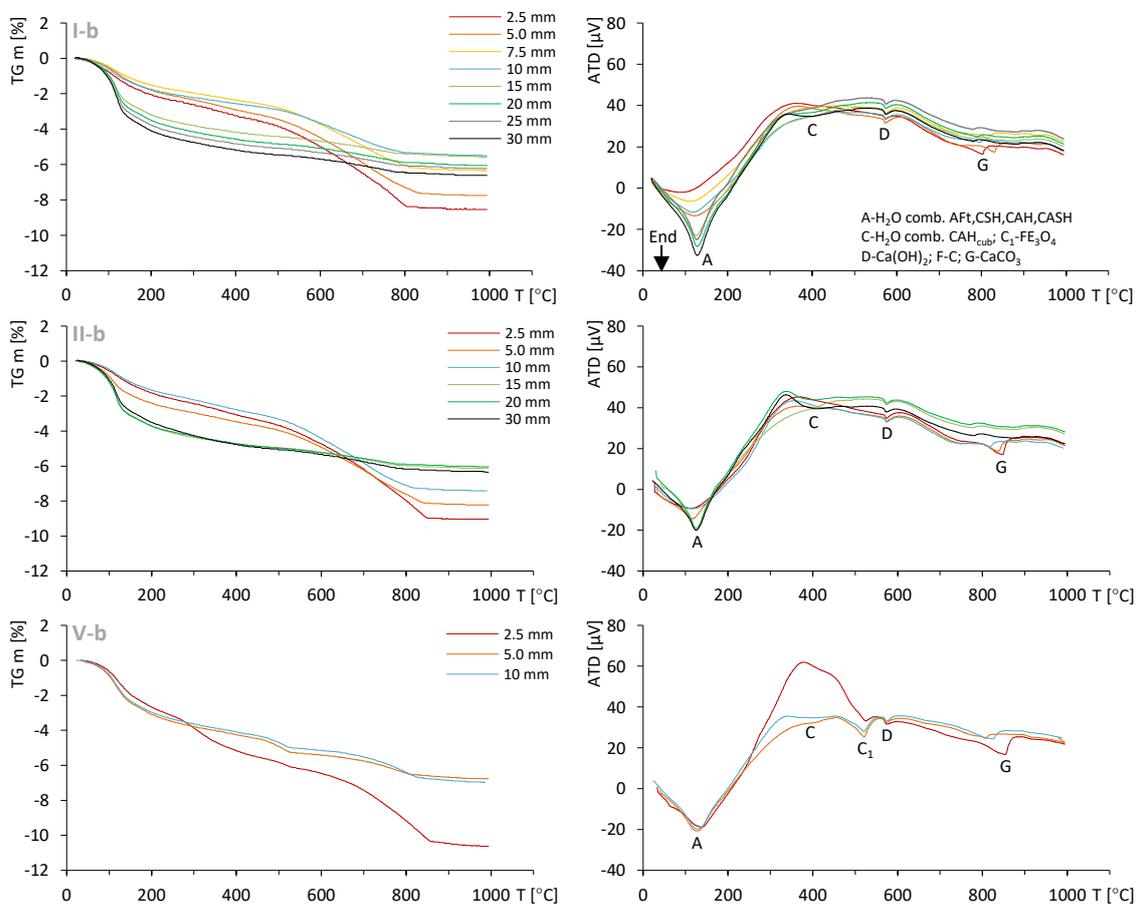


Figura 10.11 - Resultados do ensaio de *ATS* dos betões, em profundidade: *TG* (esq) e *ATD* (dir)

Esta hipótese pode ser apurada na análise das curvas *ATD*. Além dos eventos referentes à água quimicamente combinada (*A*), hidróxido de cálcio (*D*) e carbonato de cálcio (*G*), observa-se uma alteração de comportamento entre os 350 e 560 °C (*C*), cujo intervalo de temperaturas está relacionado com a água combinada dos aluminatos de cálcio hidratados na sua fase cúbica, CAH_{cub} , (Ramachandran *et al.*,

2002). Nos ensaios realizados em pastas, também é encontrado este evento, se bem que de forma menos eloquente (Figura 10.2).

Na mistura simples de cimento, *V-b*, também é notado um conjunto de picos (C_i), provavelmente devido à presença de *magnetite* (Fe_3O_4) (Földvári, 2011). Além disso, confirma-se que a *etringite* é atacada no processo de carbonatação, sendo este facto visível na Figura 10.12, com a exposição das curvas *DDTG* para as misturas *I-b* e *V-b*. A mistura *II-b* não é apresentada, mas o seu desempenho é absolutamente semelhante ao da mistura *I-b*. Com estas análises observa-se que os dois picos da *etringite* são balizados nos 105 e 128 °C aproximadamente, apenas para as profundidades referentes à zona *normal*. Nas restantes profundidades, relativas à zona *carbonatada*, já não é possível observar estes picos o que permite sinalizar a zona de fronteira. Na mistura *V-b*, a presença de *etringite* é menos expressiva e a zona de fronteira é impercetível, o que é, de certa forma, coerente com a reduzida profundidade de carbonatação desta amostra (Figura 9.5). Nas pastas, constata-se que a *etringite* não é atacada com a carbonatação, podendo dever-se à falta de agregado, ou por outras palavras, devido à ausência da zona de interface pasta-agregado. Mas também, poderá ser uma *etringite* tardia ou mesmo consequência da conceção muito diferenciada dos ensaios de pastas e betões, conforme descrição detalhada no capítulo 7.

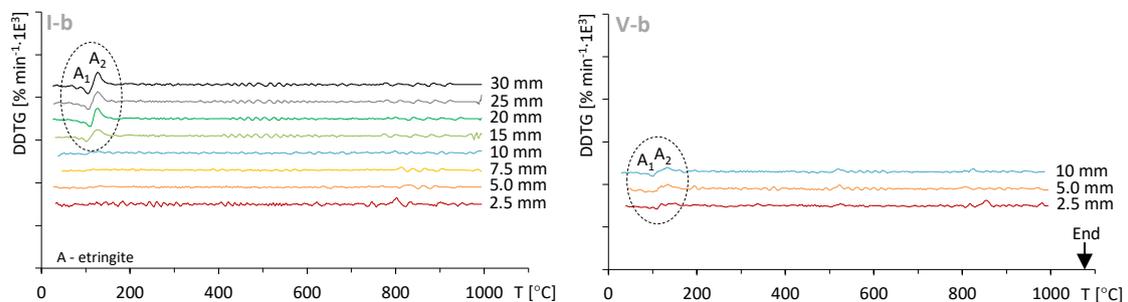


Figura 10.12 - Resultados da *DDTG* do ensaio de *ATS* dos betões aos 730 dias, em profundidade, para a mistura *I-b* (esq) e *V-b* (dir)

Tal como foi realizado para as misturas pozolânicas e para os ensaios em pastas, o Quadro 10.4 exhibe o resumo de resultados das análises térmicas dos betões, por profundidade. Com estes dados, concluiu-se que as várias variáveis tem uma boa correlação entre si, principalmente de forma indireta, entre o teor de hidróxido de cálcio com a água quimicamente combinada (Figura 10.13 esq), como também foi já descrito nos ensaios das misturas pozolânicas ou das pastas representativas dos betões (Figura 10.3).

Além disso, de forma direta, observa-se a correlação entre o carbonato de cálcio e a água quimicamente combinada com a fase cúbica dos aluminatos de cálcio hidratados (Figura 10.13 dir), possivelmente porque existe correspondência entre a formação de carbonatos e algum cálcio perdido nestes hidratos, ou seja, a ocorrência de descalcificação dos hidratos, cuja hipótese é também sugerida na investigação das análises térmicas em pastas (Figura 10.6).

Quadro 10.4 - Resumo dos resultados do ensaio de *ATS* dos betões aos 730 dias

Desig. A/L	Prof. máx. [mm]	Prof. repres. [mm]	H ₂ O superf. [%]	H ₂ O comb. [%]	H ₂ O comb. [%]	CAH _{cub} [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]	CaO comb. [%]
I b 0.35	2.5	1.25	0.11%	4.48%	1.66%	0.32%	8.73%	5.14%	
	5.0	3.75	0.07%	4.05%	1.54%	0.44%	7.70%	5.03%	
	7.5	6.25	0.04%	3.34%	1.25%	0.52%	6.35%	3.95%	
	10	8.75	0.05%	3.28%	0.99%	0.50%	4.44%	2.87%	
	15	13.75	0.09%	4.50%	0.70%	0.18%	2.04%	1.34%	
	20	18.75	0.11%	4.86%	0.68%	0.16%	2.26%	1.39%	
	25	23.75	0.13%	5.08%	0.67%	0.17%	2.06%	1.27%	
	30	28.75	0.10%	5.48%	0.66%	0.18%	2.16%	1.39%	
II b 0.35	2.5	1.25	0.07%	4.27%	1.57%	0.60%	10.45%	6.31%	
	5.0	3.75	0.12%	4.45%	1.38%	0.49%	8.19%	4.96%	
	10	8.75	0.04%	3.96%	1.57%	0.56%	7.26%	4.49%	
	15	13.75	0.17%	4.96%	0.67%	0.17%	2.08%	1.29%	
	20	18.75	0.10%	5.00%	0.71%	0.12%	1.92%	1.16%	
	30	28.75	0.12%	5.10%	0.81%	0.12%	2.37%	1.42%	
V b 0.35	2.5	1.25	0.04%	5.60%	0.69%	1.86%	10.03%	7.03%	
	5.0	3.75	0.10%	4.39%	0.56%	3.72%	2.96%	4.47%	
	10	8.75	0.08%	4.25%	0.56%	3.30%	3.98%	4.72%	

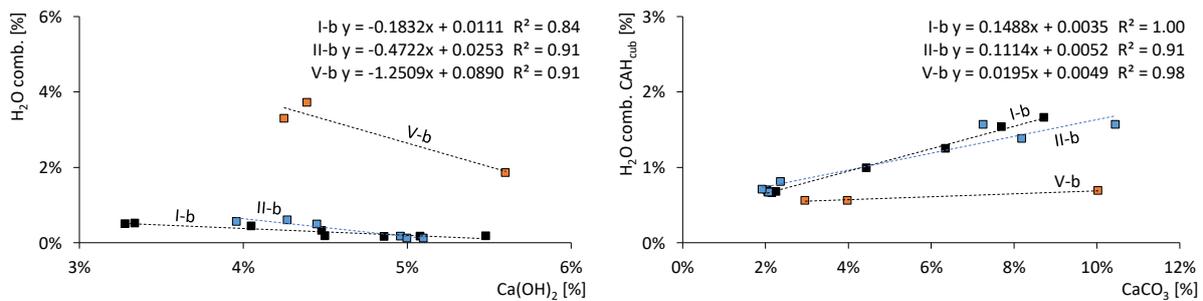


Figura 10.13 - Correlação do hidróxido de cálcio com a água quimicamente combinada dos betões aos 730 dias (esq) e do carbonato de cálcio com a água quimicamente combinada dos *CAH_{cub}* (dir)

Na posse destes elementos, é ainda possível construir os perfis dos principais parâmetros em função da profundidade (Figura 10.14): à esquerda, o teor de carbonato de cálcio; à direita, a água quimicamente combinada com os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, *CSH* e *CAH* (total), ou apenas com estes aluminatos na sua fase cúbica, *CAH_{cub}*. Estas duas variáveis são as mais seguras, uma vez que os seus valores absolutos são relativamente elevados. Pelo contrário, o teor de hidróxido de cálcio,

independentemente da sua enorme importância, está revestido de mais erros de leitura e de sensibilidade.

No interior dos provetes, zona *normal*, o teor dos vários compostos está estabilizado, sendo o carbonato de cálcio ligeiramente mais elevado na mistura simples, *V-b*, provavelmente porque a sua matriz é constituída por uma grande parcela de hidróxido de cálcio, passível de ser transformado em carbonato de cálcio. Pelo mesmo motivo, o interior dos provetes das misturas com adições, *I-b* e *II-b*, regista um teor de carbonato mais reduzido, ou seja, a sua matriz é constituída por menor quantidade de hidróxido de cálcio. Além disso, o teor de carbonato de cálcio é idêntico para estas duas misturas.

Concluiu-se, também, que há medida que decorre o ataque por carbonatação, o teor de carbonato é mais elevado. Este movimento é realizado de forma mais precoce nas misturas com adições, precisamente com maior profundidade de carbonatação. Mas, mais relevante, é o facto da mistura com incorporação de cal hidratada, *II-b*, resultar em maior quantidade de carbonatos, cuja tendência também é observada na investigação das pastas representativas dos betões (Figura 10.4 inf esq). A análise à água quimicamente combinada mostra que no interior dos provetes, as misturas com adições têm maior quantidade de hidratos, possivelmente devido à participação das reações pozolânicas (Figura 10.14 dir). Não é totalmente claro que a introdução de cal hidratada reduza o teor de hidratos das cinzas volantes, mas dada a tendência das curvas é uma forte possibilidade, suportada também nas conclusões dos estudos das pastas representativas dos betões (Figura 10.4 sup esq).

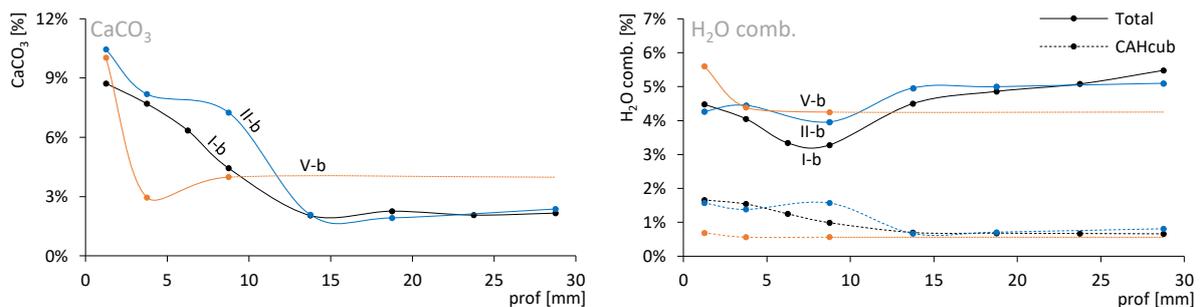


Figura 10.14 - Perfil de CaCO₃ no betão aos 730 dias (esq) e da água quimicamente combinada (dir)

No entanto, nas profundidades não protegidas pelo ataque, zona *carbonatada*, existe uma destruição dos hidratos totais nas misturas com adições, *I-b* e *II-b*. Tal sucede de forma simultânea com um aumento dos hidratos de *CAH* na fase cúbica, sendo de notar que a mistura com cal hidratada, *II-b*, apresenta um ganho mais expressivo dos hidratos de *CAH*, sendo também observado na investigação das pastas

representativas dos betões (Quadro 10.3), o que sugere a hipótese da destruição dos *CSH* ou dos *CASH*, resultar na produção de *CAH*.

Estes dados também permitem construir os perfis de desenvolvimento, em profundidade, da água quimicamente combinada, $H_2O\ comb.$; do hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$; e do carbonato de cálcio, $CaCO_3$ (Figura 10.15). Admite-se que na mistura simples de cimento, *V-b*, os registos das profundidades mais interiores são semelhantes. Insere-se, também, a medição por fenolftaleína, *fenol*, bem como por timolftaleína, *timol*, com indicação da profundidade de carbonatação aos 730 dias de idade, a vermelho e a azul, respetivamente.

Tendo como referencial a direção contrária ao ataque, comprova-se que existe uma determinada profundidade onde os três indicadores mudam de comportamento, pela primeira vez, considerando-se que passam a progredir desfavoravelmente, do ponto de vista do desempenho da durabilidade do betão. Admitindo a interceção da tendência linear do teor de carbonato de cálcio e a função polinomial que descreve a mudança de direção, obtém-se o início da zona *parcialmente carbonatada*, com profundidade indicada a cinza, o que confirma que a timolftaleína está ligeiramente próxima da zona de mudança, assegurando a sua competência: apenas ligeiramente atrasada nas *misturas I-b e III-b*; ou ligeiramente adiantada na *mistura II-b*. Já com a fenolftaleína, é exibido um atraso substancialmente superior.

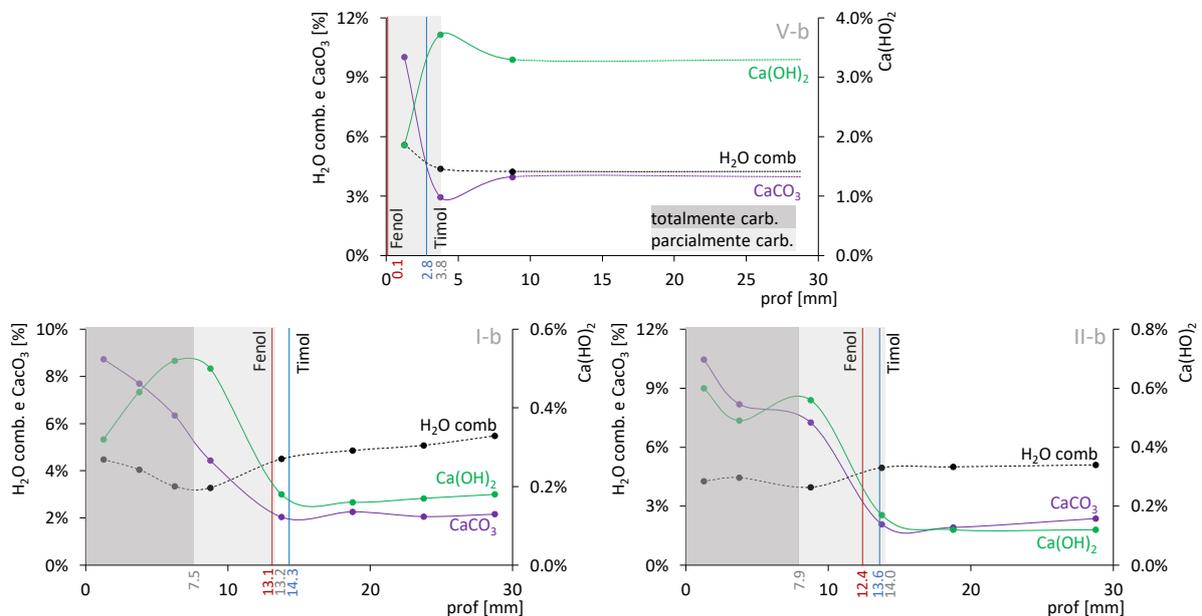


Figura 10.15 - Perfil de carbonatação do betão aos 730 dias, avaliado pela utilização da timolftaleína (*Timol*) e pela fenolftaleína (*Fenol*) (NOTA: escalas diferentes)

Após esta alteração inicial, os parâmetros podem sofrer novas mudanças de direção, nomeadamente o hidróxido de cálcio e a água quimicamente combinada. Por exemplo, nas misturas com adições, *I-b* e *II-b*, a nova alteração de tendência é observada nos 7.5 e 7.9 mm de profundidade, respetivamente. Este novo movimento de mudança parece indicar que já não é possível continuar a progredir desfavoravelmente ou, por outras palavras, pode ser interpretado que a partir desse ponto já não é possível continuar a carbonatar material, o que leva à possibilidade de utilização de um critério para circunscrever a fronteira entre zona *parcialmente carbonatada e totalmente carbonatada*. E assim, utilizando os registos da água quimicamente combinada, com menor possibilidade de erros de leitura, define-se esta fronteira como a profundidade correspondente ao ponto de derivada nula da função que a define.

Por fim, é importante fazer boa nota que apenas o carbonato de cálcio tende a crescer sempre, registando uma única mudança de direção. Por esse motivo, pode eventualmente ser este um excelente método para estimar a zona de início de carbonatação, com a vantagem serem necessárias menos leituras nos provetes.

10.3 Potencial de hidrogénio e espectroscopia de impedância eletroquímica

Contrariamente ao potencial de hidrogénio, pH, a análise dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica, *EIE*, em materiais como o betão, é geralmente muito complexa devido à elevada heterogeneidade do material, com sobreposição de vários fenómenos e de algumas interferências, denominado normalmente por ruído (Montemor, Simões e Ferreira, 2003). Por esse motivo, existem muitos modelos explicativos dos fenómenos, tal como o proposto por Christensen *et al.* (2005), com bom acolhimento na comunidade científica. Este correlaciona o fenómeno da corrosão das armaduras do betão com um circuito equivalente, podendo ser descrito pelo desenvolvimento do diagrama de Nyquist (Figura 10.16), com os seguintes pontos notáveis, muito bem documentados por Ribeiro e Abrantes (2016):

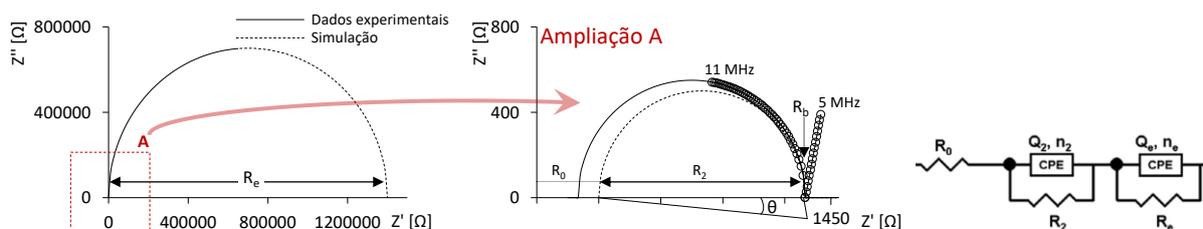


Figura 10.16 - Diagrama de Nyquist (esq e ctr) e circuito equivalente (dir) (2005)

R_e , resistência do elétrodo. No caso de existência de uma armadura, é representada pelo raio do semicírculo na zona de baixas frequências. Geralmente, quanto menor o raio, menor a corrosão;

R_b , Resistência da matriz de cimento. Corresponde à interceção entre o arco referente ao elétrodo e do corpo do cimento;

R_o , resistência *offset*. É uma resistência "de partida", sem muito interesse, podendo ser desprezada admitindo-se $R_b = R_o + R_e$;

θ , ângulo de depressão. Relaciona-se com as imperfeições do provete, é influenciado pela distribuição e tamanho dos poros e quanto mais aproximado do zero melhor o comportamento como um capacitor perfeito no sistema. Por vezes é denominado de fator de depressão, do arco, n , sendo $n = 1 - (2\theta/p)$;

Comprovada a complexidade e as possibilidades do modelo, constata-se que é possível simplificar muito a análise de resultados, uma vez que os provetes dizem respeito a uma solução representativa da matriz do betão, admitindo-se apenas o R_b . Assim, a Figura 10.17 expõe como exemplo, os espectros de impedância para a *mistura I-b*: cada profundidade corresponde a um diagrama e cada ponto representa uma determinada frequência, podendo concluir-se que os resultados se encontram maioritariamente nas baixas frequências. Note-se que estes registos não foram alvo de correção geométrica, uma vez que a dimensão dos provetes era semelhante.

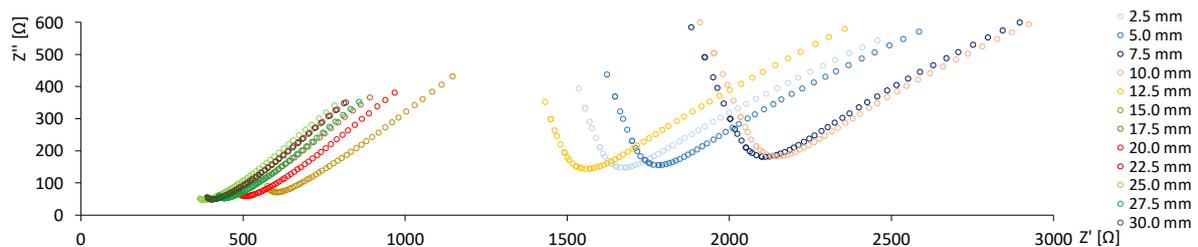


Figura 10.17 - Espectros de impedância da *mistura I-b* para várias profundidades do betão

Deste modo, o ponto R_b é facilmente determinado, pela interceção do respetivo arco com o eixo da impedância real, Z' . Os resultados indicam claramente que existem dois grupos de valores, com impedâncias maiores para profundidade de carbonatação situadas entre 15-30 mm, referentes a betão *normal* (impedâncias compreendidas entre 1500 e 2200 Ω) e um segundo grupo com menores valores de impedância e mais próximos (por volta dos 500 Ω) para profundidades entre 2.5 e 12.5 mm, referentes a betão *carbonatado*. Também constata-se que os espectros de impedância das profundidades

com betão *normal* possuem registos referentes ao arco de eléctrodo, o que já não é observado no caso de betão *carbonatado*.

Realizando o cálculo sistemático de todas as impedâncias referentes aos pontos *Rb*, para todas as misturas e em todas as profundidades, obtêm-se os resultados finais representativos das suas matrizes. Estes estão expostos no Quadro 10.5, incluindo os resultados do pH. A profundidade indicada refere-se à atingida pela extremidade da broca, à qual é subtraída o valor de 2.5/2 mm, correspondente ao intervalo médio entre perfurações e limpezas sucessivas.

Quadro 10.5 - Resumo dos resultados dos ensaios de *E/E* e pH em betão

Desig. A/L	Prof. [mm]	pH [-]	Z'=R _s [$\Omega \times 10^2$]	Desig. A/L	Prof. [mm]	pH [-]	Z'=R _s [$\Omega \times 10^2$]	Desig. A/L	Prof. [mm]	pH [-]	Z'=R _s [$\Omega \times 10^2$]
I b 0.35	1.25	9.05	16.8	III b 0.35	1.25	7.53	15.7	V b 0.35	1.25	12.24	1.3
	3.75	8.94	17.8		3.75	7.83	14.2		3.75	12.30	1.5
	6.25	9.15	21.1		6.25	8.13	17.0		6.25	12.25	1.6
	8.75	9.39	21.4		8.75	8.89	20.2		8.75	12.34	1.5
	11.25	10.20	15.6		11.25	10.31	13.7		11.25	12.28	1.5
	13.75	11.17	6.0		13.75	11.04	5.2		13.75	12.24	1.7
	16.25	11.41	4.4		16.25	11.33	3.5		16.25	12.27	1.7
	18.75	11.36	5.1		18.75	11.40	3.2		18.75	12.23	1.7
	21.25	11.51	4.0		21.25	11.43	3.0		21.25	12.25	1.8
	23.75	11.60	3.8		23.75	11.46	3.1		23.75	12.24	1.9
	26.25	11.51	4.4		26.25	11.43	3.0		26.25	12.28	2.0
28.75	11.60	4.1	28.75	11.43	3.2	28.75	12.30	2.0			
II b 0.35	1.25	6.70	14.3	IV b 0.35	1.25	5.91	16.3	VI d 0.65	1.25	9.37	19.4
	3.75	8.17	19.6		3.75	6.69	8.2		3.75	9.28	13.3
	6.25	9.66	18.8		6.25	10.42	15.6		6.25	9.11	14.2
	8.75	10.70	9.7		8.75	10.98	9.2		8.75	9.53	14.6
	11.25	11.32	4.3		11.25	11.61	3.3		11.25	9.73	10.9
	13.75	11.40	4.2		13.75	11.69	3.1		13.75	10.20	6.1
	16.25	11.43	4.1		16.25	11.52	3.3		16.25	11.33	2.2
	18.75	11.42	4.1		21.25	11.52	4.0		18.75	12.02	2.1
	21.25	11.54	3.7		23.75	11.20	2.8		21.25	12.14	1.7
	23.75	11.30	5.9		26.25	11.72	2.8		23.75	12.13	1.8
	26.25	11.40	4.7		28.75	11.84	2.4		26.25	12.26	1.9
28.75	11.67	3.6				28.75	12.24	1.5			

Com a obtenção destes dados foi possível executar uma análise mais fina. Assim, na Figura 10.18 exibem-se os perfis de pH e de impedância dos provetes em betão, para as *misturas I-b a VI-c*. indicam-se os resultados da medição da profundidade de carbonatação por fenolftaleína, *d_f-Fenol*, bem como por timolftaleína, *d_t-Timol*, com notas a vermelho e a azul, respetivamente.

Atentando ao desenvolvimento destas curvas é possível balizar duas fronteiras: localização da frente de carbonatação; bem como o limite entre a zona *parcialmente carbonatada* e a zona *totalmente carbonatada*. Para a primeira, consideram-se as curvas de pH: interseção da tendência linear na zona interior, sem ataque; e uma curva polinomial representativa da primeira mudança de direção. Para a segunda fronteira, admitem-se as curvas de espectroscopia de impedância: o ponto máximo ou de derivada nula da função que a define, na segunda mudança de direção. As profundidades afetadas a estas duas fronteiras estão anotadas a cinza no eixo das abcissas e os correspondentes limites de pH estão anotados a negro no eixo das ordenadas.

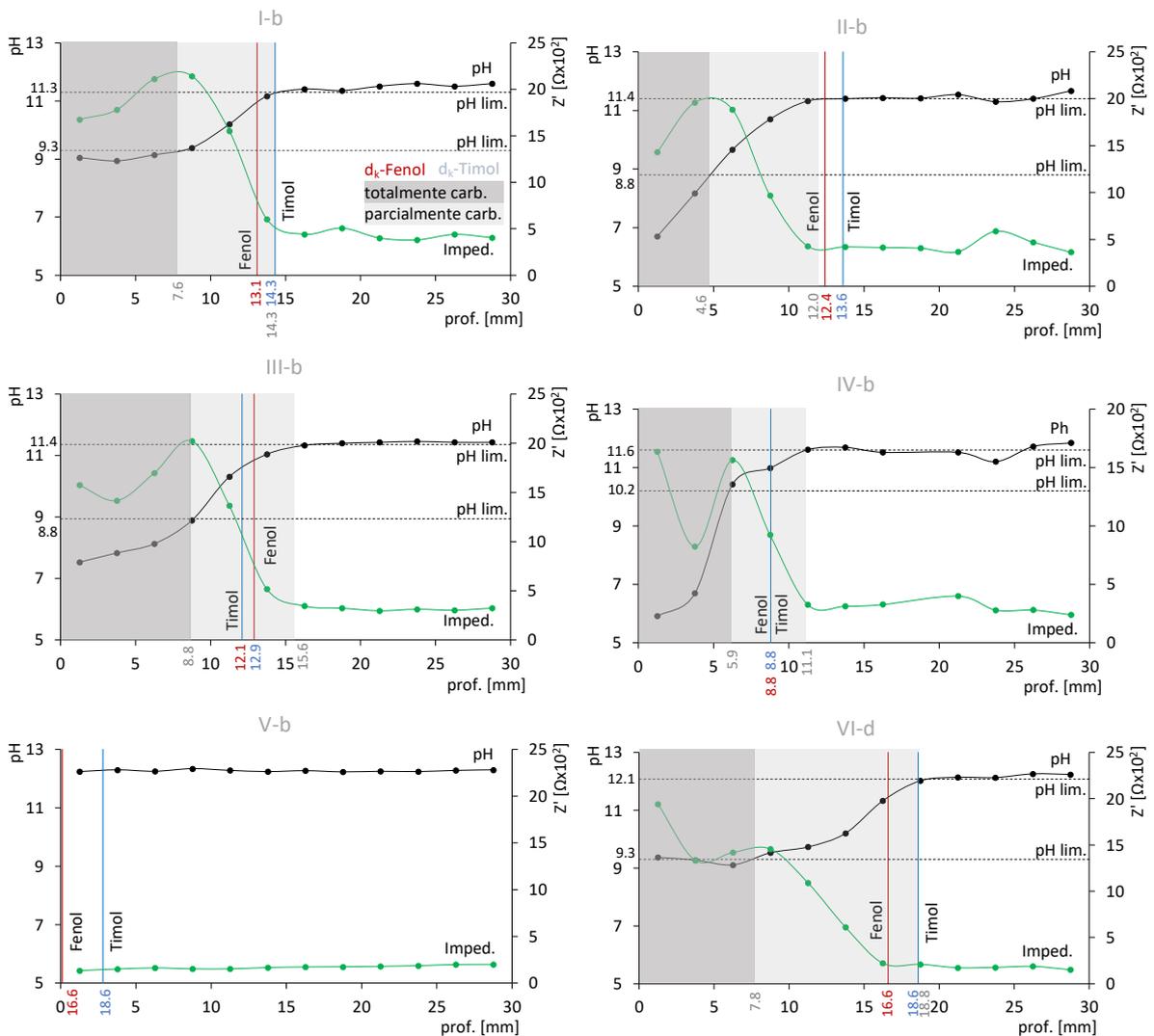


Figura 10.18 - Perfis de pH e E/E no betão aos 730 dias, com indicação das profundidades de carbonatação obtidas por timolfaleína (d_k -Timol) e fenolfaleína (d_k -Fenol)

O critério subjacente ao procedimento de determinação destas fronteiras é exatamente o mesmo que o utilizado nos perfis das análises térmicas simultâneas (Figura 10.15), com a diferença de que neste caso

são utilizados os registos de pH e de impedâncias, em detrimento do teor de carbonato de cálcio e a água quimicamente combinada, respetivamente. O coeficiente de correlação de *Pearson* entre estas variáveis não está exposto, mas sabe-se que é muito bom: entre o carbonato de cálcio e o pH, 0.86 a 0.98; entre a água quimicamente combinada e a impedância, 0.82 a 0.97. Note-se que, para esta avaliação, desconsidera-se a curva da água quimicamente combinada na zona mais exterior dos provetes, porque nesses locais tem um comportamento distinto do pH (Figura 10.15).

Pese embora as boas correlações, constata-se na comparação dos dois ensaios que a *mistura I-b* tem resultados semelhantes e que na *mistura II-b* subsistem algumas diferenças. Para a *mistura V-b*, só é possível avaliar com base no teor de compostos químicos (Figura 10.15), uma vez que a alteração das propriedades da matriz é muito subtil, não sendo suficientemente sensível ao pH ou à espectroscopia de impedância.

Assim, admitindo que o pH é, no limite, a variável mais importante neste momento, observa-se que a timolftaleína é de facto o indicador-base mais preciso. Nas *misturas I-b, II-b, V-b e VI-d*, os dados estão em linha com a alteração do pH, ou ligeiramente mais adiantados. Nas *misturas III-b e IV-b*, com incorporação de 5 e 10% de cal hidratada, estão tenuemente mais atrasados. Fica a questão em aberto, se a introdução de cal hidratada tem influência na precisão, ou se trata apenas de um mero acaso.

Para analisar a região de fronteira entre o betão *normal* e o betão *parcialmente carbonatado*, recorre-se à Figura 10.19 à esquerda, que exhibe a profundidade do início da mudança de direção do pH, ou seja, o ponto de inflexão. Constata-se que, com a exceção da *mistura III-b*, os resultados são congruentes com a profundidade de carbonatação avaliada com os indicadores ácido-base: quanto maior a profundidade de carbonatação, *dk*, mais profundo é o ponto de inflexão, *prof. inflex.* Embora não apresentado, o mesmo sucede para a fronteira entre a zona *totalmente carbonatada* e a zona *parcialmente carbonatada*, o que alimenta a hipótese de que a introdução de cal hidratada diminuiu, de facto, a profundidade de carbonatação.

No entanto, o mais marcante destes resultados é a observação de que, a introdução de cal hidratada não aumenta o pH da matriz. Para auxílio desta componente, expõem-se na Figura 10.19 à direita, simultaneamente a amplitude do pH no interior do betão e nas extremidades, concluindo-se que, de facto, o pH do interior do betão não carbonatado, *normal*, é bem superior nas misturas simples: entre 12.2 e 12.3. Estes registos devem-se, provavelmente, à grande quantidade de clínquer na sua composição, proporcionando durante as reações hidráulicas a produção de hidróxido de cálcio em

proporções abundantes, garantindo esta alcalinidade elevada. Para as restantes misturas, com elevado volume de cinzas volantes, *I-b a IV-b*, o pH do betão *carbonatado* é de apenas 11.4 a 11.6, o que demonstra claramente que existe um processo de neutralização da alcalinidade devido à incorporação de adições pozolânicas, ou seja, durante as reações pozolânicas o hidróxido de cálcio é consumido, levando à queda da alcalinidade da matriz.

Adicionalmente, conclui-se que as misturas com incorporação de cal hidratada, *II-b a IV-b*, registam nas zonas mais expostas dos provetes um pH muito baixo, pior do que a mistura de referência, *I-b*, provavelmente porque a cal hidratada incorporada no início da composição poderá, eventualmente, carbonatar mais facilmente.

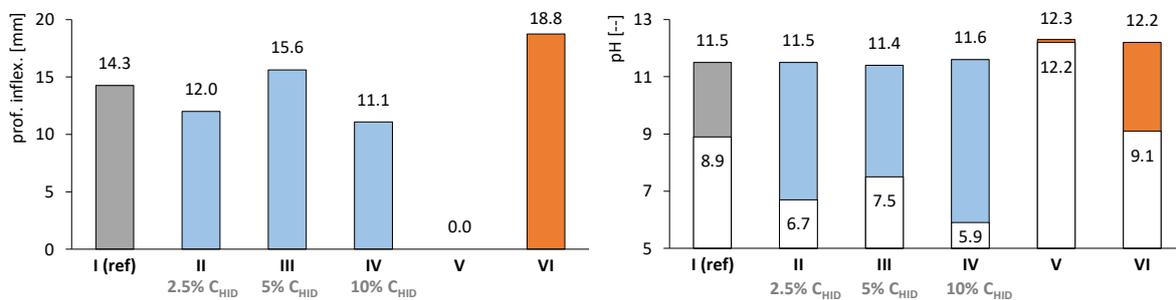


Figura 10.19 - Perfil de pH no betão aos 730 dias: profundidade no ponto de inflexão do pH (esq) e amplitude de pH nos provetes (dir)

Neste contexto, a Figura 10.20 mostra o desempenho da cal hidratada, juntamente com os resultados do desempenho médio da profundidade de carbonatação aos 730 dias de idade, d/k , medida com timolftaleína. Observando a figura, constata-se que profundidade de carbonatação decresce proporcionalmente com a incorporação de cal hidratada. De certa forma, a profundidade do ponto de inflexão tende a ter um comportamento semelhante e, por outro lado, diminuiu o pH nas extremidades expostas dos provetes. Pode-se assim concluir que, a diminuição da profundidade de carbonatação das misturas com cal hidratada poderá não ser governada pelo aumento da reserva alcalina do betão, uma vez que este incremento não é observado.

Assim, outros mecanismos estão a intervir nestas misturas. Eventualmente, uma vez que o pH das extremidades das misturas com cal hidratada é muito reduzido, pode-se colocar a hipótese da rápida carbonatação das superfícies dos provetes, com a consequente densificação da matriz, dificultando o acesso dos agentes agressores, ou seja, traduzindo-se na redução do processo de carbonatação.

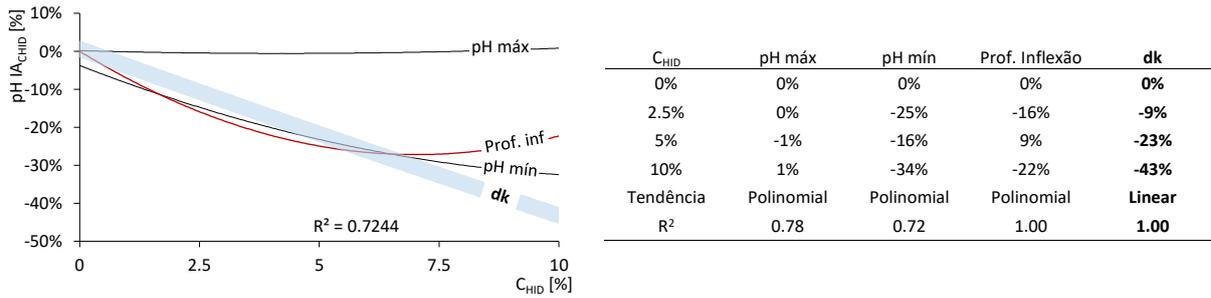


Figura 10.20 - pH do betão aos 730 dias em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

Por fim, resta analisar o desempenho da metodologia de *EIE* face à medição do pH. A Figura 10.21, à esquerda, expõe a correlação das duas técnicas, desconsiderando as profundidades mais extremas, porque nessas faixas a impedância mostra geralmente uma segunda mudança de direção, que poderá ser correspondida à fronteira entre a zona *totalmente carbonatada* e zona *parcialmente carbonatada*. Com estes pressupostos, pode-se concluir pelos coeficientes de determinação, R^2 , que os dados são muito correlacionáveis.

Na mesma figura à direita, expõem-se os registos para betão na zona não atacada, *normal*, e quando se encontra *totalmente carbonatada*. Assim, concluiu-se que para betões sem neutralização do pH devido às adições, *V-b* e *VI-d*, os registos do pH e da espectroscopia de impedância estão próximos dos 12.2 e 1.7 $\Omega \times 10^2$, respetivamente. Com elevado volume de cinzas volantes, *I-b* a *IV-b*, o pH desce para níveis próximos dos 11.5 e a impedância sobe, entre 3.1 a 4.3 $\Omega \times 10^2$. Esta queda 0.8 de pH deve-se à neutralização, podendo colocar em risco as armaduras do betão expostas a um pequeno ataque exterior.

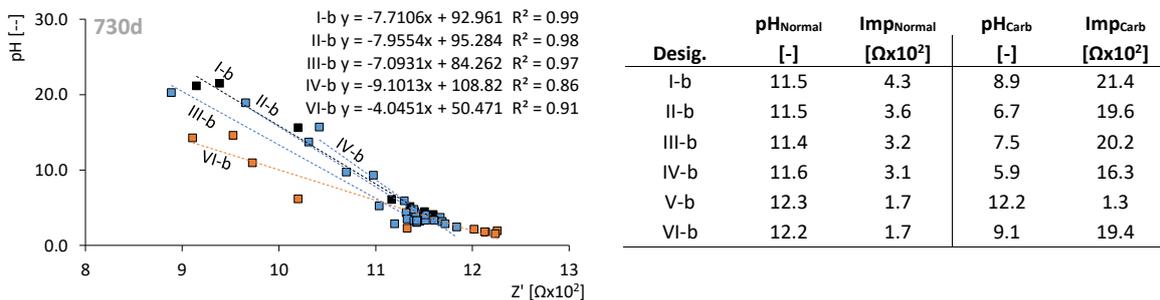


Figura 10.21 - Correlações entre o pH e a *EIE*, do betão aos 730 dias (esq) e registos no betão *normal* e *carbonatado* (dir)

Quando em pleno ataque, na zona *totalmente carbonatada*, os registos de pH decrescem para valores abaixo de 9.1 e a impedância para registos acima de 16.3 $\Omega \times 10^2$, apenas com a exceção da mistura *V-b*,

cujos ataques por carbonatação é muito ligeiros. Pode-se considerar assim que, os valores limites de um betão são e de um betão atacado, encontram-se entre 4.3 e $13.3 \Omega \times 10^2$, respetivamente, podendo variar dependendo da constituição da matriz do betão.

10.4 Difração de raios X

Tal como executado para a análise das cinzas volantes (capítulo 4), utilizaram-se dois pacotes de *software* da *Bruker*: um para análise quantitativa (*EVA*) e outro para o *refinamento de Rietveld (TOPAS)*, tendo associada uma base de dados *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*. Na Figura 10.22 apresenta-se, como exemplo, o difratograma da *mistura V-b*, aos 730 dias, com a identificação dos picos das fases principais, incluindo o espectro observado experimentalmente (a negro), do ajuste às fases identificadas ou *fitting* (a vermelho) e da diferença (a cinza).

A quantificação da fase amorfa foi determinada pela razão entre a área ocupada pelo halo do difratograma, relativamente à área ocupada pelos picos das fases cristalinas. Esta metodologia assume que a densidade da fase amorfa é igual à da fase cristalina, o que poderá originar alguns erros. Não foi utilizada a calibração por um padrão interno, com resultados mais rigorosos, uma vez que os registos de hidróxido de cálcio ou de carbonato de cálcio obtidos por *ATS* (Quadro 10.3) são relativamente reduzidos (< 20%, quando deveriam ser no mínimo $\geq 30\%$).

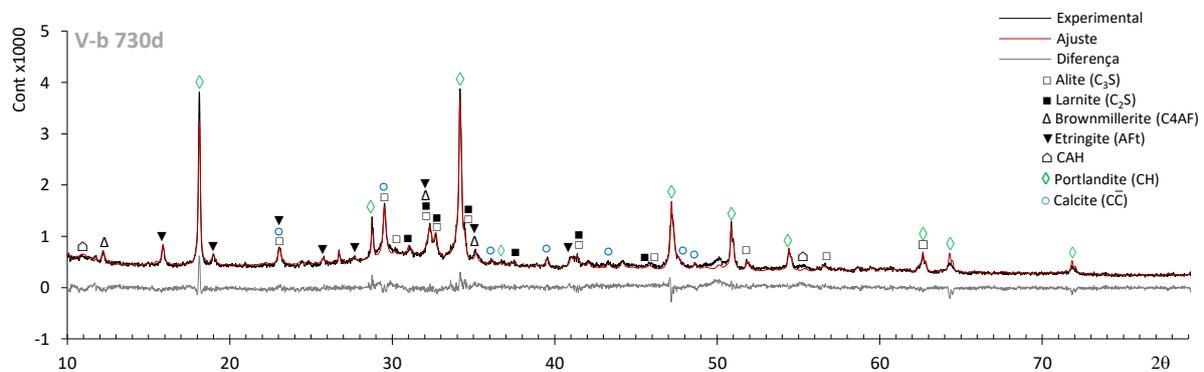


Figura 10.22 - Difratograma da *mistura V-b* em pasta aos 730 dias, com indicação das fases principais, identificadas pela base de dados *JCPDS*

Os resultados da análise quantitativa pelo método de refinamento de Rietveld estão expostos no Quadro 10.6. Este descreve todas as fases identificadas, incluindo a fase amorfa, bem como a quantificação em percentagem de massa das cristalites, para todas as idades ensaiadas: 28, 120 e 730 dias, sendo esta última referente a provetes *normais (730)* e provetes *carbonatados (730 CA)*.

Os resultados mostram que não são encontrados silicatos de cálcio hidratados, *CSH*. Tendo sempre presente que o ensaio por *DRX* não é uma metodologia inequívoca, podem-se evocar quatro motivos para o sucedido: os *CSH* têm tipicamente baixa cristalinidade; os picos resultantes são muito abaulados; o tamanho da cristalite é muito reduzido; e, além disso, estão presentes em quantidades relativamente reduzidas. Por estes mesmos motivos, outros compostos hidratados podem ser invisíveis ao ensaio, tal como os cristais de *CASH*.

Quadro 10.6 - Resultados da análise quantitativa de *Rietveld* do ensaio de *DRX* em pastas

Desig./idade [dias]	I-b				II-b				III-b				IV-b				V-b			
	28	120	730	CA	28	120	730	CA	28	120	730	CA	28	120	730	CA	28	120	730	CA
Fase amorfa	31.8	45.4	28.5	27.6	50.4	35.4	38.1	32.3	43.7	43.7	37.9	30.0	27.1	135.0	33.3	26.0	15.4	16.7	21.0	13.9
C ₃ S	5.6	5.5	4.4		4.9	3.2	3.8		4.9	4.9	3.0		5.6	1.4	2.3		18.2	14.6	10.1	12.6
C ₂ S	10.7	7.9	7.9		9.4	6.3	6.8		11.9	11.9	6.8		7.4	5.3	6.9		17.2	16.5	11.4	11.0
C ₃ A cubico								2.6				1.9				1.8	1.1	0.7	1.1	
C ₄ AF	4.9	4.4	5.1	3.9	3.2	3.2	3.1	1.9	5.2	5.2	3.7	2.1	4.7	2.4	3.5	2.5	8.6	9.6	9.0	9.6
Quartzo	13.7	15.3	14.5	8.0	9.6	13.4	12.8	8.0	11.7	11.7	12.9	8.7	11.8	13.2	12.8	7.5	0.8	0.7	1.1	2.1
Mulite				16.9				13.7	17.8	17.8	22.1					12.3				
Moscovite	19.6	19.9	22.2		19.0	20.1	23.4					13.3	17.1	116.1	18.7					0.0
Periclase																	0.3	0.2		
Dolomite																	2.1	2.7	3.2	3.4
Etringite	18.9	23.2	20.1		17.8	21.9	25.4		16.9	16.9	23.5		15.5	25.6	22.3		9.2	11.9	16.6	16.7
Gesso				3.2	7.3	6.0	6.3	0.8	4.5	4.5	6.1	0.0	3.9	5.8	4.1	0.0				
Ye'elimita												0.3								
CAH (Al ₂ CCa ₇ H ₂₂ O ₂₀)	1.3	2.9	5.9														0.4			
CAH (AlC ₁₂ Ca ₂ H ₁₀ O ₁₂)	3.4	5.0	4.9		2.5	3.4	3.3		1.2	1.2	2.2		1.3	2.5	3.0		1.1	4.0	4.7	5.7
Portlandite	12.6	9.7	9.1		13.6	13.1	9.6		18.4	18.4	13.2		19.7	17.8	17.4		26.1	26.9	31.1	27.6
Calcite	9.4	6.1	5.9	20.7	12.6	9.4	5.5	18.3	7.5	7.5	6.5	25.2	13.0	9.9	8.9	31.4	15.4	12.1	11.1	11.3
Aragonite				12.6				13.6				9.2				5.6				
Vaterite				34.6				41.2				39.4				38.9				
Carb. cálcio total	9.4	6.1	5.9	68.0	12.6	9.4	5.5	73.1	7.5	7.5	6.5	73.8	13.0	9.9	8.9	75.9	15.4	12.1	11.1	11.3

CA - carbonatação acelerada

Na Figura 10.23 apresenta-se para as *misturas I-b a V-b*, a evolução no tempo do teor em massa da fase amorfa (*Fase Amorfa*), da etringite e dos componentes principais do cimento anidro, nomeadamente: o silicato tricálcico, *alite* (*C₃S*), o silicato bicálcico, *belite* (*C₂S*), o aluminato tricálcico, *celite* (*C₃A*) e o aluminoferrato tetracálcico, *ferrite* (*C₄AF*).

De uma forma geral, pode-se concluir que tanto a fase amorfa como os componentes principais do cimento tendem a diminuir com a idade. Apenas duas exceções respeitantes à fase amorfa das *misturas IV-b e V-b*, podendo dever-se perfeitamente ao erro do próprio ensaio. Assim, admite-se que estes registos são os esperados, uma vez que com o decorrer das reações hidráulicas e pozolânicas é gerado um

acréscimo de compostos cristalinos e, conseqüentemente, uma menor disponibilidade do cimento anidro.

Mas, o mais relevante é o facto de nas misturas pozolânicas, *I-b a IV-b*, após carbonatação acelerada observa-se uma redução da fase amorfa, bem como de quase todos os componentes principais do cimento, ou ainda da etringite. Tal pode significar que o processo de carbonatação reduz a disponibilidade de reagentes do cimento anidro, comprometendo o prolongamento das reações. Ou, que a cal hidratada promove a hidratação do cimento.

Note-se, no entanto, a exceção da *mistura V-b*, provavelmente porque é constituída por uma grande quantidade de clínquer e, por esse mesmo motivo, apresenta uma reduzida profundidade de carbonatação (Figura 9.4).

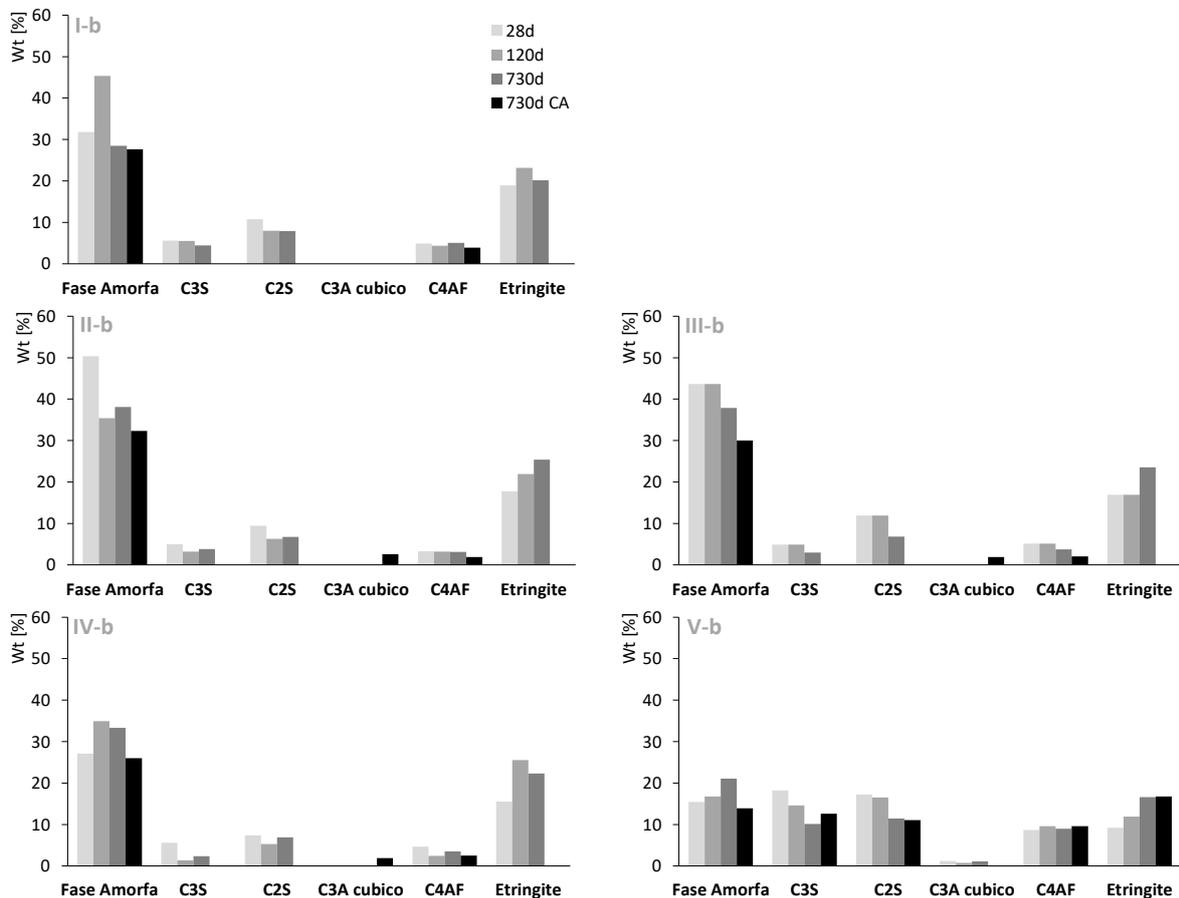


Figura 10.23 - Evolução da fase amorfa das pastas, dos componentes principais do cimento anidro e da *etringite*, para o conjunto das pastas estudadas até aos 730 dias

Uma análise mais fina à fase amorfa está exposta na Figura 10.24: no lado esquerdo em valores absolutos aos 730 dias em provetes *normais* e *carbonatados*; no lado direito o índice de atividade (*IA*) face aos provetes *normais*.

Em valores absolutos, concluiu-se que a introdução de cal hidratada aumenta a fase amorfa, o mesmo que dizer que inibe a produção de compostos hidratados cristalinos. Estes resultados vêm corroborar as conclusões do ensaio de *ATS*, uma vez que este sugere fortemente que a introdução de cal hidratada é responsável pela redução da água quimicamente combinada (Figura 10.6).

Por outro lado, o índice de atividade dos provetes *carbonatados* face a provetes *normais* mostra que quanto maior é a introdução de cal hidratada (*misturas II-b a IV-b*), tanto maior é redução da fase amorfa. Este resultado poderia significar que a cal hidratada protege os produtos hidratados. Mas, pelo estudo conjunto dos vários resultados (Quadro 10.6), incluindo as análises apresentadas mais adiante, provavelmente estes registos devem-se à grande quantidade de carbonato de cálcio produzido no processo de carbonatação.

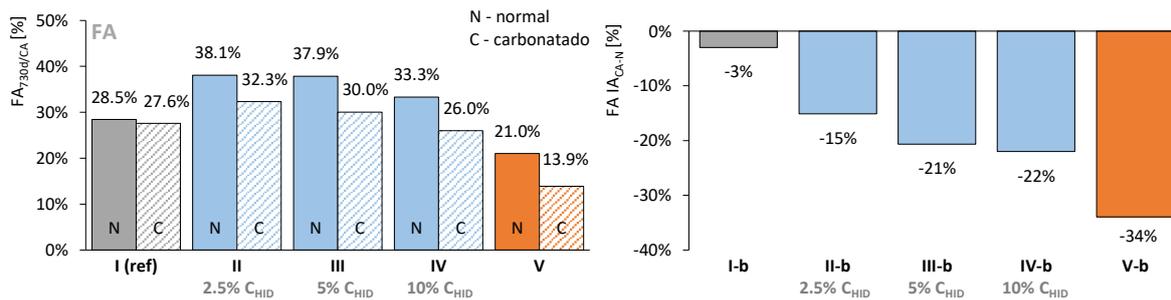


Figura 10.24 - Fase amorfa das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes *normais* e *carbonatados* (esq) e índice de atividade (*IA*) dos provetes *carbonatados* vs. *normais* (dir)

A análise relativa aos aluminatos de cálcio hidratados, *CAH*, aos 730 dias de idade, está exposta na Figura 10.25: à esquerda em provetes *normais* e *carbonatados*; à direita, o índice de atividade (*IA*) face a provetes *normais*. Confirma-se que a introdução de cal hidratada não protege estes hidratos, tal como já sugerido no ensaio de *ATS* (Figura 10.6 e Quadro 10.3). Além disso, nas misturas pozolânicas, *I-b a IV-b*, o processo de carbonatação acelerada destrói a totalidade destes hidratos.

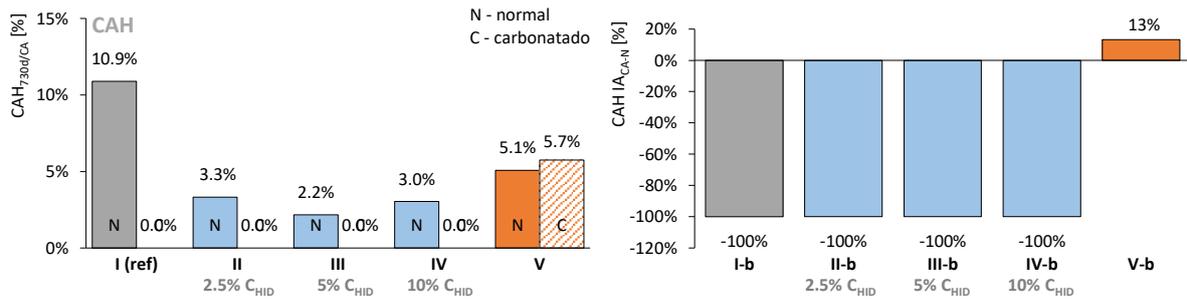


Figura 10.25 - CAH das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes *normais* e *carbonatados* (esq) e índice de atividade (IA) dos provetes *carbonatados* vs. *normais* (dir)

Na Figura 10.26 expõe-se, para as *misturas I-b a V-b*, a evolução no tempo do teor em massa da *portlandite* (CH), do carbonato de cálcio total, (\overline{CC}) e das suas três formas de cristalização (*calcite*, *aragonite* e *vaterite*).

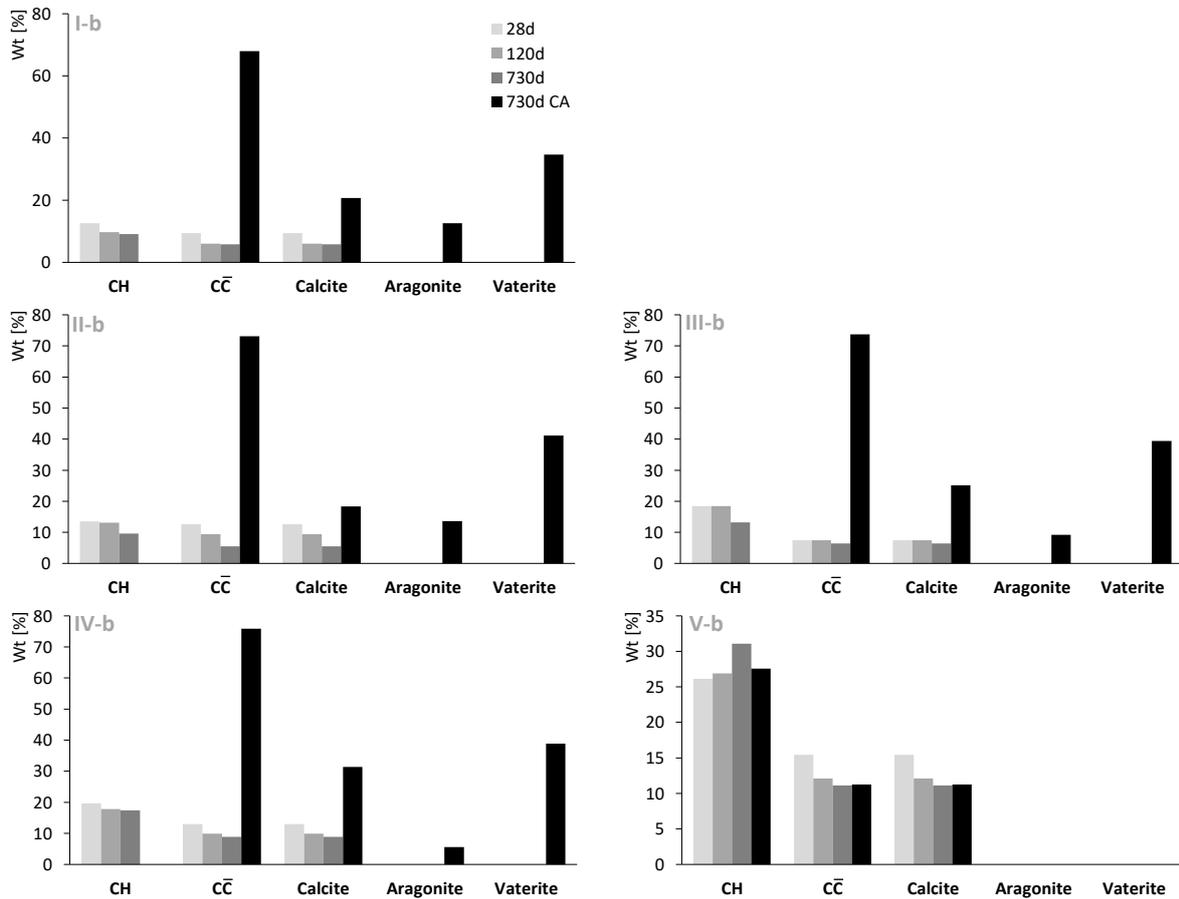


Figura 10.26 - Evolução até aos 730 dias do hidróxido de cálcio (CH), do carbonato de cálcio total (\overline{CC}) e das suas três formas de cristalização (*calcite*, *aragonite* e *vaterite*), das pastas

Pode-se assim concluir que nas misturas pozolânicas, *I-b a IV-b*, o teor do hidróxido de cálcio diminuiu com o tempo, mas por outro lado, aumenta na mistura simples de cimento, *V-b*. Estes registos são os esperados, uma vez que na mistura simples de cimento o hidróxido de cálcio é produzido em simultâneo com a ocorrência das reações hidráulicas, enquanto nas misturas pozolânicas o hidróxido de cálcio é consumido.

Além disso observa-se, também, que o teor de carbonato de cálcio diminuiu com o tempo, o que corrobora os resultados do ensaio de *ATS*, com as mesmas conclusões: a diminuição do carbonato de cálcio pode dever-se à perda de representatividade do carbonato na amostra ou à sua lixiviação preferencial.

Um outro resultado importante é constatação que após a carbonatação acelerada surgem as formas menos estáveis de carbonato de cálcio, não identificadas desde os 28 até aos 730 dias: a *aragonite* e a *vaterite*. Provavelmente as condições de carbonatação são propícias à sua formação, como por exemplo: a pressão, a temperatura, a própria cinética de cristalização dessas fases, a disponibilidade de espaço disponível para a cristalização, entre outras.

De modo a efetuar a análise do hidróxido de cálcio e do carbonato de cálcio total, aos 730 dias, a Figura 10.27 expõe os registos absolutos referentes a provetes *normais* e *carbonatados* (à esquerda), bem como o índice de atividade (*IA*) face a provetes *normais* (à direita). Note-se que o hidróxido de cálcio é representado pela *portlandite* e o carbonato de cálcio total é referente à soma da *calcite*, *aragonite* e *vaterite*.

Imediatamente concluiu-se que os registos do hidróxido de cálcio são superiores aos obtidos por *ATS*. Provavelmente poderá dever-se à metodologia usada para quantificação da fase amorfa, sem padrão interno. Mesmo assim, admite-se que a avaliação relativa entre registos é válida, concluindo-se que quanto maior é a introdução de cal hidratada na composição inicial, tanto maior é o teor de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio, tanto em provetes *normais* como *carbonatados*.

Por outro lado, confirma-se que nas misturas pozolânicas, *I-b a IV-b*, após carbonatação acelerada o hidróxido de cálcio é totalmente eliminado, provavelmente convertido em carbonato de cálcio. Além disso, observa-se que a quantidade de carbonato de cálcio gerada é desproporcionalmente elevada, o que pode ser um indício que uma parcela deste carbonato tem, também, origem na decomposição dos outros compostos hidratados, tais como: *Af_t*, *CAH*, *CSH* ou *CASH*.

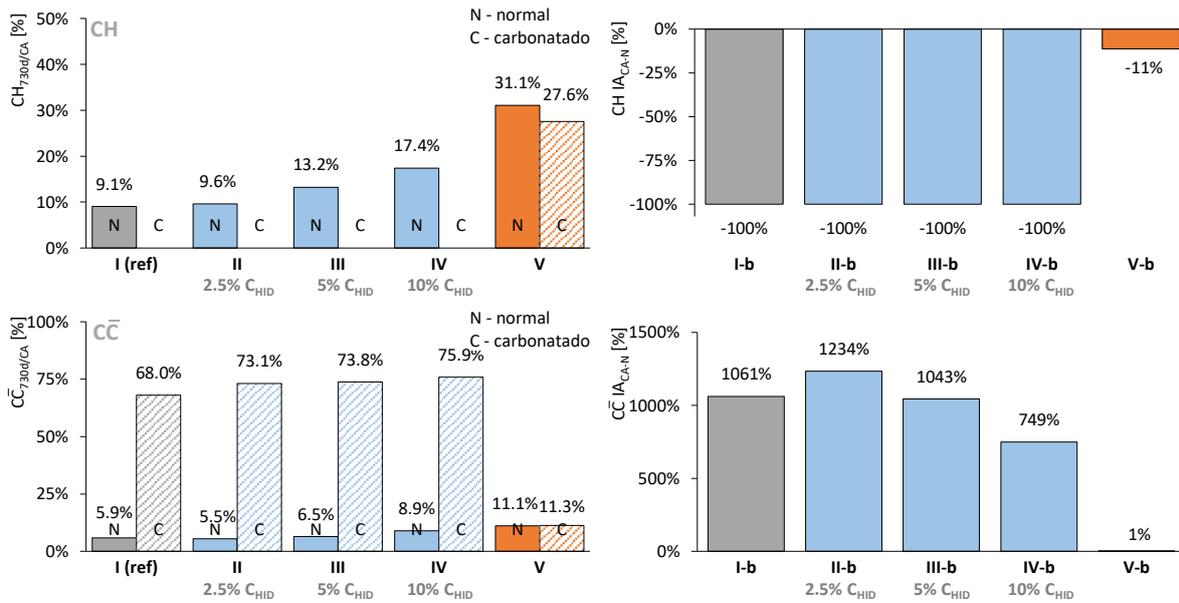


Figura 10.27 - *Portlandite* e fases de carbonato de cálcio das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes *normais* e *carbonatados* (esq) e índice de atividade (*IA*) dos provetes *carbonatados* vs. *normais* (dir)

Um outro nível de estudo da análise por *DRX* incide nas dimensões das cristalites de *portlandite* aos 730 dias, estando resumido na Figura 10.28: à esquerda em provetes *normais* e *carbonatados*; à direita, o índice de atividade (*IA*) face a provetes *normais*. Pode-se concluir, pela observação da figura, que o teor de incorporação de cal hidratada na composição inicial tem influência na dimensão das cristalites, sendo tanto mais reduzidas quanto maior o teor de cal hidratada. Além disso, constata-se que a incorporação de apenas 2.5% de cal hidratada resulta na diminuição das dimensões da cristalites para cerca de metade, face à referência (*mistura I-b*).

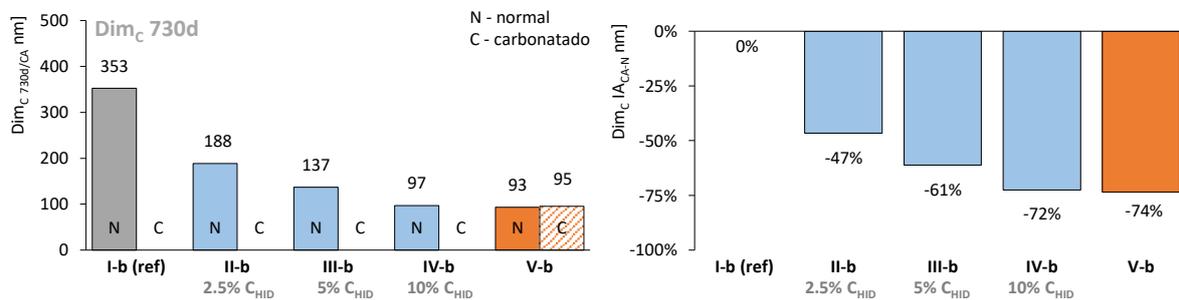


Figura 10.28 - Dimensões das cristalites da *portlandite* das pastas aos 730 dias em valores absolutos, em provetes *normais* e *carbonatados* (esq) e índice de atividade (*IA*) dos provetes *carbonatados* vs. *normais* (dir)

Cristalites mais reduzidas podem significar que a *portlandite* fornecida pela cal hidratada é mais reativa. Mas, por outro lado, também sugere – e este é o ponto – que a sua incorporação poderá ser precursora do refinamento do tamanho do grão, sendo eventualmente responsável pela densificação da matriz.

Ainda neste contexto, observa-se que as dimensões das cristalites da *portlandite* são muito superiores às de *calcite*, *aragonite* ou *vaterite* (Quadro 10.7). Por outras palavras, a transformação do hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio pode gerar tendencialmente matrizes mais compactas. Além disso, as fases menos estáveis de carbonato de cálcio, aragonite e vaterite, têm cristais de dimensões menores do que a forma mais estável, a *calcite*. Uma vez que as fases menos estáveis surgem após carbonatação acelerada (Quadro 10.6), tal pode indiciar que, após um processo intenso de carbonatação, a matriz cimentícia ficará mais compacta pelo facto de poderem surgir fases de carbonato de cálcio com dimensões de cristalites mais reduzidas.

Quadro 10.7 - Dimensões das cristalites da *portlandite*, *calcite*, *aragonite* e *vaterite*

Designação	Mínima [nm]	Máxima [nm]	Média [nm]
Portlandite	93.4	352.6	171.0
Calcite	50.0	50.0	50.0
Aragonite	0.6	0.7	0.7
Vaterite	36.2	37.6	37.4

Assim, reforça-se que as diferentes dimensões das cristalites, da *portlandite* e das fases cristalinas do carbonato de cálcio, juntamente com a grande produção de carbonato de cálcio, podem eventualmente fundamentar por que razão nas misturas com incorporação de cal hidratada se observa uma menor profundidade de carbonatação, assim como uma maior resistência à compressão e uma maior variação da massa (Figura 8.37).

Por fim, expõem-se uma análise de sensibilidade da incorporação da cal hidratada para o hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio e da dimensão das cristalites do hidróxido de cálcio (Figura 10.29). Pode-se concluir que a introdução de cal hidratada origina simultaneamente o incremento expressivo de hidróxido de cálcio e do carbonato de cálcio, mas também a redução das dimensões das cristalites de hidróxido de cálcio, de forma proporcional.

Note-se que a quantidade de carbonato formado é sempre superior ao do hidróxido formado, o que sugere que a origem do carbonato não é exclusiva do hidróxido de cálcio. Por exemplo, a incorporação de apenas 2.5% de cal hidratada é responsável pelo aumento de 16 e de 84% de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio, respetivamente.

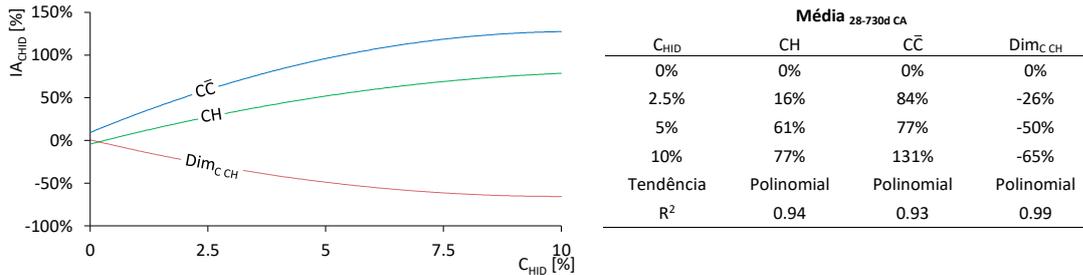


Figura 10.29 - Índice de atividade (IA) do hidróxido de cálcio (CH), do carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) e das dimensões das cristalites de CH em função da cal hidratada (C_{HID}): tendências (esq) e dados estatísticos (dir)

10.5 Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (MEV) foi utilizada juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva (EED). Esta última está integrada no equipamento de MEV , auxiliando a identificação dos compostos visíveis e permite, também, executar uma análise química generalizada a cada amostra. Os estudos foram realizados ao longo do tempo das pastas representativas dos betões: 7, 28 730 dias, em provetes *normais* e *carbonatados* e, tal como nas ATS , também foram analisadas as pastas pozolânicas.

Na Figura 10.30 expõe-se uma parcela das análises de MEV aos 7 e 28 dias: na linha superior, as pastas pozolânicas aos 7 dias; na linha central, as pastas com cal hidratada, *II-b a IV-b*, representativas dos betões aos 7 dias; na linha inferior, as mesmas pastas representativas aos 28 dias.

As micrografias referentes às pastas pozolânicas são devidas à observação das pastas $P1$ e $P2$, com cinzas volantes e com incorporação de 1.25 e 2.5% de cal hidratada, respetivamente (Quadro 10.1). Os resultados são idênticos para os dois casos, identificando-se uma grande quantidade de cinzas volantes por reagir (1), quando observadas numa ampliação abrangente ($\times 500$). Com uma maior ampliação ($\times 2.5$ e $10.0k$) já é possível identificar cristais de produtos hidratados, possivelmente aluminatos de cálcio hidratados, CAH , na forma de placas tendencialmente hexagonais ou indefinidas, com cerca de 0.5 a 2.0 μm (2)(3). Também, pequenas estruturas com menos de 0.5 μm , provavelmente silicatos de cálcio hidratado, CSH (3). Estas identificações são coerentes com as ATS (Figura 10.1) e com a consistência mole destas pastas, aos 7 dias. No entanto, não são visualizados cristais de hidróxido de cálcio, CH , ou de *etringite*, Aft , pese embora estes estejam identificados nas ATS , possivelmente porque estes possuem dimensões e concentrações muito reduzidas, além de que o teor de CH remanescente seja residual (Quadro 10.2).

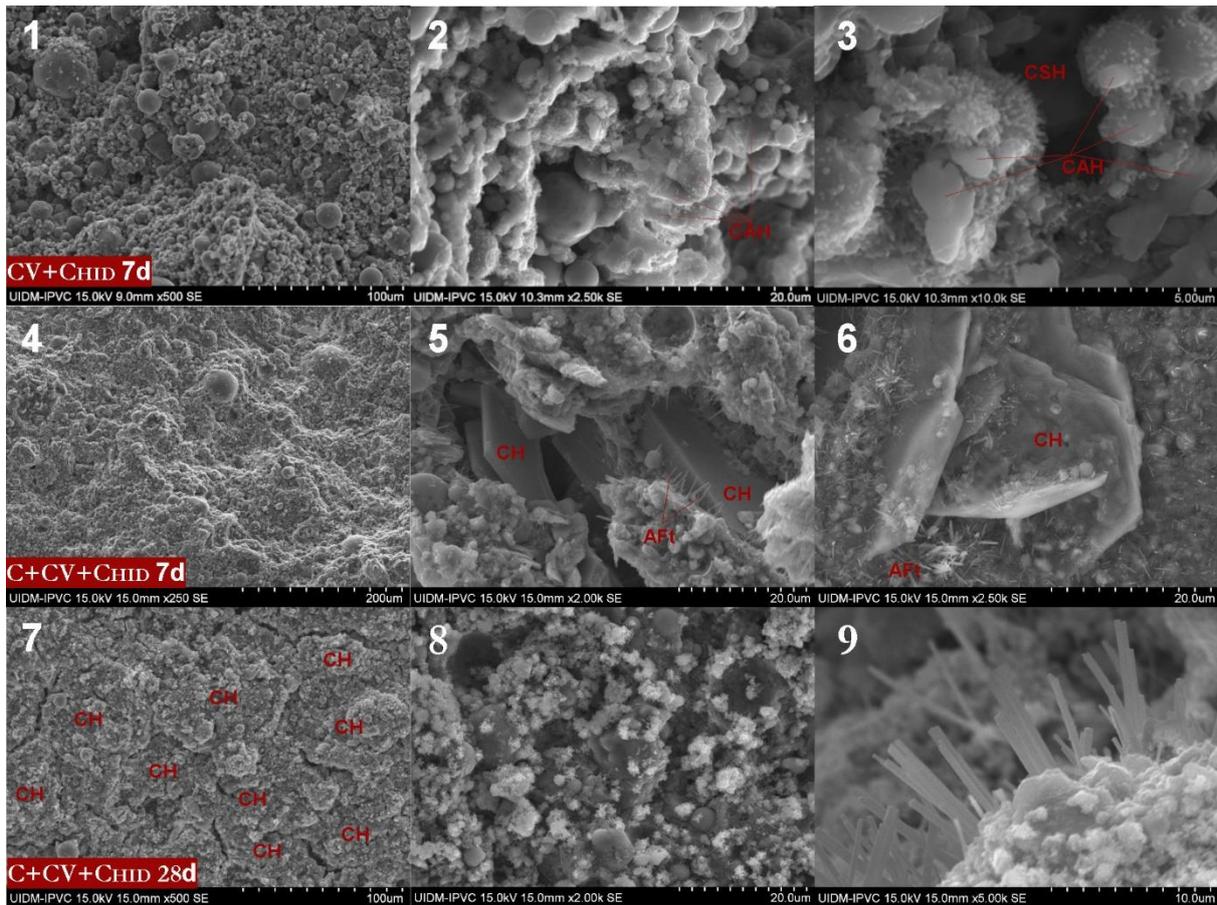


Figura 10.30 - Micrografias do *MEV* das pastas pozolânicas aos 7 dias (1)(2)(3), *pastas II-b a IV-b* aos 7 dias (4)(5)(6) e aos 28 dias (7)(8)(9)

As micrografias das pastas representativas dos betões, aos 7 dias, são relativas às pastas *II-b a IV-b*, com cimento, cinzas volantes e 2.5, 5 e 10% de cal hidratada, respetivamente. Uma visão geral (4) mostra claramente um maior grau de hidratação face às misturas pozolânicas, mesmo com uma ampliação mais baixa (x250), o que é representativo de uma vantagem evidente do uso do cimento, cuja hidratação é muito rápida face às reações pozolânicas. Note-se que o mesmo grau de hidratação é observado na *mistura I-b*, sem cal hidratada (não apresentado). A grande diferença entre as *misturas I-b a IV-b*, é a maior facilidade em encontrar cristais de *CH*, quanto maior a incorporação de cal hidratada. Por esse motivo, além da presença de hidratos *CSH*, *CAH* ou silicoaluminatos de cálcio, *CASH*, identificados por mapas de elementos químicos (não apresentados), o mais evidente é a presença de cristais hexagonais de *CH* com 30 μm , juntamente com possíveis cristais aciculares de *AFt* com 3 a 4 μm (5)(6). Assume-se, no entanto, que estes cristais de *AFt* podem ser erradamente confundidos com fases aciculares de *CSH*.

No caso das pastas representativas dos betões, aos 28 dias, é bem claro que o grau de reação é muito mais elevado, com a densificação dos produtos de reação (7)(8). Ainda é possível observar uma grande

quantidade de *CH* nas misturas com cal hidratada, mas com dimensões muito superiores às detetadas aos 7 dias, 80 μm . Além disso, na sua maioria, esses cristais estão completamente cobertos de produtos de reação (7), podendo dificultar a boa reação com as cinzas volantes. Provavelmente, estes hidróxidos de cálcio só ficam disponíveis após a destruição dos produtos de reação, após carbonatação. Também é ainda possível encontrar *Aft* com dimensões superiores aos 7 dias, entre 6 a 8.8 μm (9).

Não são apresentadas micrografias da *mistura V-b*, com apenas cimento, uma vez que a sua matriz é muito densa, sendo muito difícil a observação dos vários cristais. O mesmo sucede para as restantes pastas a partir dos 120 dias de idade.

Para cada mistura, executou-se uma análise de *EED* sobre uma zona representativa, com baixa ampliação: x100 ou x250, dependendo da qualidade da área observada. Assim, obteve-se o espectro da análise química para os 7, 28 e 730 dias de idade em provetes *normais* e 730 dias para provetes *carbonatados*. Uma vez que a análise química devolve o teor percentual sobre o universo dos elementos químicos em estudo, foram incorporados alguns elementos minoritários de forma a reduzir o erro. Na Figura 10.31 no canto superior esquerdo, mostra-se, como exemplo, o espectro da *mistura I-b*, com os seguintes elementos: carbono (*C*), cálcio (*Ca*), oxigénio (*O*), silício (*Si*), alumínio (*Al*), ferro (*Fe*), enxofre (*S*), sódio (*Na*), magnésio (*Mg*) e potássio (*K*). O teor relativo dos elementos químicos mais relevantes está vertido na mesma figura, desde a *mistura I-b* à *V-b*.

Antes de avançar, é importante referir que as amostras aos 7 e 28 dias foram pulverizadas com carbono, para melhorar a qualidade das micrografias. Por esse motivo, admite-se que o teor de carbono se situa nos 3.1%, de acordo os resultados do ensaio de *ATS* descrito no capítulo 4 (Figura 4.16), ajustando-se os restantes elementos de forma a manter o total em 100%.

Por observação da Figura 10.31 pode-se constatar que o teor de carbono é especialmente elevado nos provetes carbonatados, o que já seria de esperar, uma vez que o carbono é capturado durante o ensaio de carbonatação acelerada. Mas, note-se que este acréscimo do carbono não é acompanhado pelo teor de oxigénio. De facto, a presença de oxigénio nestas análises representa o teor das moléculas ligadas com o oxigénio, como por exemplo os hidratos de *CSH*, *CAH*, *CASH*, *Aft*, entre outros e, de acordo com a equação simplificada da carbonatação (eq. 10.11) é necessário capturar, no ambiente, um carbono e um oxigénio para a formação do carbonato de cálcio. Assim, se o teor de oxigénio baixa após carbonatação, tal é mais uma evidência que sugere a destruição de alguns destes compostos durante o processo de carbonatação.

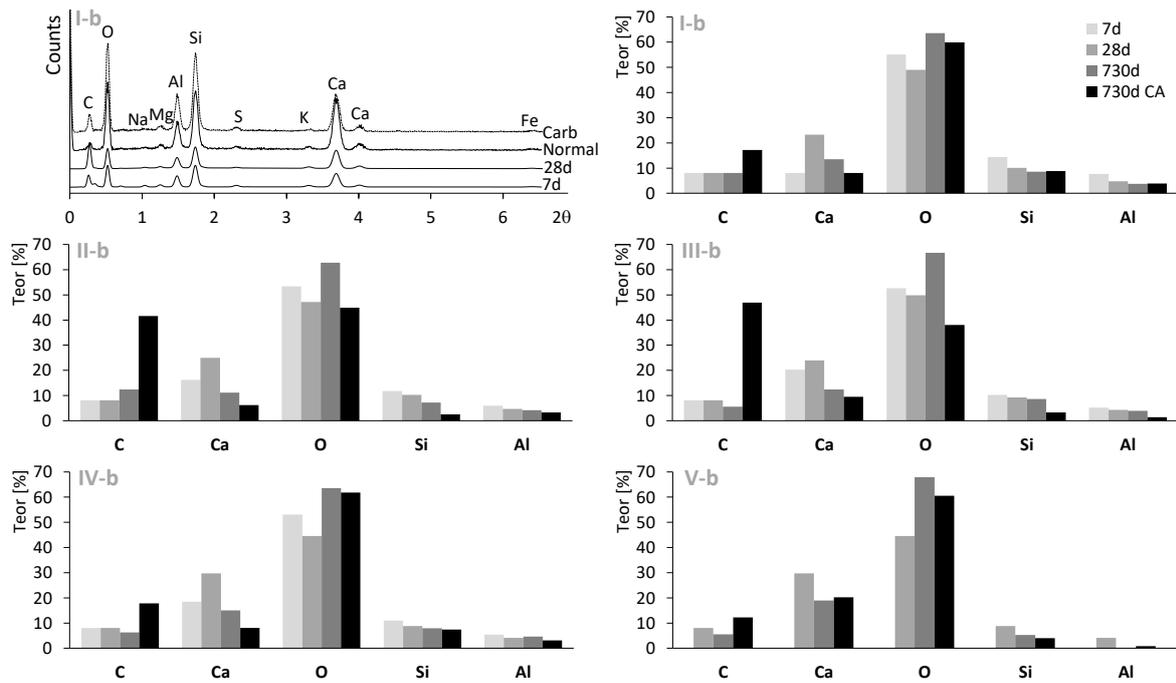


Figura 10.31 - Exemplo de um espectro de *EED* (sup esq) e teor relativo de elementos químicos obtidos por *EED*, das *misturas I-b à V-b*, aos 7, 28 e 730 dias (restantes)

Admitindo que o teor de sílica é constante, não saindo do sistema por lixiviação, é possível normalizar os restantes elementos químicos de forma proporcional. Na Figura 10.32 à esquerda, expõe-se o resultado dessa normalização aos 730 dias de idade, sob a forma de rácio entre o teor de cálcio e do oxigénio (C/O). Confirma-se o aumento do rácio C/O após a carbonatação acelerada, especialmente nas misturas com 2.5 e 5% de cal hidratada, *II-b* e *III-b*.

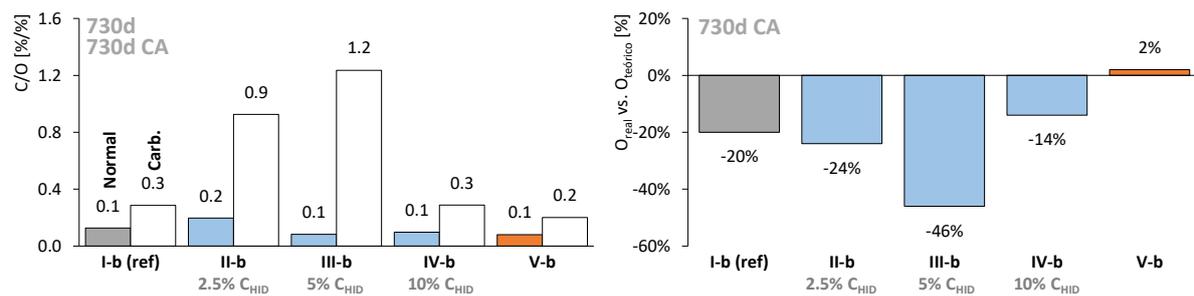


Figura 10.32 - Rácio C/O aos 730 dias, obtido por *EED* (esq) e teor de oxigénio real vs. teórico (dir)

Uma vez que este rácio é mais expressivo nas amostras que têm mais oxigénio em provetes *normais*, podendo distorcer os resultados, é importante também comparar a diferença entre o teor de oxigénio teórico (caso não haja destruição de hidratos) e o teor de oxigénio real (obtido neste ensaio). Assim, os resultados destas análises estão na mesma figura, à direita, concluindo-se que existe destruição de

produtos hidratados (*além do CH*), exceto na mistura simples de cimento, *V-b*: menos 20% de oxigénio ligado aos hidratos na mistura de referência, *I-b*; e menos 24, 46 e 14% nas misturas com cal hidratada, *II-b* a *IV-b*. Uma vez mais, estes resultados indiciam que a introdução de cal hidratada desprotege os hidratos.

10.6 Conclusões

10.6.1 Indicador ácido-base

Os ensaios de análises térmicas simultâneas (*ATS*), de potencial de hidrogénio (pH) ou de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*), sugerem que a profundidade de carbonatação observada com timolftaleína é mais precisa do que a observada com fenolftaleína: a primeira resulta em registos da profundidade relativamente próximos da frente de carbonatação; enquanto a segunda origina registos atrasados, ou seja, profundidades menores do que na realidade.

10.6.2 Potencial de hidrogénio e espectroscopia de impedância eletroquímica

Os procedimentos de extração e manipulação de amostras do betão, para posteriores ensaios químicos revelam-se eficazes, sendo validados nos ensaios de avaliação do pH e de *EIE*.

Estes ensaios mostram-se capazes de identificar coerentemente o perfil de carbonatação no betão, uma vez que são representativos do teor de carbonato de cálcio e da água quimicamente combinada. Além disso, os resultados obtidos por estas duas metodologias são bastante semelhantes e muito correlacionáveis entre si, logo são duas alternativas possíveis de avaliação da carbonatação.

10.6.3 Análises térmicas simultâneas

O ensaio de análises térmicas simultâneas (*ATS*) quer em pastas representativas do betão, quer em amostras obtidas diretamente do betão, identifica praticamente os mesmos compostos, com resultados tendencialmente semelhantes, por vezes mais expressivos no caso das amostras em betão. É possível identificar claramente vários eventos prováveis, referentes à presença de determinados compostos, tais como: carvão ou matéria orgânica, a *etringite*; o total da água quimicamente combinada com os *CSH*, *CAH* e *CASH*; a água quimicamente combinada com os CAH_{cub} , o hidróxido de cálcio e o carbonato de cálcio, tendo estes dois últimos uma identificação mais fácil.

A exceção mais importante refere-se à identificação da *etringite* após carbonatação, uma vez que não é aparentemente atacada nas pastas e é atacada no betão. Admitindo que não se observa a existência de

etringite tardia, uma possível explicação poderá dever-se ao comportamento da zona de interface pasta-agregado, inexistente nas pastas e com importante expressão no caso do betão.

Além disso, o ensaio possibilita a identificação do perfil de carbonatação do betão ou das pastas representativas do betão, principalmente com recurso ao teor de hidróxido de cálcio, de água quimicamente combinada ou do teor carbonato de cálcio, descritos por ordem crescente de fiabilidade.

10.6.4 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios X (*DRX*), em pastas representativas do betão, identifica a evolução do teor da fase amorfa e das fases cristalinas, tais como a *portlandite* ou as três fases representativas do carbonato de cálcio: *calcite*, *aragonite* e *vaterite*. Os registos obtidos demonstram uma boa coerência de resultados, entre si, ou mesmo quando comparados com os restantes ensaios de caracterização química, com as mesmas conclusões. Além disso, o ensaio permite avaliar as dimensões das cristalites, observando-se que podem variar com a presença de cal hidratada na composição inicial das misturas.

Por isso, considera-se que é uma ferramenta útil na avaliação da carbonatação. Pese embora não seja uma metodologia inequívoca, principalmente para baixas quantidades de fases cristalinas, complementa e confirma o ensaio de análises térmicas simultâneas (*ATS*) ou mesmo as análises com microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) combinada com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*).

10.6.5 Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de energia dispersiva

A microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*), principalmente quando combinada com espectroscopia de energia dispersiva (*EED*) permite complementar e confirmar os restantes ensaios de caracterização química, nomeadamente as *ATS* e o *DRX*, com conclusões semelhantes.

Por exemplo, a investigação em pastas representativas do betão, comprova que quanto maior é incorporação de cal hidratada, maior é a quantidade de hidróxido de cálcio presente na matriz. Além disso, estas duas técnicas sugerem, também, que a incorporação de cal hidratada desprotege os compostos hidratados.

10.6.6 Reações pozolânicas

Os perfis de pH, *EIE* ou de *ATS* sugerem claramente que mesmo sem um ataque por carbonatação, dá-se um processo de neutralização da alcalinidade devido à incorporação de cinzas volantes, ou seja,

durante as reações pozolânicas o hidróxido de cálcio é consumido, levando à queda da alcalinidade da matriz. Este fenômeno é agravado na presença de dióxido de carbono.

10.6.7 Processo de carbonatação

O processo de carbonatação altera ou elimina os compostos hidratados, tais como a *etringite*, os *CSH*, os *CAH*, os *CASH* e o *CH*, sendo observados na menor disponibilidade para os desidratar ou decompor nos ensaios de *ATS*, de *DRX* ou na análise por *EED*. Os perfis de teor destes e outros compostos são geralmente constantes no interior de betão *normal*, mas no caso de betão *carbonatado* ou *parcialmente carbonatado*, alteram-se expressivamente acompanhando a frente de carbonatação.

A maior transformação refere-se, possivelmente, ao aumento dramático do carbonato de cálcio, que sucede em todas as misturas mas com muito maior expressão nas que têm incorporação de cal hidratada na sua composição inicial. Contrariamente ao que seria de supor, este incremento do carbonato não se deve principalmente à combinação do hidróxido de cálcio com o dióxido de carbono, uma vez que o hidróxido de cálcio remanescente em provetes *normais* nas misturas com adições é insignificante. Por estes motivos, propõe-se duas possíveis origens do carbonato, mutuamente inclusivas: a descalcificação dos hidratos após carbonatação; ou a lixiviação de elementos para a solução de cura antes da carbonatação.

Além disso, observa-se que ignorando as misturas simples de cimento, o teor de carbonato de cálcio está inversamente bem correlacionado com outras variáveis, como é o caso da profundidade de carbonatação, quer seja em provetes *normais* ou provetes *carbonatados*, sugerindo que à medida que é depositado carbonato de cálcio na matriz cimentícia, aumenta a resistência face ao ataque por carbonatação. Ou ainda, bem correlacionado com a absorção de água por imersão ou com a resistência à compressão, em provetes *normais*, representando a diminuição da porosidade aberta e, conseqüente, o aumento da resistência mecânica. Estes resultados poderão significar que a produção de carbonato de cálcio poderá estar a governar a microestrutura dos betões, pelo menos, algumas das suas propriedades.

Mas, nem todos os produtos são alterados ou destruídos pelo processo de carbonatação: os $CAH_{0.7}$ mantêm-se inalterados nas misturas simples de cimento ou binárias de cimento e cinzas volantes; ou até demonstram um acréscimo expressivo, no caso das misturas ternárias com incorporação de cal hidratada.

Todas estas modificações na composição química do betão ditam, também, alterações no perfil do pH do betão: em betão *normal* é constante, 12.3 ou 11.5, nas misturas simples ou com adições,

respetivamente; em betão *carbonatado*, 9.1 ou 12.2, com o mesmo critério anterior. O pH das extremidades dos provetes mantém-se quase inalterado nas misturas com reduzida profundidade de carbonatação, mas mostra elevada sensibilidade nas restantes. O mais relevante é o facto das misturas com cal hidratada originarem expressivas quedas de pH, entre 5.9 a 7.5, bem abaixo das misturas binárias de cimento e cinzas volantes, 8.9.

Por fim, também se observa que a carbonatação gera o surgimento das formas menos estáveis de carbonato de cálcio, nomeadamente a *aragonite* e a *vaterite*. Estas possuem cristais de dimensões mais reduzidas do que a *calcite*, o que pode auxiliar no adensamento da matriz cimentícia, diminuindo o ataque por carbonatação. O ensaio por DRX mostra que em termos médios, aos 730 dias de idade, a dimensão das cristalites destas fases são de 50.0, 0.7 e 37.4 nm, para a *calcite*, *aragonite* e a *vaterite*, respetivamente.

10.6.8 Mecanismos da cal hidratada

Muito contrariamente ao que seria de supor, a introdução de cal hidratada não gera o aumento o pH da matriz do betão *normal*, ou seja, não contribuiu para o incremento da reserva alcalina. Além disso, a cal hidratada poderá ser penalizadora, uma vez que os valores de pH das faces dos provetes em contacto com os agentes agressivos, ou seja, as zonas mais expostas ao ataque, são muito inferiores ao pH das misturas binárias de cimento e cinzas volantes.

Note-se que a profundidade de carbonatação decresce proporcionalmente com a incorporação de cal hidratada, o que está em contradição com os resultados do pH, podendo-se concluir que a diminuição da profundidade de carbonatação das misturas com cal hidratada, não é governada pelo aumento da reserva alcalina do betão. Deduzindo-se por isso mesmo, que outros mecanismos estão a intervir nestas misturas.

Os ensaios de *ATS* de *ME* e de *DRX* sugerem que a capacidade de reação das cinzas volantes com a cal hidratada não se esgota nos 10% de incorporação de cal hidratada. Além disso, pelo menos nas idades mais jovens, até aos 28 dias, quanto maior a incorporação de cal hidratada, maior é a facilidade de encontrar cristais de *CH* no *MEV*, e maior é a quantidade de *portlandite* observada no *DRX*.

A presença de cal hidratada, mesmo em pequenas quantidades, 2.5%, resulta em menor teor de hidratos, *CSH*, *CAH* ou *CASH*, em provetes *normais*, bem como na maior destruição desses hidratos após carbonatação acelerada. Além disso, a presença da cal hidratada é responsável pelo aumento muito

expressivo do teor de carbonato de cálcio após carbonatação, acompanhado por uma queda acentuada do pH nas extremidades dos provetes.

Por outro lado, o teor de aluminatos de cálcio hidratado na sua fase cubica, CAH_{cub} , aumenta substancialmente com a incorporação de cal hidratada, antes e após carbonatação acelerada nas misturas com cal hidratada.

Para explicar todos estes factos, são possíveis pelo menos oito possibilidades explicativas mutuamente inclusivas: o desempenho dos hidratos; a diminuição da produção dos hidratos; a descalcificação dos hidratos; a desproteção dos hidratos; a solubilidade do hidróxido de cálcio; a rápida conversão do hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio; a dimensão dos cristais; ou a lixiviação.

As quatro primeiras referem-se aos hidratos do betão. Ou porque os hidratos produzidos com o hidróxido de cálcio da cal hidratada podem ter desempenhos inferiores, face aos hidratos produzidos com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento, o que os poderá tornar mais suscetíveis ao ataque por carbonatação. Ou porque a presença de cal hidratada poderá diminuir a produção de hidratos, bem como, poderá acelerar a cinética da sua descalcificação. Esta última possibilidade pode ser fundamentada pela análise por *EED* ou na correlação entre a grande perda de hidratos com a grande produção de carbonato de cálcio. Mas também, na observação das zonas *carbonatadas* dos provetes de betão e pastas representativas dos betões, das misturas com adições, uma vez que apresentam a destruição dos seus hidratos totais simultaneamente com um aumento dos hidratos de *CAH* na fase cúbica, o que sugere a hipótese de que a destruição dos *CSH* ou dos *CASH* resulta na formação de *CAH*. Este comportamento é especialmente mais expressivo nas misturas com incorporação de cal hidratada. Ainda relativamente ao tema dos hidratos, deve ser colocada a hipótese da cal hidratada desproteger os hidratos do ataque por carbonatação, por algum mecanismo ainda não identificado.

A quinta possibilidade, porque a solubilidade do hidróxido de cálcio da cal hidratada poderá ser muito distinta do hidróxido produzido pelo cimento, o que pode alterar, por exemplo, a dinâmica da variação do pH e da formação dos vários compostos na matriz.

A sexta hipótese pode dever-se à conversão rápida de uma parcela do hidróxido de cálcio em carbonato de cálcio e, como consequência, este carbonato pode densificar a matriz cimentícia, dificultando o acesso dos agentes agressores, ou seja, traduzindo-se na redução do processo de carbonatação. Tal poderá explicar os reduzidos registos de pH das extremidades dos provetes das misturas com cal hidratada.

A sétima possibilidade deve-se às diferentes dimensões dos cristais de *portlandite* ou das fases cristalizadas do carbonato de cálcio. O ensaio por *DRX* mostra que quanto maior é a incorporação de cal hidratada menor é dimensão da cristalite da *portlandite*, podendo ser mais reativa e gerar matrizes mais compactas. Além disso, concluiu-se que quando a *portlandite* ou outros compostos são convertidos em carbonato de cálcio, as suas fases cristalizadas possuem cristalites ainda mais reduzidas, com a possível densificação da matriz do betão.

Finalmente, a oitava possibilidade poderá dever-se à lixiviação de elementos para a solução de cura, antes do ataque por carbonatação. Estas três últimas hipóteses podem explicar porque nem todo o hidróxido de cálcio disponível é consumido na reação com os hidratos ou na reação com o dióxido de carbono.

10.6.9 Vantagens e inconvenientes da incorporação de cal hidratada: resumo

Pese embora a incorporação de cal hidratada reduza a profundidade de carbonatação, reduz também o pH mínimo do betão, entre 16 a 34%, o que significa que o controlo da profundidade de carbonatação não é governado pela alcalinidade da rede porosa (Figura 10.33).

A incorporação de cal hidratada, entre 2.5 a 10% na massa de agregado fino, diminui em termos médios, a água quimicamente combinada com os hidratos, sendo esta redução dos hidratos proporcionalmente superior à própria incorporação de cal hidratada, entre 11 a 14%. Após carbonatação acelerada, esta redução é muito mais expressiva, variando entre 37 a 41% (não apresentado).

Mas, por outro lado, a água quimicamente combinada com os aluminatos de cálcio hidratado na sua fase cubica, CAH_{cub} aumenta em termos médios, 16, 30 e 36%, para uma incorporação de 2.5, 5 e 10%. Também, simultaneamente, aumenta o teor médio de carbonato de cálcio, entre os 53, 56 e 85% (Figura 10.33), mas este acréscimo de carbonato apenas é relevante após carbonatação acelerada, uma vez que o seu teor apresenta um crescimento superior 2.5 vezes, face a provetes *normais* (não apresentado).

A introdução de cal hidratada é ainda responsável pela diminuição média das cristalites da *portlandite*, 26, 50 e 65%, para uma incorporação de 2.5, 5 e 10%, respetivamente. No caso da dimensão máxima das cristalites, os resultados são ainda mais expressivos (não apresentado).

Uma vez que a incorporação de cinzas volantes é elevada, 50% da massa de ligante, a introdução de cal hidratada permite um maior desempenho das cinzas volantes, mas, mesmo assim, de forma modesta: aos 730 dias, as cinzas volantes têm um consumo potencial máximo de hidróxido de cálcio de

0.53 g CH/g CV, consumindo apenas 0.16 g CH/g C provenientes da produção de hidróxido de cálcio pelo cimento. No caso de incorporação de 10% de cal hidratada, o consumo sobe para 0.33 g CH/g CV, representando um grau de hidratação das cinzas volantes de apenas 63%, muito aquém do potencial máximo. Estes cálculos partem da premissa que o hidróxido de cálcio não é rapidamente carbonatado ou lixiviado, o que poderá não ser totalmente verdadeiro.

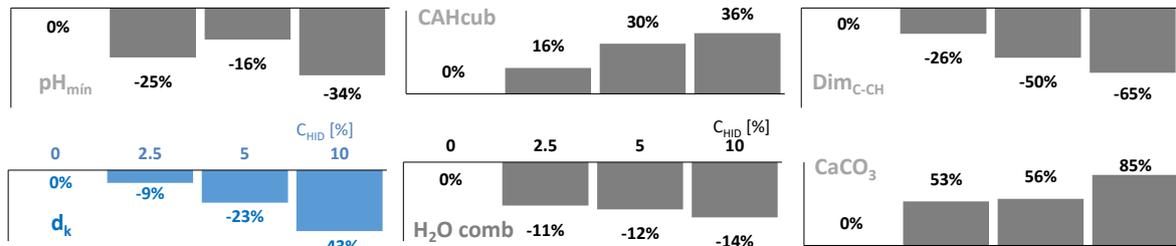


Figura 10.33 - Resumo dos índices de atividade (IA) das várias propriedades do betão em função da cal hidratada (C_{HID})

10.6.10 Resumo

Por fim, no Quadro 10.8 apresenta-se um resumo de todos os ensaios desta investigação, incluindo os resultados dos capítulos 8, 9 e 10. Na coluna esquerda estão indicados os fatores avaliados - ou propriedades - com indicação de qual deveria ser o sentido da modificação dos seus registos de forma a ser vantajoso para o desempenho do betão: com uma seta para cima se o incremento for benéfico, com uma seta para baixo se a redução for vantajosa. Esta indicação é apenas uma referência e nada mais do que isso.

Na coluna do meio indica-se se após carbonatação acelerada as alterações no betão foram benéficas, prejudiciais ou neutras. Na coluna da direita indica-se se a introdução de cal hidratada na composição inicial, como substituição do agregado fino, trás vantagens ou inconvenientes, tanto para betão carbonatado como não carbonatado.

Como se pode observar, muitas alterações nas propriedades do betão são antagónicas, o que vem realçar a complexidade desta temática.

Quadro 10.8 - Resumo das modificações das propriedades do betão após carbonatação e a influência da cal hidratada antes e após carbonatação

Fator	Todas as misturas		Misturas com cal hidratada	
	Após carbonatação		Antes e após carbonatação	
Profundidade de carbonatação ▼	--	--	●	
Trabalhabilidade ▲	--	--		●
Massa volúmica do betão fresco ▼	--	--	●	
Resistência à compressão ▲	●		●	
Varição da massa ▲	●		●	
Resistividade elétrica ▲		●		●
Ultrassons (tempo) ▼	●			●
Absorção de água por capilaridade				
Sm ▼		●		●
Rm ▼	●		● ●	
Absorção de água por imersão) ▼	●			●
Porosimetria por intrusão de mercúrio				
Porosidade ▼	●		●	
Densidade ▲	●		● ●	
Diâmetro médio ▼		●	●	
Diâmetro crítico ▼		●	●	
Volume total ▼	●		● ●	
Volume poros ≥ 50 μm ▼		● ●	● ●	
Volume poros ≥ 0.05 μm ▼		● ●	● ●	
Volume poros ≤ 0.05 μm ▼	●		● ●	
Teor de água				
Média ▲		●	●	
Extremos ▲		●	●	
Amplitude ▼		●		●
Análises térmicas simultâneas				
Teor de hidróxido de cálcio ▲		●		●
Teor de carbonato de cálcio ▼		●		●
Teor de água quimicamente combinada ▲		●		●
Teor de água quimicamente combinada CAH _{cu} ▲	●		●	
Difração de raios X				
Portlandite ▲		●	●	
Calcite+Aragonite+Vaterite ▼		●		●
C ₃ S/C ₂ S/C ₄ AF ▲		●	●	
Dimensão cristalite portlandite ▼	--	--	●	
pH ▲		●		●

● positivo; ● negativo; ● neutro; ▲ maior é melhor; ▼ menor é melhor; a cinza - resultados divergentes

Capítulo
11
Conclusões

11.1 Introdução

Este último capítulo é dedicado à discussão das principais conclusões obtidas do trabalho experimental realizado. Inicia-se com os contributos da investigação complementar, nomeadamente os ensaios de dissolução seletiva com *HF*, a análise dimensional, ou a avaliação dos modelos de condicionamento, do indicador ácido-base e dos métodos de medição

São detalhados os processos mais relevantes do ataque por carbonatação nas diversas propriedades do betão. Também, descrevem-se os diversos mecanismos de atuação da cal hidratada e como estes modificam o desempenho do betão, principalmente face à carbonatação.

Enumeram-se os principais contributos da investigação e, por fim, apresentam-se ainda sugestões para futuros desenvolvimentos, que poderão aprofundar em muito o estado do conhecimento atual nesta matéria.

11.2 Investigação complementar

Descrevem-se as principais conclusões relativas à investigação complementar:

- O ensaio de dissolução seletiva, por ataque com ácido fluorídrico, confirma que a simples caracterização das cinzas volantes pelo seu teor em óxidos não é, *per si*, indicativo da sua reatividade, uma vez que somente uma parte dos compostos é vítrea.
- O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica demonstrou ser uma alternativa viável para avaliação da carbonatação.

- A análise adimensional, de provetes com dimensões diferentes, pode ser uma forma útil de extrair mais informação sobre as propriedades do betão, principalmente quando são utilizados os ensaios de variação da massa e de resistividade elétrica.
- A investigação a diversos modelos de acondicionamento sugere que o acondicionamento preconizado na *NP EN 12390-12* (CEN, 2020) é uma excelente ferramenta para potenciar a profundidade de carbonatação. Além disso, não são encontrados fundamentos para executar modelos de acondicionamentos mais “exigentes”.
- A análise a diversos métodos de medição da profundidade de carbonatação indicia que quando esta é avaliada diretamente no provete, com um paquímetro digital, é mais precisa do que a medição por meios fotográficos ou equivalentes.
- O estudo sobre o indicador ácido-base demonstra que a timolftaleína é tecnicamente mais vantajosa do que a fenolftaleína na indicação da frente de carbonatação, porque é de mais fácil leitura, permite a medição com reduzida penetração de CO₂ e mitiga a ocorrência de *floor effect*.

11.3 Processo de carbonatação

O processo de carbonatação atua com diversos processos físico-químicos sobre o betão, alterando as suas propriedades, sendo descritas as mais relevantes:

- À medida que decorre a carbonatação do hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio deposita-se no tecido do betão. Esta conversão ocorre com o aumento de volume, uma vez que o volume molar do carbonato de cálcio (36.93 m³/mol) é cerca de 17% superior ao do hidróxido de cálcio (31.66 m³/mol).
- Similarmente sucede com o aumento da densidade, originada pelo facto da massa molar do carbonato de cálcio (100.1 g/mol) ser 1.35 vezes superior à do hidróxido de cálcio (74.1 g/mol).
- Também decorre com a menor solubilidade do betão carbonatado, porque a solubilidade em água do carbonato de cálcio (≈ 0.0014 g/100 g a 25 °C) é cerca de 130 vezes menor do hidróxido de cálcio (≈ 0.185 g/100 g a 0 °C).

- Também altera outros compostos hidratados, tais como a *etringite*, os *CSH*, *CAH* ou *CASH*, possivelmente por descalcificação.
- Bem como, elimina alguns componentes principais do cimento anidro, nomeadamente o C_3S , C_2S e o C_4AF .
- O processo de carbonatação ocasiona o aparecimento de fases cristalinas menos estáveis do carbonato de cálcio, nomeadamente a *aragonite* e a *vaterite*, mas de dimensões mais reduzidas do que a *calcite*. Em termos médios, aos 730 dias de idade a dimensão das cristalites do carbonato de cálcio são de 0.7, 37.4 e 50.0 nm, para a *aragonite*, a *vaterite* e a *calcite*, respetivamente.
- Todas estas modificações levam à redução generalizada da porosidade aberta (entre 14 a 62%), à diminuição dos microporos (até 76%), ao incremento da massa do betão, como também do acréscimo da resistência à compressão das misturas simples de cimento (até 31%) ou ternárias com cal hidratada (até 20%).
- Por outro lado, também são responsáveis pelo aumento do diâmetro médio e crítico do sistema poroso, principalmente nas misturas com adições, podendo chegar a ser quase 2 vezes superior no caso do diâmetro médio e 6 vezes superior no caso do diâmetro crítico
- Nas misturas binárias com elevado volume de cinzas volantes, observa-se ainda o aumento de cerca de 3 vezes do volume dos grandes poros (diâmetro $\geq 50 \mu\text{m}$), que pode ser responsável pela diminuição da resistência à compressão após carbonatação (entre 3 a 6%).
- Acresce que o processo de carbonatação modifica o regime hídrico do betão, observando-se um expressivo incremento do gradiente do teor de água entre o interior e o exterior do betão (entre 2.5 a 14 vezes), bem como uma forte secagem nas extremidades carbonatas do betão (entre 31 a 63%). Tal deve-se possivelmente à destruição dos hidratos. Mas o mais relevante é que estas modificações poderão levar à retração por carbonatação, embora não seja visível a olho nu.
- Se tal suceder, é ainda possível que as fissuras resultantes sejam autorreparadas pela precipitação de carbonato de cálcio, apenas no caso de subsistirem reservas suficientes de hidróxido de cálcio. Os

resultados sugerem que este poderá ser o caso das misturas simples de cimento, bem como das misturas ternárias com cal hidratada. Mas já não sucede nas misturas binárias com cimento e elevado volume de cinzas volantes.

- Todas estas modificações refletem-se na composição química do betão, modificando o pH da matriz: no interior do betão não carbonatado o pH é constante, 12.3 ou 11.5, nas misturas simples ou com adições, respetivamente; em betão carbonatado, 9.1 ou 12.2, com o mesmo critério anterior. Mas, nas extremidades do betão, nas zonas mais expostas aos agentes exteriores das misturas pozolânicas – com maior profundidade de carbonatação - o pH cai expressivamente, entre 5.9 a 7.5.
- Por estes motivos, concluiu-se que as modificações das propriedades do betão são complexas, com diversos mecanismos a atuar de forma antagónica. Por exemplo, a porosidade diminuiu simultaneamente como incremento dos diâmetros característicos da rede porosa. A análise global também sugere que, provavelmente, é a produção de carbonato de cálcio que governa as principais propriedades da microestrutura do betão.

11.4 Mecanismos da cal hidratada

Descrevem-se os resultados mais evidentes, que podem explicar os mecanismos de funcionamento da introdução de cal hidratada na composição inicial, contabilizada em massa do ligante. Salienta-se que se faz uma discriminação entre as propriedades que não dependem do grau de carbonatação da matriz e aquelas que apresentam essa dependência.

- A introdução de cal hidratada não gera o aumento o pH da matriz do betão, ou seja, não contribuiu para o incremento da reserva alcalina. Além disso, as faces do betão em contacto com os agentes agressivos das misturas ternárias - com cimento, cinzas volantes e cal hidratada - apresentam um pH bem mais reduzido (pH=5.9 a 7.5), do que nas misturas binárias - com cimento e cinzas volantes (pH=8.9), possivelmente devido à rápida carbonatação desta região.
- Em termos gerais, o teor mais eficiente de incorporação de cal hidratada está balizado entre os 2.5 a 5%. Por esse motivo, as seguintes análises referem-se a este intervalo.
- Mesmo assim, a incorporação de cal hidratada é competente a mitigar o processo de carbonatação das misturas com elevado teor de cinzas volantes. A profundidade de carbonatação das misturas

ternárias decresce proporcionalmente com a incorporação de cal hidratada: 9 e 23% para incorporações de 2.5 e 5%, respetivamente.

- A sua utilização mostra-se, também, eficaz na melhoria de outras propriedades do betão, quer seja em betão carbonatado ou não carbonatado, nomeadamente: incrementa a resistência à compressão entre 3 a 8%; reduz a porosidade aberta em pelo menos 2%; o diâmetro médio do sistema poroso entre 23 a 30%; ou o diâmetro crítico em pelo menos 19%.
- No entanto, a introdução de cal hidratada agrava outras propriedades, tais como: reduz a trabalhabilidade do betão fresco entre 5 a 60%; e a resistividade elétrica entre 6 a 20%. Por outro lado, aumenta o tempo de ultrassons entre 1 a 2%; o coeficiente de capilaridade entre 20 a 29%; o gradiente do teor de água no betão entre 2 a 21%; e o coeficiente de absorção de água por imersão até 2%.
- Observa-se, ainda, a modificação de outras propriedades do betão, mas de forma bem diferenciada conforme o betão está carbonatado ou não carbonatado, sendo vantajoso para o primeiro caso e prejudicial no segundo. Encontra-se nesta situação o coeficiente de resistência (ensaio de absorção por capilaridade) em que no caso de betão não carbonatado é inferior entre 1 a 12%, mas em betão carbonatado é superior entre 25 a 40%. Ou o volume de poros $\leq 0.05 \mu\text{m}$ em que no caso de betão não carbonatado é inferior entre 14 a 21%, mas em betão carbonatado é superior entre 56 a 66%.
- Outras propriedades exibem um comportamento totalmente contrário, cujo desempenho em betão não carbonatado é pior, mas já é melhor após carbonatação. Estão neste caso o volume total de intrusão, o volume de poros $\geq 0.05 \mu\text{m}$ e o volume de poros $\geq 0.50 \mu\text{m}$, sendo este último o mais relevante, com acréscimo entre 42 a 253% em betão não carbonatado e uma redução entre 44 a 75% em betão carbonatado. Estes registos devem-se a uma importante modificação da distribuição da rede porosa devido à cal hidratada: em betão não carbonatado é responsável pelo aumento dos macroporos e a diminuição dos microporos; após carbonatação, promove a diminuição dos macroporos e o aumento dos microporos.

- O teor dos componentes principais do cimento anidro também é modificado pela presença de cal hidratada, observando-se a redução de C_3S , C_2S e de C_4AF , entre 13 a 39%. Tal sugere que poderá acelerar a cinética da hidratação do cimento.
- A cal hidratada leva à redução do teor de água quimicamente combinada, em cerca de 12%, antes e após carbonatação. Ou seja, por um lado inibe a produção de produtos hidratados (CSH , CAH ou $CASH$) e por outro promove a descalcificação destes hidratatos.
- Além disso, gera mais carbonato cálcio na matriz, principalmente após carbonatação, com um acréscimo expressivo de cerca de 55%. Mas o mais relevante é que este carbonato não tem apenas origem no hidróxido de cálcio da cal hidratada, sendo muito possivelmente oriundo da descalcificação dos produtos hidratados.
- A cal hidratada também leva à modificação do regime hídrico no betão, principalmente o aumento do teor de água médio e a diminuição do teor de água na frente carbonatada, podendo dever-se à maior destruição de produtos hidratados.
- Esta libertação de mais água do betão pode potenciar a retração por secagem. Mas como também há uma maior quantidade de carbonato de cálcio, as eventuais fissuras poderão ser autorreparadas.
- Ao nível cristalino, a presença de cal hidratada reduz substancialmente as dimensões das cristalites da *portlandite* entre 26 a 50%, pelo que esta poderá ser mais reativa e gerar matrizes mais compactas.
- Em adição, concluiu-se que muito provavelmente a incorporação de cal hidratada não gera um incremento substancial do teor de hidróxido de cálcio e, por esse motivo, não é responsável por um desempenho visivelmente superior das cinzas volantes. Ou seja, aparentemente não funciona como reagente para as reações pozolânicas. Mas, mesmo que tal fosse possível, a incorporação de 10% de cal hidratada, juntamente com o hidróxido de cálcio proveniente das reações hidráulicas, só garantiriam 63% do grau de hidratação potencial das cinzas volantes.
- Por esses motivos, o hidróxido de cálcio adicionado por via da incorporação da cal hidratada fica livre para as reações de carbonatação com o dióxido de carbono ambiental. E muito contrariamente ao

que sucede com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento, é muito provável que uma parcela proveniente da cal hidratada carbonate rapidamente, originando um expressivo acréscimo do teor de carbonato de cálcio e a conseqüente redução do pH da matriz, desde a frente de carbonatação do betão.

- Assim, a presença da cal hidratada ou a precipitação do carbonato de cálcio, poderão originar uma melhor reorganização e um empacotamento mais eficiente das partículas da matriz do betão. Gerando uma matriz com menor porosidade, com diâmetros médios e críticos mais delgados. Tal sucede com o incremento da massa e do volume da parte sólida, traduzindo-se no acréscimo da densidade da matriz e da capacidade mecânica do betão.
- Todos estes fatores geram dificuldades no transporte de massa dentro do betão, antes e após carbonatação. Mas, principalmente, dificultando o acesso dos agentes agressores, ou seja, traduzindo-se na redução do processo de carbonatação.
- Finalmente, é também possível a lixiviação do hidróxido de cálcio, do carbonato de cálcio, ou mesmo de produtos hidratados. Embora não observada diretamente há diversos indícios que pelo menos o hidróxido de cálcio ou o carbonato de cálcio são lixiviados durante a cura.

11.5 Principais contribuições

De modo muito sucinto, as principais contribuições são as seguintes:

- Demonstra-se ser possível produzir betões resistentes - 72 MPa - com 50% do cimento substituído por cinzas volantes, com ou sem cal hidratada, com reduzida razão A/L .
- Demonstra-se que a incorporação de cal hidratada poderá ser competente no combate à carbonatação de betões de elevado volume de cinzas volantes.
- Neste sentido, são apresentados os prováveis mecanismos que levam a este desempenho da cal hidratada, bem como as conseqüências nas propriedades do betão.
- Foram avaliados vários procedimentos e etapas do ensaio de carbonatação, qualificando as suas vantagens e o seu desempenho. Nomeadamente sobre o indicador ácido-base, da avaliação da frente

de carbonatação, do modo de medição da profundidade de carbonatação e do tipo de condicionamento.

- Adicionam-se outros estudos que podem ser um contributo adicional na temática da carbonatação, com replicação em outras investigações, nomeadamente: uma metodologia para ensaio de dissolução seletiva por ataque com ácido fluorídrico, as análises adimensionais, e o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

11.6 Sugestões para futuros desenvolvimentos

Esta investigação abre naturalmente muitos ramos de estudo. Descrevem-se algumas linhas de desenvolvimentos futuros:

- Observou-se que a cal hidratada altera diversas propriedades do betão. É fundamental investigar e aprofundar este tema, para concluir quais as propriedades dominantes.
- É relevante confirmar se a adição de filler ou carbonato de cálcio precipitado, também melhoram o desempenho face à carbonatação.
- A solubilidade do hidróxido de cálcio da cal hidratada poderá ser muito distinta da solubilidade do hidróxido produzido pelo cimento, o que pode alterar, por exemplo, a dinâmica do pH ou da formação dos vários compostos na matriz. Esta hipótese deverá ser confirmada porque poderá explicar a menor quantidade de produtos hidratados das misturas com cal hidratada.
- Neste contexto também é importante confrontar o desempenho dos restantes produtos hidratados da matriz, caso resultem de reações com a cal hidratada.
- É fundamental compreender se a cal hidratada promove a cinética da descalcificação dos produtos hidratados, após carbonatação.
- A cal hidratada altera a produção e a dimensão dos cristais de carbonato de cálcio. É elementar aprofundar o desempenho destas fases cristalinas, incluindo se apresentam direções preferenciais.
- É importante avaliar a retração por carbonatação na presença de incorporação de cal hidratada.

- Também, confirmar se as fissuras são ou não autorreparadas.
- Similarmente, é relevante avaliar se a incorporação de cal hidratada promove a lixiviação de compostos da matriz.
- Por fim, e não menos importante, deverá ser investigado qual papel da cal hidratada nos fenómenos de difusão e do regime hídrico do betão.

Bibliografia

- Abell, A.B. e Nichols, J.M., 2003.** Investigation of the rheology and microstructure of hydrated lime and sand for mortars. In: D. Throop and R. E. Klingner eds. *Masonry: opportunities for the 21st century*. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ABNT, 2010.** *ABNT NBR 15895:2010 ABNT NBR 15895:2010. Pozzolanic materials - Determination of calcium hydroxide fixed - Modified Chapelles's method (in Portuguese)*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Abrantes, A., 2011.** *Behavior of hydraulic lime concrete with metakaolin (in Portuguese)*. University of Aveiro.
- Abrantes, J.C.C. 2019.** *Materials Research & Development Unit (UIDM): acquisition of impedance spectroscopy data (in Portuguese)*. [online] Available at: <<http://uidm.ipvc.pt/Multisweep/index.php?versao=pt>> [08/10/2019].
- Abrantes, J.C.C. e Frade, J.R. 2019.** *Materials Research & Development Unit (UIDM): analysis of data obtained by impedance spectroscopy (in Portuguese)*. [online] Available at: <<http://uidm.ipvc.pt/isa/index.php>> [08/10/2019].
- ACI, 2014.** *ACI PRC-232.3-14 Report on High-Volume Fly Ash Concrete for structural applications*. Farmington Hills, Michigan, USA.
- ACI Committee, 1954.** ACI Standard recommended practice for selecting proportions for concrete (ACI 613-54). *Journal Proceedings*, 51(6).
- Adesina, P.A. e Olutoge, F.A., 2019.** Structural properties of sustainable concrete developed using rice husk ash and hydrated lime. *Journal of Building Engineering*, 25, p100804.
- Aguiar, J.B. e Júnior, C., 2013.** Carbonation of surface protected concrete. *Construction and Building Materials*, 49(2013), pp.478-483.
- Aguiar, J.L.B., 2006.** *Pathology and concrete rehabilitation: notes (in Portuguese)*. Guimarães: University of Minho.
- Al-Ameeri, A.S., Rafiq, M.I., Tsioulou, O. e Rybdylova, O., 2021.** Impact of climate change on the carbonation in concrete due to carbon dioxide ingress: Experimental investigation and modelling. *Journal of Building Engineering*, 44, p102594.
- Alexander, M.G., Mackechnie, J.R. e Yam, W., 2007.** Carbonation of concrete bridge structures in three South African localities. *Cement and Concrete Composites*, 29(10), pp.750-759.
- Ali, M.B., Saidur, R. e Hossain, M.S., 2011.** A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), pp.2252-2261.
- Almeida, I.R., 1990.** *High strength and durability concrete: composition and characteristics (in Portuguese)*. PhD thesis. University of Lisbon.
- Alonso, C., Andrade, C., Castellote, M. e Castro, P., 2000.** Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cement and Concrete Research*, 30(7), pp.1047-1055.
- Alqahtani, F.K., Rashid, K., Zafar, I., Iqbal Khan, M. e Ababtain, A.A., 2021.** Production of sustainable green mortar by ultrahigh utilization of fly ash: Technical, economic and environmental assessment. *Construction and Building Materials*, 281, p122617.
- Anjos, M., Camões, A., Carlos, J. e Fernando, D., 2012.** Hydration assessment of cementitious pastes with high levels of mineral additions (in Portuguese). *Revista engenharia civil - Uminho*, 44.
- Anjos, M.A.S., Camões, A., Campos, P., Azeredo, G.A. e Ferreira, R.L.S., 2020.** Effect of high volume fly ash and metakaolin with and without hydrated lime on the properties of self-compacting concrete. *Journal of Building Engineering*, 27, p100985.

- Antao, S., Duane, M. e Hassan, I., 2002.** DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite. *Canadian Mineralogist - CAN MINERALOG*, 40, pp.1403-1409.
- Appleton, J., Costa, A. e França, P., 2004.** Structural effects of the deterioration of reinforced concrete structures (in Portuguese). In: FEUP, *Encontro Nacional de Betão Estrutural 2004*. Oporto, November 17-19, Oporto: FEUP.
- Appleton, J., Travassos, N. e Appleton, J., 2000.** Building of the center for coordination and control of maritime traffic and security, located in the Port of Lisbon (in Portuguese). In: FEUP, *Encontro Nacional de Betão Estrutural 2000*. Oporto, November 22-24, Oporto: FEUP.
- Arjuan, P., Silbee, M.R. e Roy, D.M., 1997.** Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ashes. In: H. Justnes ed. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 1997*. Göteborg, [Sweden]: Amarkai AB and Congrex, pp. 2-6.
- ASCE, 2017.** *American Society of Civil Engineering Infrastructure Report Card 2017*. Reston, Virginia, United States.
- ASCE, 2021.** *American Society of Civil Engineering Infrastructure Report Card 2021*. Reston, Virginia, United States.
- ASTM, 1996.** *E104-85 Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solution*. Portland: ASTM International.
- ASTM, 2001.** *C33/C33M Standard specification for concrete aggregates*. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM, 2007.** *C 1585 – 04 Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes*. Portland: ASTM International.
- Atiş, C.D., 2003.** Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, 17(3), pp.147-152.
- Aughenbaugh, K.L., Williamson, T. e Juenger, M.C.G., 2014.** Critical evaluation of strength prediction methods for alkali-activated fly ash. *Materials and Structures*, 48(3), pp.607-620.
- Barnes, P. e Bensted, J., eds. 2002.** *Structure and performance of cements*. London and New York, Taylor & Francis.
- Barnola, J.M., Raynaud, D., Lorius, C. e Barkov, N.I., 2003.** *Historical CO2 record from the Vostok ice core. In Trends: A compendium of data on global change*. [online]. Oak Ridge, Tenn., U.S.A.: Oak Ridge National Laboratory-U.S. Department of Energy. Available at: ><http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/vostok.html> > [Accessed 30-04-2017].
- Baroghel-Bouny, V., 2004.** *Concrete design for a given lifetime of structures: control of durability against reinforcement corrosion and alkali-reaction (in French)*. Paris: Association Française de Génie Civil.
- Bary, B. e Sellier, A., 2004.** Coupled moisture - Carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, pp.1859-1872.
- BASF, 2011.** *Glenium sky 617: product specification sheet (in Portuguese)*. Prior-Velho: BASF Portuguesa SA.
- Basheer, P.A.M., Chidiact, S.E. e Long, A.E., 1996.** Predictive models for deterioration of concrete structures. *Construction and Building Materials*, 10(1), pp.27-37.
- Belie, N.D., Scrivener, K., Lothenbach, B., UGent., E.G., Skibsted, J., Snellings, R., Vollpracht, A. e Villagran, Y., 2015.** Determination of the degree of reaction of fly ash in blended cement. In: C. Shi and Y. Yao, *14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2015)*. Beijing, October 13-16, Elsevier.

- Bellmunt, R., Casanovas, X., Cánovas, M., Díaz, C., Helene, P., Rosell, J., Rosell, J. e Enric, V., 2000.** *Diagnosis and intervention manual in reinforced concrete structures (in spanish)*: Col.legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona.
- Benítez, A., Manzelli, A., Macchi, C., Charreau, G., Risetto, J., Luco, L.F., Guitelman, N. e Morris, W., 2008.** Actions on concrete structures (in Spanish). In: P. Helene ed. *Manual of repair, protection and reinforcement of concrete structures (in Spanish)*. São Paulo: Degussa Construction Chemical Brasil. Ch.01.
- Bentz, D. e Garboczi, E.J., 1991.** Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interface zone. *ACI Materials Journal*, 88(5), p4.
- Bentz, D. e Rémond, S., 1997.** *Incorporation of Fly Ash into a 3-D Cement Hydration Microstructure Model*. Maryland, USA.
- Bernal, S.A., Juenger, M.C.G., Ke, X., Matthes, W., Lothenbach, B., Belie, N.D. e Provis, J., 2016.** Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. *Materials and Structures*, 50, pp.1-13.
- Berry, E.E., Hemmings, R.T., Zhang, M.-H., Cornelius, B.J. e Golden, D.M., 1994.** Hydration in high-volume fly ash concrete binders. *ACI Materials Journal*, 91(4), pp.382-389.
- Biernacki, J.J., Williams, P.J. e Stutzman, P.E., 2001.** kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash. *ACI Materials Journal*, 98(4), pp.340-349.
- Bondarczuk, J., 2020.** *Technical-scientific exams in fresco restoration projects: study of a painting by Edson Motta students (in Portuguese)*. B.Sc thesis. University of Rio de Janeiro.
- Branco, F.A. e Paulo, P.V., 2012.** The bridges project for lives over 100 years (in Portuguese). *ALCONPAT*, 2(1), pp.1-9.
- Britaminho, 2013.** *Britaminho: product specification sheet (in Portuguese)*. Guimarães: Britaminho-granitos e britas do Minho Lda.
- Broomfield, J.P., 1997.** *Corrosion of steel in concrete: understanding investigation and repair*. London: E & FN Spon.
- Brown, R.C. e Dykstra, J., 2011.** Systematic errors in the use of loss-on-ignition to measure unburned carbon in fly ash. *Fuel*, 74(4), pp.574-574.
- Bumanis, G., Vitola, L., Stipniece, L., Locs, J., Korjakins, A. e Bajare, D., 2020.** Evaluation of Industrial by-products as pozzolans: A road map for use in concrete production. *Case Studies in Construction Materials*, 13, pe00424.
- Caetano, J., 2010.** *Decorative motifs in the fresco painting of the 15th and 16th centuries in northern Portugal: relations between moral and easel painting (in Portuguese)*. PhD thesis. University of Lisbon.
- Camões, A., 1996 (pdf).** Use of fly ash in concrete. In: V. Baroghel-Bouncy et al., *International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicator for Concrete Durability*. Madrid, Spain, 19-21 March, ACI Committee 232: ACI Committee 232.
- Camões, A., 2002.** *High performance concrete with incorporation of fly ash (in Portuguese)*. PhD thesis. University of Minho.
- Camões, A., ed. 2006a.** Durability of high volume fly ash concrete. International RILEM Workshop on performance based evaluation and indicators for concrete durability. Madrid, Spain.
- Camões, A., 2006b.** High performance concrete (in Portuguese). Seminário inovação em betões: nova normalização e produção de betões especiais, Braga, University of Minho.
- Camões, A., Aguiar, B. e Jalali, S., 2005.** Estimating compressive strength of concrete by mortar testing. In: S. Lopes et al., *International Conference on Concrete for Structures - INCOS'05*. Coimbra, Portugal, July 7-8.

- Carević, V., Ignjatović, I. e Dragaš, J., 2019.** Model for practical carbonation depth prediction for high volume fly ash concrete and recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 213, pp.194-208.
- Carvalho, A.M.G., 2000.** *Stone Soups I: by mineralibus (in Portuguese)*. Lisbon: Gradiva.
- Carvalho, P., 2010.** *Measurement of moisture content in construction materials (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Minho.
- Cascudo, O., Pires, P., Carasek, H., de Castro, A. e Lopes, A., 2021.** Evaluation of the pore solution of concretes with mineral additions subjected to 14 years of natural carbonation. *Cement and Concrete Composites*, 115, p103858.
- Casore, W., 2008.** *Study of the carbonation of the cover layer of concrete prototypes with high contents of mineral additions and hydrated lime (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Santa Maria.
- CEMBUREU, 2012.** *Cements for a low-carbon Europe*. Bruxelles.
- CEMBUREU, 2020.** *Activity report 2019*. Bruxelles.
- CEN, 1999.** *EN 1015-11:1999 Methods of test for mortar for masonry. Part 11: determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels: CEN.
- CEN, 2002.** *EN 13057:2002 Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Determination of resistance of capillary absorption (english version)*. Brussels: CEN.
- CEN, 2004.** *EN 1015-3: 2004 Methods of test for mortar for masonry - part 3: determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. Brussels: CEN.
- CEN, 2008.** *NP EN 445:2008 Grout for prestressing tendons: test methods*. Brussels: CEN.
- CEN, 2010.** *FprCEN/TS 12390-12:2010 Testing hardened concrete-Part 12: determination of the potential carbonation resistance of concrete: accelerated carbonation method*. Brussels: CEN.
- CEN, 2012a.** *EN 12390-x: 2012 Testing hardened concrete-Part x: determination of the carbonation resistance class of a concrete. Draft 1*. Brussels: CEN.
- CEN, 2012b.** *NP EN 480-8:2012 Admixtures for concrete, mortar and grout. Test methods. Part 8: determination of the conventional dry material content*. Brussels: CEN.
- CEN, 2015.** *CEN/TC 104 1 N 875-Annex D-CO₂-uptake by carbonation (draft)*. Brussels.
- CEN, 2020.** *NP EN 12390-12:2020 Testing hardened concrete. Part 12: determination of the carbonation resistance of concrete - Accelerated carbonation method*. Brussels: CEN.
- Chagas, E., 2016.** Applied statistics course for beginners (in Portuguese). [e-book] Marília. Paulista State University. Available at: <https://www.researchgate.net/>
- Chancey, R.T., 2008.** *Characterization of crystalline and amorphous phases and respective reactivities in a class F fly ash*. PhD thesis. University of Texas at Austin.
- Chang, C.-F. e Chen, J.-W., 2006.** The experimental investigation of concrete carbonation depth. *Cement and Concrete Research*, 36(9), pp.1760-1767.
- Chaussadent, T., 1999.** *State of play and reflections on the carbonation of reinforced concrete (in French)*. Paris: Laboratoire central des ponts et chaussées.
- Christensen, B., Coverdale, T., Olson, R., Ford, S., Garboczi, E.J., Jennings, H. e Mason, T., 2005.** Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. *Journal of the American Ceramic Society*, 77, pp.2789-2804.
- Ciancio, D., Beckett, C.T.S. e Carraro, J.A.H., 2014.** Optimum lime content identification for lime-stabilised rammed earth. *Construction and Building Materials*, 53, pp.59-65.
- CIMPOR, 2008.** *2008 sustainability report (in Portuguese)*. Lisbon: CIMPOR.
- Coelho, A.Z., Torgal, F.P. e Saíd, J., 2009.** *The lime in the construction (in Portuguese)*. Guimarães: TecMinho.
- Coito, S., 2008.** *Probabilistic evaluation of the useful life of concrete structures under the action of carbonation and chlorides (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.

- Commandré, J.M., Salvador, S. e Nzihou, A., 2007.** Reactivity of Laboratory and Industrial Limes. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(4), pp.473-480.
- Cordeiro, L., 2009.** *Analysis of the variation of the amorphism index of rice hull ash on pozzolanic activity (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Rio Grande do Sul.
- Correia, J., 2013.** *Hygroscopicity assessment of current materials (in Portuguese)*. MSc. Technical University of Lisbon. Higher Technical Institute.
- Coutinho, A., 2006a.** *Manufacturing and properties of concrete - Volume I (in Portuguese)*. 4th ed. Lisbon: LNEC.
- Coutinho, A., 2006b.** *Manufacturing and properties of concrete - Volume II (in Portuguese)*. 2nd ed. Lisbon: LNEC.
- Coutinho, A. e Gonçalves, A., 1994.** *Manufacturing and properties of concrete - Volume III (in Portuguese)*. 2nd ed. Lisbon: LNEC.
- CPPE, 1995.** Fly ash: cement and concrete applications (in Portuguese). *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, March(56), pp.13-15.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A. e Palomo, A., 2010.** Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel*, 89(11), pp.3185-3192.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Torre, A.G.d.I., Aranda, M.A.G. e Palomo, A., 2007.** An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 37(5), pp.671-679.
- Cui, D., Sun, W. e Banthia, N., 2018.** Use of tomography to understand the influence of preconditioning on carbonation tests in cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, 88, pp.52-63.
- Cunha, A. e Helene, P., 2001.** *Depassivation of concrete armor by carbonation (in Portuguese)*. São Paulo: University of São Paulo.
- Czarnecki, L. e Woyciechowski, P., 2015.** Modelling of concrete carbonation; is it a process unlimited in time and restricted in space? *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 63(1), pp.43-54.
- Dal Molin, D., 1988.** *Cracks in reinforced concrete structures: analysis of typical manifestations and survey of cases that occurred in the State of Rio Grande do Sul (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Rio Grande do Sul.
- Dal Ri, M., 2002.** *Effects of the addition of hydrated lime in concrete with high levels of mineral addition on the penetration of chlorides and in the aqueous solution of the pores of the concrete (in Portuguese)*. PhD thesis. Federal University of Santa Maria.
- de Oliveira Andrade, J.J., Possan, E., Squiavon, J.Z. e Ortolan, T.L.P., 2018.** Evaluation of mechanical properties and carbonation of mortars produced with construction and demolition waste. *Construction and Building Materials*, 161, pp.70-83.
- Delagrave, A., Pigeon, M., Marchand, J. e Revertã©gat, A.I., 1996.** Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes (Part II). *Cement and Concrete Research*, 26(5), pp.749-760.
- Delmi, M.M.Y., 2004.** *Study of hydration and carbonation-water exchange coupling in mortars and concrete (in French)*. PhD thesis. University of La Rochelle.
- Deng, X., Li, J., Lu, Z., Chen, J., Luo, K. e Niu, Y., 2020.** Effect of hydrated lime on structures and properties of decorative rendering mortar. *Construction and Building Materials*, 256, p119485.
- Dias, T., 2011.** *Action of the polymer on the corrosion rate of steel induced by carbonation in cementitious mortars: study of cementitious mortars modified with polymers (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.

- Dindi, A., Quang, D.V., Vega, L.F., Nashef, E. e Abu-Zahra, M.R.M., 2019.** Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage. *Journal of CO₂ Utilization*, 29, pp.82-102.
- Drouet, E., 2010.** *Impact of temperature on carbonation process of cementitious materials (in French)*. PhD thesis. University of Cachan.
- Dunster, A.M., 1989.** An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 2(7), pp.99-106.
- Eglinton, M., 2006.** Resistance of concrete to sestructive agencies. In: M. Eglinton ed. *L'eas chemistry of cement and concrete*. Oxford: Butterworth-Heinemann. Ch.7.
- Ekolu, S.O., 2018.** Model for practical prediction of natural carbonation in reinforced concrete: Part 1- formulation. *Cement and Concrete Composites*, 86, pp.40-56.
- Ergenç, D. e Fort, R., 2018.** Accelerating carbonation in lime-based mortar in high CO₂ environments. *Construction and Building Materials*, 188, pp.314-325.
- ERMCO, 2012.** *Ready-mixed concrete industry statistics-year 2011*. Brussels.
- ERMCO, 2018.** *Ready-mixed concrete industry statistics-year 2018*. Brussels.
- Fan, M. e Brown, R.C., 2001.** Comparison of the loss-on-ignition and thermogravimetric analysis techniques in measuring unburned carbon in coal fly ash. *Energy & Fuels*, 15(2001), pp.1414-1417.
- Fantu, T., Alemayehu, G., Kebede, G., Abebe, Y., Selvaraj, S.K. e Paramasivam, V., 2021.** Experimental investigation of compressive strength for fly ash on high strength concrete C-55 grade. *Materials Today: Proceedings*.
- Faria, M., 2004.** *Mortar coating for old masonry (in Portuguese)*. PhD thesis. New University of Lisbon.
- Felix, E.F., Carrazedo, R. e Possan, E., 2021.** Carbonation model for fly ash concrete based on artificial neural network: Development and parametric analysis. *Construction and Building Materials*, 266, p121050.
- Feng, B., Yong, A.K. e An, H., 2007.** Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process. *Materials Science and Engineering: A*, 445–446(0), pp.170-179.
- Fernández-Jimenez, A., de la Torre, A.G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M.M. e Aranda, M.A.G., 2006a.** Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I: potential ash reactivity. *Fuel*, 85(5-6), pp.625-634.
- Fernández-Jimenez, A., de la Torre, A.G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M.M. e Aranda, M.A.G., 2006b.** Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: degree of reaction. *Fuel*, 85(14–15), pp.1960-1969.
- Fernández-Jiménez, A. e Palomo, A., 2003.** Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 82(18), pp.2259-2265.
- Ferraz, E., C.S.F, G. e P, W., 2008.** Kaolins of North-West Portugal (in Polish). *Materiały Ceramiczne*, 60, pp.58-63.
- Ferreira, J.C. e Patino, C.M., 2015.** What does p-value really mean? (in Portuguese). *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, 41(5), p1.
- Ferreira, R.M., 2000.** *Evaluation of concrete durability tests (in Portuguese)*. MSc. University of Minho.
- Field, A., 2009.** *Discovering Statistics with SPSS (in Portuguese)*. 2nd ed. São Paulo: LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil).
- Figueiredo, E.P. e Meira, G., 2013.** Reinforcement corrosion of concrete structures: technical bulletin (in Portuguese). In: ALCONPAT ed. *What is in construction (in Portuguese)*. Mérida, México: ALCONPAT Int. Ch.BT 06.
- Figueiredo, E.P., O´Reilly, V., Wanderlay, F., Rodrigues, G.S.S. e Tula, L., 2008.** Diagnostic guidance (in Spanish). In: P. Helene ed. *Manual of repair, protection and reinforcement of concrete structures (in Spanish)*. São Paulo: Degussa Construction Chemical Brasil. Ch.02.

- Filho, J., 2002a.** *Effects of the addition of hydrated lime on oxygen permeability and capillary absorption of concrete with high levels of mineral additions (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Santa Maria.
- Filho, J., 2002b.** *Mixed linear models: structures of matrices of variances and covariance and model selection (in Portuguese)*. PhD thesis. University of São Paulo.
- Filho, J., 2008.** *Systems portland cement, fly ash and hydrated lime: hydration mechanism, microstructure and carbonation of concrete (in Portuguese)*. PhD thesis. University of São Paulo.
- Földvári, M., 2011.** *Handbook of thermogravimetric system of minerals*. Budapest: Geological Institute of Hungary.
- Fontes, A., 2011.** *Influence of curing conditions on the carbonation of traditional mortars with aerial lime-based binder: methods of analysis (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Fontinha, I. e Salta, M., 2007.** *Metallic components in construction: corrosion behavior and its prevention*. 3rd ed. Lisbon: LNEC.
- Freitas Jr., J., 2005.** *Comparative study of dosing methods for high-strength concretes using materials available in the metropolitan region of Curitiba (in Portuguese)*. PhD thesis. Federal University of Paraná.
- Fu, X., Wang, Z., Tao, W., Yang, C., Hou, W., Dong, Y. e Wu, X., 2002.** Studies on blended cement with a large amount of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 32(7), pp.1153-1159.
- Galina, N.R., Arce, G.L.A.F. e Ávila, I., 2019.** Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: Data analysis and relevance of the theme. *Minerals Engineering*, 142, p105879.
- Gentil, V., 2003.** *Corrosion (in Portuguese)*. 4th ed. Rio de Janeiro: LTC Editora.
- Glavind, M. e Jepsen, M., 2002.** Evaluation of green concrete types. XVIII Symposium on nordic concrete research, Helsingør.
- Gollakota, A.R.K., Volli, V. e Shu, C.-M., 2019.** Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of The Total Environment*, 672, pp.951-989.
- Gomes, A., Pinto, A.P.F. e Pinto, J.B., 2013.** Gypsum and lime of construction (in Portuguese). [e-book] Lisbon. Higher Technical Institute.
- Gomes, C., 1988.** *Clays: what they are and what they are for (in Portuguese)*. Lisbon: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gonen, T. e Yazicioglu, S., 2007.** The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*, 21(5), pp.1040-1045.
- Górka, M. e Lewicka-Szczebak, D., 2013.** One-year spatial and temporal monitoring of concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO₂ in a Wrocław (SW Poland) city area. *Applied Geochemistry*, 35(2013), pp.7-13.
- Gouveia, J., 2004.** *Concrete degradation due to carbonation phenomena: consequences on the reinforcement of buildings after the 1950s in Lisbon (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Gregg, S.J. e Sing, K.S.W., 1982.** *Adsorption surface area and porosity*. 2nd edition ed. London: Academic Press.
- Groves, G.W., Brough, A., Richardson, I.G. e Dobson, C.M., 1991.** Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes due to Carbonation. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(11), pp.2891-2896.
- Gulikers, J., 2005.** Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement. *Materials and Corrosion*, 56(6), pp.393-403.
- Hache, E., Simoën, M., Seck, G.S., Bonnet, C., Jabberi, A. e Carcanague, S., 2020.** The impact of future power generation on cement demand: An international and regional assessment based on climate scenarios. *International Economics*, 163, pp.114-133.
- He, R. e Jia, H., 2011.** Carbonation depth prediction of concrete made with fly ash. *The Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 16(E), pp.605-614.

- Helene, P., 1993.** *Contribution to the study of corrosion in concrete reinforcement (in Portuguese)*. PhD thesis. Federal University of Paraná.
- Helene, P., 2008.** Introduction (in Spanish). In: P. Helene ed. *Manual of repair, protection and reinforcement of concrete structures (in Spanish)*. São Paulo: Degussa Construction Chemical Brasil.
- Helmuth, R., 1987.** *Fly ash in cement and concrete*. Skokie, IL: Portland Cement Association.
- Herath, C., Gunasekara, C., Law, D.W. e Setunge, S., 2020.** Performance of high volume fly ash concrete incorporating additives: A systematic literature review. *Construction and Building Materials*, 258, p120606.
- Herdeiro, J., 2017.** *Cement matrix pastes with high volume of fly ash and calcium hydroxide (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Minho.
- Ho, D.W.S. e Lewis, R.K., 1987.** Carbonation of concrete and its prediction. *Cement and Concrete Research*, 17(3), pp.489-504.
- Hoppe, A., 2008.** *Carbonation in concrete with no grinding rice husk ash (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Santa Maria.
- Hossain, M.M., Karim, M.R., Hasan, M., Hossain, M.K. e Zain, M.F.M., 2016.** Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review. *Construction and Building Materials*, 116, pp.128-140.
- Houst, Y.F., 1992.** *Gas diffusion, carbonation and removal of hardened cement paste (in French)*. PhD thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Houst, Y.F., 1994.** Distribution profile of carbonates formed during natural carbonation (in French). In: *third CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete (Supplementary Papers)*. Nice.
- Houst, Y.F., 1996.** The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 2(1996), pp.49-66.
- Houst, Y.F., 1997.** Microstructural changes of hydrated cement paste due to carbonation. In: K. L. Scrivener and Y. J.F. eds. *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. London: Spon.
- Houst, Y.F., Bazant, Z.P. e Carol, I., 1993.** Influence of moisture on carbonation shrinkage kinetics of hydrated cement paste. In: Z. P. Bazant and I. Carol eds. *Creep and Shrinkage of Concrete*. London: Spon, pp. 121-126.
- Houst, Y.F., Roelfstra, P.E. e Wittmann, F.H., 1983.** A model to predict service life of concrete structures. International Colloquium on Materials Science and Restoration, Esslingen.
- Houst, Y.F. e Wittmann, F., 1994.** Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 24, pp.1165-1176.
- Houst, Y.F. e Wittmann, F.H., 2002.** Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 32(12), pp.1923-1930.
- Hussain, R. e Ishida, T., 2009.** Critical Carbonation Depth for Initiation of Steel corrosion in Fully Carbonated Concrete and Development of Electrochemical Carbonation Induced Corrosion Model. *International Journal of Electrochemical Science*, 4.
- Hwang, K.R., Noguchi, T. e Tomosawa, F., 1998.** Effects of fine aggregate replacement on the rheology, compressive strength and carbonation properties of fly ash and mortar. 6th International conference on the use of fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Bangkok, ACI SP-178.
- Hyvert, N., 2009.** *Application of the probabilistic approach to the durability of precast concrete products (in French)*. PhD thesis. Université Paul Sabatier.
- Ibáñez, J., Font, O., Moreno, N., Elvira, J.J., Alvarez, S. e Querol, X., 2013.** Quantitative Rietveld analysis of the crystalline and amorphous phases in coal fly ashes. *Fuel*, 105, pp.314-317.
- IPQ, 2000.** *NP EN 933-1:2000 Tests for geometrical properties of aggregates. Part 1: determination of particle size distribution. Sieving method (in Portuguese)*. Caparica: IPQ.

- IPQ, 2002a.** *NP EN 1097-3:2002 Tests for geometrical properties of aggregates. Part 5: determination of loose bulk density and voids (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2002b.** *NP EN 1097-5:2002 Tests for geometrical properties of aggregates. Part 5: determination of the water content by drying in a ventilated oven (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2002c.** *NP EN 12350-2:2002 Testing fresh concrete. Part 2: slump test (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2002d.** *NP EN 12350-6:2002 Testing fresh concrete. Part 6: density (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2003a.** *NP EN 1008:2003 Mixing water for concrete. Specification for sampling, testing and assessing the suitability of water, including water recovered from processes in the concrete industry, as mixing water for concrete (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2003b.** *NP EN 1097-6:2003/A1:2010 Tests for mechanical and physical properties of aggregates. Part 6: determination of particle density and water absorption.* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2003c.** *NP EN 12390-3:2003 Testing hardened concrete. Part 3: compressive strength of test specimens (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2006a.** *EN 196-1:2006 Cements test methods. Part 1: determination of strength (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2006b.** *EN 196-2:2006 Cements test methods. Part 2: chemical analysis of cement (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2006c.** *EN 196-3:2006 Cements test methods. Part 3: determination of setting times and soundness (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2006d.** *EN 196-5:2006 Cements test methods. Part 5: pozzolanicity test for pozzolanic cement (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2006e.** *EN 196-6:2006 Cements test methods. Part 6: determination of fineness (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2007a.** *NP EN 206-1:2007 Concrete. Part 1: specification, performance, production and conformity (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2007b.** *NP EN 12504-4:2007 Concrete tests on structures. Part 4: speed determination of ultrasound propagation (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2011.** *NP EN 197-1:2011 Cement. Part 1: composition, specifications and conformity criteria for common cements (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- IPQ, 2012.** *EN 450-1:2012 Fly ash for concrete. Part 1: definition, specifications and conformity criteria (in Portuguese).* Caparica: IPQ.
- Isaia, G.C., 1997.** Synergic action of fly ash in ternary mixtures with silica fume and rice husk ash. *International Congress on the Chemistry of Cement.*
- Isaia, G.C. e Gastaldini, A.L.G., 2004.** Environmental and economic perspectives of concrete with high levels of mineral additions: a case study (in Portuguese). *Ambiente Construído*, 4(2), pp.19-30.
- Isaia, G.C. e Gastaldini, A.L.G., 2009.** Concrete sustainability with very high amount of fly ash and slag. *IBRACON structures and materials journal*, 2(3 (September)), pp.244-253.
- Isaia, G.C., Gastaldini, A.L.G. e Moraes, R., 2003.** Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, 25(1), pp.69-76.
- ISO, 2004.** *7500-1: 2004. Metallic materials - Verification of static uniaxial testing machines. Part 1: tension/compression testing machines - Verification and calibration of the force-measuring system.* Geneva, Switzerland: ISO (International Organization for Standardization).

- Izumi, Y., Iizuka, A. e Ho, H.-J., 2021.** Calculation of greenhouse gas emissions for a carbon recycling system using mineral carbon capture and utilization technology in the cement industry. *Journal of Cleaner Production*, p127618.
- Janotka, I., Bačuvčík, M. e Paulík, P., 2018.** Low carbonation of concrete found on 100-year-old bridges. *Case Studies in Construction Materials*, 8(2018), pp.97-115.
- Jerônimo, V., 2015.** *Study of concrete durability with added waste from clay industry focusing on corrosion of armor (in Portuguese)*. PhD thesis. Federal University of Rio Grande do Sul.
- Juraitis, K.R., Domiciano, J.B., Sano, W. e Dotto, C.T., 1989.** Differential thermal analysis method using the known heat flow technique (in Portuguese). *Semina: ciências exatas e tecnológicas*, 10(4).
- Justnes, H., Skocek, J., Østnor, T.A., Engelsen, C.J. e Skjølsvold, O., 2020.** Microstructural changes of hydrated cement blended with fly ash upon carbonation. *Cement and Concrete Research*, 137, p106192.
- Kang, S.-H., Kwon, Y.-H. e Moon, J., 2020.** Controlling the hydration and carbonation in lime-based materials: Advantage of slow carbonation in CO₂ curable construction materials. *Construction and Building Materials*, 249, p118749.
- Kara De Maeijer, P., Craeye, B., Snellings, R., Kazemi-Kamyab, H., Loots, M., Janssens, K. e Nuyts, G., 2020.** Effect of ultra-fine fly ash on concrete performance and durability. *Construction and Building Materials*, 263, p120493.
- Kerr, E.A., 2007.** *Damage Mechanisms and Repairability of High Strength Concrete Exposed to Elevated Temperatures*. PhD. University of Notre Dame.
- Khan, M.I. e Lynsdale, C.J., 2002.** Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 32(1), pp.123-131.
- Khan, M.I., Lynsdale, C.J. e Waldron, P., 2000.** Porosity and strength of PFA/SF/OPC ternary blended paste. *Cement and Concrete Research*, 30(8), pp.1225-1229.
- Khunthongkeaw, J., Tangtermsirikul, S. e Leelawat, T., 2006.** A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, 20(9), pp.744-753.
- Kincaid, C., 2005 (online).** Guidelines for selecting the covariance structure in mixed. In: *SAS conference proceedings: SAS users group international 30*. Philadelphia, Pennsylvania, USA, April 10-13.
- Krithika, J. e Ramesh Kumar, G.B., 2020.** Influence of fly ash on concrete – A systematic review. *Materials Today: Proceedings*, 33, pp.906-911.
- Kumar, M.K. e Nagendra, S.M.S., 2015.** Characteristics of ground level CO₂ concentrations over contrasting land uses in a tropical urban environment. *Atmospheric Environment*, 115(2015), pp.286-294.
- Lagerblad, B., 2001.** *Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions*. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute.
- Lagerblad, B., 2005.** *Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art*. Stockholm: CBI.
- Langford, P. e Broomfield, J., 1987.** Monitoring the corrosion of reinforcing steel. *Construction Repair*, 1(2), pp.32-36.
- LCPC, 2002.** *Test Methods N. 58:2002 Techniques and methods of laboratories and bridges and roads (in French)*. Paris: LCPC (Laboratoire Central des ponts et chaussées).
- Lee, H.J., Kim, D.G., Lee, J.H. e Cho, M.S., 2012.** A study for carbonation degree on Concrete using a phenolphthalein indicator and fourier-transform infrared spectroscopy. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 34(62), pp.184-190.

- Leming, M.L., Ahmad, S.H., Zia, P., Schemmel, J.J., Elliott, R.P. e Naaman, A.E., eds. 1990.** High performance concretes: an annotated bibliography 1974-1989. Washington, D.C., Strategic Highway Research Program.
- Li, B., Sun, Z., Hu, K. e Yang, J., 2020.** Influence of carbonation on the volume change of hardened cement pastes. *Construction and Building Materials*, 260, p119709.
- Li, G., Dong, L., Bai, Z.a., Lei, M. e Dua, J., 2017.** Predicting carbonation depth for concrete with organic film coatings combined with ageing effects. *Construction and Building Materials*, 142(2017), pp.59-65.
- Li, Z., Xu, G. e Shi, X., 2021.** Reactivity of coal fly ash used in cementitious binder systems: A state-of-the-art overview. *Fuel*, 301, p121031.
- Liang, M.-T., Qu, W. e Liang, C.-H., 2002.** Mathematical modeling and prediction method of concrete carbonation and its applications. *Journal of Marine Science and Technology*, 10(2), pp.128-135.
- Liang, M.T. e Lin, S.-M., 2003.** Mathematical modeling and applications for concrete carbonation. *Journal of Marine Science and Technology*, 11(1), pp.20-33.
- Liu, M., Zhu, X., Pan, C., Chen, L., Zhang, H., Jia, W. e Xiang, W., 2016.** Spatial variation of near-surface CO₂ concentration during spring in Shanghai. *Atmospheric Pollution Research*, 7(2016), pp.31-39.
- Liu, Z. e Meng, W., 2021.** Fundamental understanding of carbonation curing and durability of carbonation-cured cement-based composites: A review. *Journal of CO₂ Utilization*, 44, p101428.
- LNEC, 1979.** *E 64-1979 Cements. Determination of the density (in Portuguese)*. Lisbon: LNEC.
- LNEC, 1993a.** *E 391-1993 LNEC E 391-1993. Concretes: determination of carbonation resistance (in Portuguese)*. Lisbon: LNEC.
- LNEC, 1993b.** *E 394-1993 Determination of water absorption by immersion (in Portuguese)*. Lisbon: LNEC.
- LNEC, 2005a.** *E 464-2005 Concretes: a prescriptive methodology for a 50 and 100 year project lifetime face to environmental actions (in Portuguese)*. Lisbon: LNEC.
- LNEC, 2005b.** *E 465-2005 Concretes: methodology to estimate the performance properties that allow to satisfy the lifetime of reinforced or prestressed concrete structures under environmental exposures XC and XS*. Lisbon: LNEC.
- Lo, T.Y., Liao, W., Wonga, C.K. e Tang, W., 2016.** Evaluation of carbonation resistance of paint coated concrete for buildings. *Construction and Building Materials*, 107(2016), pp.299-306.
- Lo, Y. e Lee, H.M., 2002.** Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. *Building and Environment*, 37(5), pp.507-514.
- López-Arce, P., Gómez-Villalba, L.S., Martínez-Ramírez, S., Álvarez de Buergo, M. e Fort, R., 2011.** Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs. *Powder Technology*, 205(1), pp.263-269.
- Lowell, S. e Shields, J.E., 1983.** Hysteresis in Mercury Porosimetry. In: D. R. Rossington, R. A. Condrate and R. L. Snyder eds. *Advances in Materials Characterization*. Boston, MA: Springer US, pp. 133-146.
- Lusical, 2012.** *Product specification sheet: hydrated lime H100 (in Portuguese)*: Lusical-Companhia lusitana de cal SA.
- Malheiro, R., 2018.** *Concrete durability to combined action of carbonation and chloride ions considering the presence of fly ash (in Portuguese)*. PhD thesis. University of Minho.
- Malheiro, R., Camões, A., Meira, G., Ferreira, R.M., Amorim, T. e Reis, R., 2014.** Evaluation of cementitious matrix containing fly ash across the combined action of carbonation and chloride ions (in Portuguese). In: LNEC, *5as Jornadas Portuguesas de Engenharia de Estruturas 2014*. Lisbon, November 26-27, Lisbon: LNEC.

- Malheiro, R., Ferreira, R.M., Camões, A. e Ribeiro, B., 2013.** Sensitivity analysis of the parameters of a model to predict the carbonation depth and its application in real structures (in Portuguese). In: Federal Institute of Education Science and Technology of Paraíba, *IX Congresso Internacional sobre Patologia e Recuperação de Estruturas (CINPAR 2013)*. João Pessoa-PB, Brazil, June 2-5.
- Malhotra, V.M. e Mehta, P.K., 2008.** *High performance, high-volume fly ash concrete for building sustainable and durable structure*. 3rd ed. Ottawa.
- Malinowski, R., 1979.** Concretes and mortars in ancient aqueducts. *Concrete International*, 1(1), pp.66-76.
- Malviya, R. e Chaudhary, R., 2006.** Evaluation of leaching characteristics and environmental compatibility of solidified/stabilized industrial waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 8(1), pp.78-87.
- Margalha, M.G., 2011.** *Mortars: supporting document to heritage conservation and recovery classes (in Portuguese)*. Évora, University of Évora.
- Martin-Calle, 1989.** *Pozzolanicity of thermally activated clays: Influence of mineralogy and calcination conditions (in French)*. PhD thesis. INSA de Toulouse.
- Martínez, S., 2005.** Archs: evolution and future trends (in Spanish). *Revista de obras públicas*, Enero 2005(3451), pp.7-24.
- Massazza, F., 1998.** 10 - Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: P. C. Hewlett ed. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 471-635.
- Mata, V., 1998.** *Characterization of porous media: porosimetry, 3D modeling and serial tomography. Application to catalytic supports (in Portuguese)*. PhD. University of Oporto.
- Matsushita, F., Aono, Y. e Shibata, S., 2000.** Carbonation degree of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(2000), pp.1741-1745.
- McPolin, D.O., Basheer, P.A.M., Long, A.E., Grattan, K.T.V. e Sun, T., 2007.** New test method to obtain pH profiles due to carbonation of concretes containing supplementary cementitious materials. *Journal of materials in civil engineering*, 19(11), pp.936-946.
- Medeiros, M.H.F. e Grochoski, M., 2007.** Cantilever slabs: why do some fall? *Concreto & Construções*, 46(0), pp.95-103.
- Medeiros, M.H.F., Raisdorfer, J. e Filho, J., 2017.** Influence of active silica and metakaolin on the rate of carbonation of concrete: relation with resistance, absorption and w/c ratio (in Portuguese). *Ambiente Construído*, [e-journal] 17(4). Available through: <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212017000400189> [Accessed 18-10-2017].
- Medeiros, R., 2018.** *Study of the influence of fly ash characteristics on the properties of fresh and hardened concrete: proposal for a simplified method in mortar (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Santa Catarina.
- Meggi, V., 2008.** *Effect of paint degradation on the protection of concrete from carbonation (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Mehta, P.K., 1998.** Role of pozzolanic and cementitious material in sustainable development of the concrete industry. 6th International conference on the use of fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Bangkok, ACI SP-178.
- Mehta, P.K., 2002.** Greening of the concrete industry for sustainable development. *Concrete International*, 24(7), pp.23-28.
- Mehta, P.K., 2004.** High performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development. International workshop on sustainable development and concrete technology, Beijing, Iowa State University.

- Mehta, P.K. e Aïtcin, P.C., 1990.** Principals underlying the production of high performance concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, 12(2), pp.70-78.
- Mehta, P.K. e Monteiro, P., 2008.** *Concrete: microstructure, properties and materials (in Portuguese)*. 3rd ed. São Paulo: IBRACON.
- Meier, S.A., Peter, M.A., Muntean, A. e Böhm, M., 2005.** *Modelling and simulation of concrete carbonation with internal layers*. Bremen. Available at:> <http://www.math.uni-bremen.de/zetem/cms/media.php/262/report0502.pdf>.
- Melo, G., 2010.** *Optimization and development of processes in a company producing calcium carbonate (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Micromeritics, 2005.** *AutoPore IV 9500 - Operator's Manual*. Norcross, USA, Micromeritics Instrument Corp.
- Moffatt, E.G., Thomas, M.D.A. e Fahim, A., 2017.** Performance of high-volume fly ash concrete in marine environment. *Cement and Concrete Research*, 102, pp.127-135.
- Mohamad, N., Muthusamy, K., Embong, R., Kusbiantoro, A. e Hashim, M.H., 2021.** Environmental impact of cement production and Solutions: A review. *Materials Today: Proceedings*.
- Mohebbi, M., Rajabipour, F. e Scheetz, E.B., 2015.** Reliability of loss on ignition (LOI) Test for: determining the unburned carbon content in fly ash. In: *World of coal ash*. Nashville, Tennessee, May 5-7, Pennsylvania State University.
- Monasterio-Guillot, L., Alvarez-Lloret, P., Ibañez-Velasco, A., Fernandez-Martinez, A., Ruiz-Agudo, E. e Rodriguez-Navarro, C., 2020.** CO₂ sequestration and simultaneous zeolite production by carbonation of coal fly ash: Impact on the trapping of toxic elements. *Journal of CO₂ Utilization*, 40, p101263.
- Monteiro, A., 2004.** *Multilayer PVD coatings with electrochromic behavior (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Minho.
- Monteiro, I., 2010.** *Model of evolution of carbonation in reinforced concrete elements (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Monteiro, I., Branco, F.A., Brito, J. e Neves, R., 2012.** Statistical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures. *Construction and Building Materials*, 29(2012), pp.263-269.
- Montemor, M.F., Simões, A.M.P. e Ferreira, M.G.S., 2003.** Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement and Concrete Composites*, 25(4), pp.491-502.
- Morandau, A.E. e White, C.E., 2015.** In situ X-ray pair distribution function analysis of accelerated carbonation of a synthetic calcium-silicate-hydrate gel. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), pp.8597-8605.
- Moreno, M., Morris, W., Alvarez, M.G. e Duff, G.S., 2004.** Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: effect of carbonation and chloride content. *Corrosion Science*, 46(2004), pp.1681-2699.
- Nepomuceno, M., 1999.** *Concrete composition study (in Portuguese)*. Pedagogical aptitude tests and scientific capability. University of Beira Interior.
- Neves, R., Fonseca, B.S., Branco, F., Brito, J. e Montemor, M.F., 2015.** Assessing concrete carbonation resistance through air permeability measurements. *Construction and Building Materials*, 82(2015), pp.304-309.
- Neville, A., 1994.** *Properties of concrete*. 3rd ed. Singapore: Longman Scientific & Technical.
- Neville, A., 2003.** Can we determine the age of cracks by measuring carbonation? Part 1. *Concrete International*, 25(12), pp.76-79.
- Ngala, V.T. e Page, C.L., 1997.** Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 27(7), pp.995-1007.

- Ngala, V.T., Page, C.L., Parrott, L.J. e Yu, S.W., 1995.** Diffusion in cementitious materials: II, further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured OPC and OPC/30%PFA pastes. *Cement and Concrete Research*, 25(4), pp.819-826.
- Nilsson, L.-O. e Fridh, K., 2009.** *CO₂-cycle in cement and concrete: part 1: examination of a previous NIC-project - part 2: further literature study on mechanisms/models*. [pdf]. Lund: L. University.
- Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K. e Takebe, T., 1992.** Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22(1), pp.6-14.
- NOAA, 2020.** *Global greenhouse gas reference network: Trends in atmospheric carbon dioxide*. [online]. Mauna Loa: NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Available at: ><https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>> [Accessed 08-01-2021].
- O'Looney, D. e Paviá, S., 2015.** A Study of the functionality of hydrated lime as an admixture. *Journal of Materials Science Research*, 4(1), pp.1-11.
- Ochsendorf, J., Norford, L., Brown, D., Durschlag, H., Hsu, S., Love, A., Santero, N., Swei, O., Webb, A. e Wildnauer, M., 2011.** *Methods, impacts, and opportunities in the concrete building life cycle*. Massachusetts.
- Oriols, N., Salvadó, N., Pradell, T. e Butí, S., 2020.** Amorphous calcium carbonate (ACC) in fresco mural paintings. *Microchemical Journal*, 154, p104567.
- Otieno, M., Ikotun, J. e Ballim, Y., 2019.** Experimental investigations on the influence of cover depth and concrete quality on time to cover cracking due to carbonation-induced corrosion of steel in RC structures in an urban, inland environment. *Construction and Building Materials*, 198, pp.172-181.
- Otieno, M., Ikotun, J. e Ballim, Y., 2020.** Experimental investigations on the effect of concrete quality, exposure conditions and duration of initial moist curing on carbonation rate in concretes exposed to urban, inland environment. *Construction and Building Materials*, 246, p118443.
- Palomo, Á., Alonso, S. e Fernandez-Jiménez, A., 2004.** Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), pp.1141-1145.
- Papadakis, V.G., 1999a.** Effect of fly ash on Portland cement systems: part I. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 29(11), pp.1727-1736.
- Papadakis, V.G., 1999b.** Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(1), pp.79-86.
- Papadakis, V.G., 2000a.** Effect of fly ash on Portland cement systems: Part II. High-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 30(10), pp.1647-1654.
- Papadakis, V.G., 2000b.** Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 30(2), pp.291-299.
- Papadakis, V.G., Fardis, M.N. e Vayenas, C.G., 1992a.** Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Materials and Structures*, 25(5), pp.293-304.
- Papadakis, V.G., Fardis, M.N. e Vayenas, C.G., 1992b.** Hydration and carbonation of pozzolanic cements. *Materials Journal*, 89(2), pp.119-130.
- Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. e Fardis, M.N., 1991.** Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Materials Journal*, 88(4), pp.363-373.
- Parrott, L.J., 1990.** Damage caused by carbonation of reinforced concrete. *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, 23(135), pp.230-234.
- Pegop, 2013.** *Fly ash from the Pego thermoelectric plant: self-control (in Portuguese)*. [email] (Personal communication).
- Pera, J., Ambroise, J. e Messi, A., 1998.** Pozzolanic activity of calcined laterite. *Silicates Industriels*, 63, pp.107-111.

- Pereira, A., 2006.** *SPSS: practical guide. Data analysis for social sciences and psychology (in Portuguese)*. 6th ed. Lisbon: Edições Sílabo.
- Perry, R.H., 1999.** *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th ed. New York: McGraw-Hill.
- Pillai, R., Gettu, R. e Santhanam, M., 2020.** Use of supplementary cementitious materials (SCMs) in reinforced concrete systems – Benefits and limitations. *Revista ALCONPAT*, 10, pp.147-164.
- Pina, F., 2009.** *Carbonation resistance of repair mortars for reinforced concrete structures: study of cementitious and cementitious mortars modified with polymers (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Pinho, F., 2011.** *The role of metakaolin in protecting concrete against the action of chlorides (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Aveiro.
- Pinto, A.T., 2004.** *Binding systems obtained by metakaolin alkaline activation (in Portuguese)*. MSc. University of Minho.
- Pires, S., 2011.** *Comparative study of the concrete compressive strength in normalized specimens and concreted structure (in Portuguese)*. MSc thesis. New University of Lisbon.
- Plummer, L.N. e Busenberg, E., 1982.** The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6), pp.1011-1040.
- Polito, G., 2006.** *Corrosion in reinforced concrete structures: causes, mechanisms, prevention and recovery (in Portuguese)*. Specialty thesis. Federal University of Minas Gerais.
- Pontes, J., 2011.** *Reactivity of pozzolans for mortars and concrete (in Portuguese)*. MSc thesis. New University of Lisbon.
- Pourbaix, M., 1974.** *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Brussels: CEBELCOR.
- PROCLIRA, 2007.** *Air pollution and ozone layer: module 5 (in Portuguese)*. Available at: ><http://www.proclira.uevora.pt/modulos/modulo5.pdf>> [Accessed August 3, 2013].
- Qian, X., Wang, J., Fang, Y. e Wang, L., 2018.** Carbon dioxide as an admixture for better performance of OPC-based concrete. *Journal of CO₂ Utilization*, 25, pp.31-38.
- Qiu, Q., 2020.** A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques. *Construction and Building Materials*, 247, p118503.
- Quarcioni, V.Â., Cincotto, M.A., Kobelnik, M. e Ribeiro, C.A., 2014.** Thermal study of Portland cement under different hydration conditions (in Portuguese). In: *IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*. Serra Negra, SP, 9-12 November 2014.
- Raisdorfer, J., 2015.** *Influence of adding or replacing mineral additions to Portland cement: effects on carbonation, capillary absorption and resistivity of concretes (in Portuguese)*. MSc thesis. Federal University of Paraná.
- Ramachandran, V.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J. e Delgado, A.H., 2002.** *Handbook of thermal analysis of construction materials*. New York: Noyes Publications.
- Raverdy, M., Brivot, F., Paillere, A.M. e Dron, R., 1980.** Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components. In: *7th international congress on the chemistry of cement*. Paris, International Congress on the Chemistry of Cement.
- Reimbrecht, E.G., Bazzo, E. e Fredel, M.C., 1999.** Qualification of porous elements for use in capillary pumps (in Portuguese). In: COBEM99, *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*. São Paulo, November 22-26, Águas de Lindóia, São Paulo: COBEM99.
- Reis, R., 2009.** *Eco-efficient concretes incorporating fly ash and metakaolin (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Minho.
- Reis, R., Camões, A., Ribeiro, M. e Malheiro, R., 2016a.** Calcium hydroxide curing for accelerated carbonation testing of high volume fly ash cementitious blends. In: *ICCS16-II International Conference on Concrete Sustainability*. Madrid, June 2016 13-15.

- Reis, R., Ribeiro, M., Abrantes, J.C.C., Camões, A., Teixeira, E. e Malheiro, R., 2016b.** Methodology for analysis of the reactivity of coal fly ash using selective dissolution by hydrofluoric acid. *Key Engineering Materials*, 711, pp.1126-1133.
- Reis, R., Soares, J., Camões, A. e Ribeiro, M., 2018a.** Traditional coatings as protection of high volume fly ash concrete against carbonation (in Portuguese). In: ITECONS, *CLB-MCS 2018-3º Congresso Luso-Brasileiro Materiais de Construção Sustentáveis*. Coimbra, February 14-16, Coimbra: ITECONS.
- Reis, R.C., Ribeiro, M., Abrantes, J.C.C. e Camões, A., 2018b.** Quantification of glassy and vitreous phases of fly ash by selective dissolution with hydrofluoric acid (in Portuguese). In: GBPE, *Encontro Nacional Betão Estrutural 2018*. Lisbon, November 7-9, Lisbon: GBPE.
- Revert, A.B., De Weerd, K., Hornbostel, K. e Geiker, M.R., 2018.** Carbonation-induced corrosion: Investigation of the corrosion onset. *Construction and Building Materials*, 162, pp.847-856.
- Revert, A.B., Hornbostel, K., De Weerd, K. e Geiker, M.R., 2019.** Macrocement corrosion in carbonated Portland and Portland-fly ash concrete - Contribution and mechanism. *Cement and Concrete Research*, 116, pp.273-283.
- Ribeiro, D.V. e Abrantes, J.C.C., 2016.** Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. *Construction and Building Materials*, 111, pp.98-104.
- RILEM, 1988.** *CPC-18 Measurement of hardened concrete carbonation depth Materials and Structures*. Kluwer Academic Publishers.
- Rincón, O., Aleida, C., Carmen, A., Paulo, H. e Isabel, D., eds. 1997.** Manual for inspection, evaluation and diagnosis of corrosion in reinforced concrete structures (in Spanish). Habana, CYTED.
- Rocha Junior, C.A.F., Santos, S.C.A., Souza, C.A.G., Angélica, R.S. e Neves, R.F., 2012.** Zeolite synthesis from boilers fly ash: physical, chemical and mineralogical characterization (in Portuguese). *Cerâmica*, 58(345), pp.43-52.
- Rocha, K. e Júnior, A., 2018.** ANOVA repeated measures and their assumptions: step-by-step analysis of an experiment (in Portuguese). *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, 10, p29.
- Rodrigues, F.T. e Guimarães, A.T.C., 2008.** *Analysis of results for concretes with pozzolanic cement and ARI-RS (in Portuguese)*. Norcross, USA, Federal University of Rio Grande.
- Rodrigues, M., 1998.** *Durability of paint coatings for protection of reinforced concrete (in Portuguese)*. PhD thesis. University of Oporto.
- Rodrigues, R., Gaboreau, S., Gance, J., Ignatiadis, I. e Betelu, S., 2021.** Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring. *Construction and Building Materials*, 269, p121240.
- Sabir, B.B., Wild, S. e Bai, J., 2001.** Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), pp.441-454.
- Saeki, N., Takada, N. e Fujita, Y., 1984.** Influence of carbonation and sea water on corrosion of steel in concrete. *Trans. Jap. Concr. Inst.*, 6(1984), pp.155-162.
- Saetta, A.V. e Vitaliani, R.V., 2004.** Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: Part I: Theoretical formulation. *Cement and Concrete Research*, 34(4), pp.571-579.
- Saetta, A.V. e Vitaliani, R.V., 2005.** Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: Part II: Practical applications. *Cement and Concrete Research*, 35, pp.958-967.
- Saillio, M., Baroghel-Bouny, V., Pradelle, S., Bertin, M., Vincent, J. e d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., 2021.** Effect of supplementary cementitious materials on carbonation of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 142, p106358.

- Sampaio, J., Coutinho, J.S. e Sampaio, M.N., 2001.** Improvement of concrete performance by metakaolin (in Portuguese). In: *43° Congresso Brasileiro do Concreto*. Foz do Iguaçu, Brasil, IBRACON.
- Santos, P.d.S., 1989.** *Clay science and technology: volume 1 (in Portuguese)*. 2nd ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.
- Santos, T., 2014.** *Durability of repair methods for structures degraded by corrosion (in Portuguese)*. MSc thesis. ISEL.
- Sasatani, T., Torii, K. e Kawamura, M., 1995.** Five-year exposure test on longterm properties of concretes containing fly ash, blast-furnace slag, and silica fume. 5th International conference on the use of fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Milwaukee, ACI SP-153.
- Schibuola, L., Scarpa, M. e Tambani, C., 2016.** Natural ventilation level assessment in a school building by CO₂ concentration measures. *Energy Procedia*, 101(2016), pp.257-264.
- Schmitt, M., 2009.** *Characterization of the porous system of sealing rocks combining nitrogen adsorption and mercury intrusion (in Portuguese)*. MSc. Federal University of Santa Catarina.
- SECIL, 2014.** *Bulletin N. ACM-008/2014 - portland cement - EN 197-1 CEM I 42.5 R: results of Self-control (in Portuguese)*. Maceira-Liz: SECIL.
- Šelih, J., Sousa, A.C.M. e Bremner, T.W., 1996.** Moisture transport in initially fully saturated concrete during drying. *Transport in Porous Media*, 24(1), pp.81-106.
- Serrano, I.D. e Moreno, E.I., 2006.** Barrier films: an option against carbonation of reinforced concrete (in Castilian). *Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY*, 10-2(2006), pp.37-45.
- Sessa, T., 2017.** *Progressive collapse of reinforced concrete buildings (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Rio de Janeiro.
- Shu, Z., Wang, W., Cheng, C. e Tang, X., 2013.** Predicting method for time-dependent concrete carbonation depth (l): traditional model and its error distribution. *The Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 18(L), pp.2297-2308.
- Siddique, R., 2003.** Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the mechanical properties of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(4), pp.539-547.
- Siddique, R., 2011.** Properties of self-compacting concrete containing class F fly ash. *Materials & Design*, 32(3), pp.1501-1507.
- Simas, M., 2007.** *Concrete protection systems against carbonation (in Portuguese)*. MSc thesis. New University of Lisbon.
- Singh, N., Kumar, P. e Goyal, P., 2019.** Reviewing the behaviour of high volume fly ash based self compacting concrete. *Journal of Building Engineering*, 26, p100882.
- Slamečka, T. e Škvára, F., 2002.** The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of Portland cement pastes. *Ceramics – Silikáty*, 46(4), pp.152-158.
- Soares, J., 2015.** *Anti-carbonation thin coating (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Minho.
- Song, H.-W., Kwon, S.-J., Byun, K.-J. e Park, C.-K., 2006.** Predicting carbonation in early-aged cracked concrete. *Cement and Concrete Research*, 36(2006), pp.979-989.
- Sousa, M. e Rêgo, J., 2020.** Hydration of ternary cement pastes with metakaolin and nanosilica at early ages (in Portuguese). *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25.
- Stefanoni, M., Angst, U. e Elsener, B., 2018.** Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review. *Cement and Concrete Research*, 103, pp.35-48.
- Sulapha, P., Wong, S., Wee, T. e Swaddiwudhipong, S., 2003.** Carbonation of concrete containing mineral admixtures. *Journal of materials in civil engineering*, 15(2), pp.134-143.
- Sun, Y., Wang, K.Q. e Lee, H.S., 2021.** Prediction of compressive strength development for blended cement mortar considering fly ash fineness and replacement ratio. *Construction and Building Materials*, 271, p121532.

- Swamy, R.N., 1990.** Fly ash concrete-potential without misuse. *Materials and Structures*, 23(6), pp.397-411.
- Tam, V.W.Y., Gao, X.F. e Tam, C.M., 2005.** Carbonation around near aggregate regions of old hardened concrete cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp.1180-1186.
- Tate, M., 2005.** The most important property of cement-lime mortar in masonry construction is In: NLA Building Lime Group, *International Building Lime Symposium 2005*. Orlando, Florida, USA, 9-11 March, NLA Building Lime Group.
- Taylor, H., 1997.** *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Academic Press.
- Teir, S., Eloneva, S. e Zevenhoven, R., 2005.** Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 46(18-19), pp.2954-2979.
- Teixeira, B., 2007.** *High strength concrete (in Portuguese)*. MSc thesis. University of Lisbon.
- Teixeira, E., 2019.** *High volume coal and biomass fly ash eco-efficient concrete (in Portuguese)*. PhD thesis. University of Minho.
- Teixeira, E.R., Camões, A., Branco, F.G., Aguiar, J.B. e Figueiro, R., 2019.** Recycling of biomass and coal fly ash as cement replacement material and its effect on hydration and carbonation of concrete. *Waste Management*, 94, pp.39-48.
- Thiery, M., 2005.** *Model of atmospheric carbonation of cementitious materials: taken into account kinetic effects and microstructural and water changes (in French)*. PhD thesis. Ecole des Ponts Paris Tech.
- Toledo, F.R.D., Gonçalves, J.P., Americano, B.B. e Fairbairn, E.M.R., 2007.** Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. *Cement and Concrete Research*, 37(9), pp.1357-1365.
- Torgal, F.P., Miraldo, S., Labrincha, J.A. e De Brito, J., 2012.** An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: evaluation, use of SCMs and/or RAC. *Construction and Building Materials*, 36(2012), pp.141-150.
- Torman, V.B.L., Coster, R. e Riboldi, J., 2012.** Normality of variables: diagnosis methods and comparison of some nonparametric tests by simulation (in Portuguese). *Clinical & Biomedical Research*, 32(2), pp.227-234.
- Tuutti, K., 1979.** *Corrosion damage on reinforcement in concrete balconies - Report 2:79 (in Swedish)*. Stockholm: Cement- och Betonginstitutet.
- Tuutti, K., 1982.** *Corrosion of steel in concrete*. PhD thesis. Lund University.
- UM, 2005.** *PE 002 Concrete. Electrical resistivity: measurement of the electrical resistivity of a surface of a concrete element (in Portuguese)*. Guimarães: UM-Laboratório de materiais de construção (Universidade do Minho).
- UN, 2019.** *World population prospects 2019: highlights*. New York: United Nations.
- UNE, 2005.** *UNE EN 13295:2005 Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Determination of resistance to carbonation*. Brussels: UNE.
- Valcuende, M. e Parra, C., 2010.** Natural carbonation of self-compacting concretes. *Construction and Building Materials*, 24(5), pp.848-853.
- Valenza, J.J. e Scherer, G.W., 2007.** A review of salt scaling: I. Phenomenology. *Cement and Concrete Research*, 37(7), pp.1007-1021.
- Valíková, B.K., 2010.** *Atmospheric corrosion of historic concrete structures (in Czech)*. BSc thesis. Masaryk University.
- Velho, J., Gomes, C. e Romariz, C., 1998.** *Industrial minerals: geology, properties, treatments, applications, specifications, productions and markets (in Portuguese)*. Coimbra: Gráfica de Coimbra.

- Villain, G., Thiery, M. e Platret, G., 2007.** Measurement methods of carbonation profiles in concrete: thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, 37(8), pp.1182-1192.
- Vimágua, 2013.** *Water quality report: 2nd Q 2013 (in Portuguese)*. [pdf]. Guimarães: Vimágua [Accessed 27/11/2018].
- Vimágua, 2014a.** *Water quality report: 2nd Q 2014 (in Portuguese)*. [pdf]. Guimarães: Vimágua [Accessed 27/11/2018].
- Vimágua, 2014b.** *Water quality report: 3rd Q 2014 (in Portuguese)*. [pdf]. Guimarães: Vimágua [Accessed 27/11/2018].
- Vogler, N., Lindemann, M., Drabetzki, P. e Kühne, H.-C., 2020.** Alternative pH-indicators for determination of carbonation depth on cement-based concretes. *Cement and Concrete Composites*, 109, p103565.
- Vu, Q., Pham, G., Chonier, A., Brouard, E., Rathinarajan, S., Pillai, R., Gettu, R., Santhanam, M., Aguayo, F., Folliard, K., Thomas, M.D., Moffat, T., Shi, C. e Sarnot, A., 2019.** Impact of different climates on the resistance of concrete to natural carbonation. *Construction and Building Materials*, 216, pp.450-467.
- Walton, J.C., Bin-Shafique, S., Smith, R.W., Gutierrez, N. e Tarquin, A., 1997.** Role of carbonation in transient leaching of cementitious wastefoms. *Environ. Sci. Technol.*, 31(1997), pp.2345-2349.
- Wang, A., Zhang, C. e Sun, W., 2004.** Fly ash effects II. The active effect of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 33(11), pp.2057-2060.
- Wang, W., Shu, Z., Zheng, Q., Cheng, C. e Jin, W., 2013.** Predicting method for time-dependent concrete carbonation depth (II): improved empirical simulating formula. *The Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 18(L), pp.2309-2321.
- Wang, X.-Y., 2019.** Simulation for optimal mixture design of low-CO₂ high-volume fly ash concrete considering climate change and CO₂ uptake. *Cement and Concrete Composites*, 104, p103408.
- Webb, P.A., 2001.** *An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data*. Norcross, USA, Micromeritics Instrument Corp.
- Wei, S.H., Mahuli, S.K., Agnihotri, R. e Fan, L.S., 1997.** High surface area calcium carbonate: pore structural properties and sulfation characteristics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(6), pp.2141-2148.
- WMO, 2015.** *WMO greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2015*. Geneva: WMO (World Meteorological Organization).
- WMO, 2020.** *WMO greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2019*. Geneva: WMO (World Meteorological Organization).
- Yan, Y., Bender, M.L., Brook, E.J., Clifford, H.M., Kemeny, P.C., Kurbatov, A.V., Mackay, S., Mayewski, P.A., Ng, J., Severinghaus, J.P. e Higgins, J.A., 2019.** Two-million-year-old snapshots of atmospheric gases from Antarctic ice. *Nature*, 574(7780), pp.663-666.
- Younsi, A., 2011.** *Carbonation of concretes with high rates of substitution of cement by mineral additions (in French)*. PhD thesis. Université de la Rochelle.
- Younsi, A., Turcry, P., Rozière, E., Ait-Mokhtar, A. e Loukili, A., 2011.** Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content. *Cement and Concrete Composites*, 33(10), pp.993-1000.
- Yu, J., Lei, M., Cheng, B. e Zhao, X., 2004.** Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction. *Journal of Crystal Growth*, 261(4), pp.566-570.

Zhao, Z., Wang, K., Lange, D.A., Zhou, H., Wang, W. e Zhu, D., 2019. Creep and thermal cracking of ultra-high volume fly ash mass concrete at early age. *Cement and Concrete Composites*, 99, pp.191-202.

Zhu, H., Zhang, Z., Zhu, Y. e Tian, L., 2014. Durability of alkali-activated fly ash concrete: chloride penetration in pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 65(2014), pp.51-59.

Zia, P., Leming, M.L. e Ahmad, S.H., 1997. *High-performance concretes: a state-of-the-art report (1989-1984)*. [online]: FHWA. Available at:>
<http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/hpc/97030/chap1.cfm>
[Accessed Dezember 16, 2012].