

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir das diversas técnicas de caracterização empregadas nos corpos de prova após a realização dos ensaios de degradação.

5.1. pH

A Figura 5.1 apresenta o valor médio das medidas do pH da solução utilizada nos ensaios de degradação em três momentos distintos: (água deionizada) antes de entrar em contato com a pasta de cimento (Inicial); após 3 horas em contato com os 10 corpos de prova dentro do reator e sem a presença de CO_2 (Equilíbrio); e após o ensaio de degradação com CO_2 em estado supercrítico (Final).

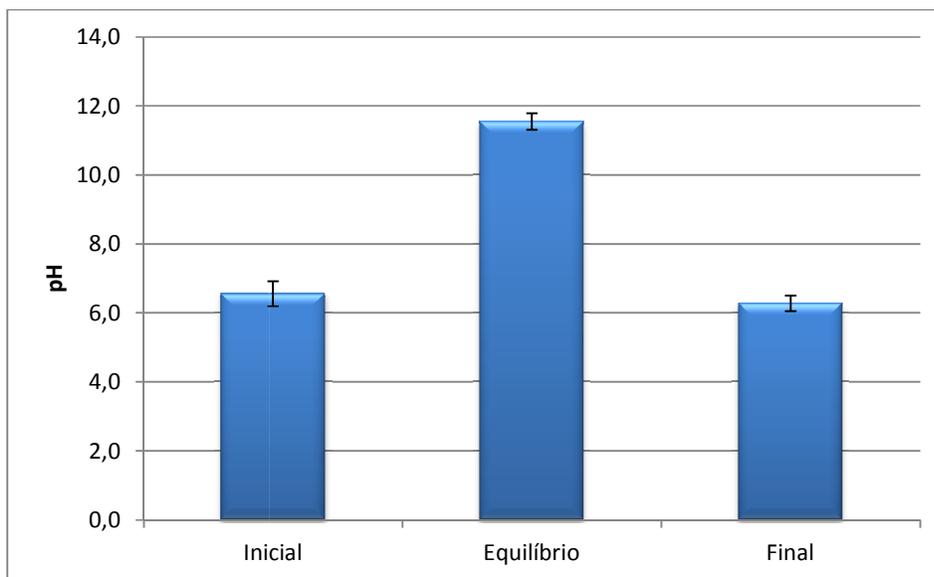


Figura 5.1. Medidas de pH realizadas ao longo das etapas dos experimentos de degradação, medido a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Verifica-se que após o contato de 3 horas com os corpos de prova de pasta de cimento, o pH da água evoluiu de valores próximos de 6,0 para valores em torno de 11,5, ou seja, alcalinos. Esta elevação é devida a dissolução do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente na pasta de cimento. Ao término dos experimentos de degradação, o pH da solução resultante apresentou novamente valores próximos de 6,0. Esta redução do pH da solução restante dos ensaios de degradação da pasta de cimento pode indicar a inexistência de hidróxido de cálcio suficiente para neutralizar a acidificação do meio devido a dissolução do CO_2 , fazendo prevalecer o íon bicarbonato, o qual reagirá com outros componentes da pasta de cimento como silicato de cálcio hidratado e com o carbonato de cálcio, consumindo-os no processo de bicarbonatação.

A Figura 5.2 apresenta o valor do pH calculado pelo modelo de Duan (2010) para as condições experimentais deste trabalho (15 MPa de pressão e sistema ternário água/ CO_2 / CaCO_3) em função da temperatura.

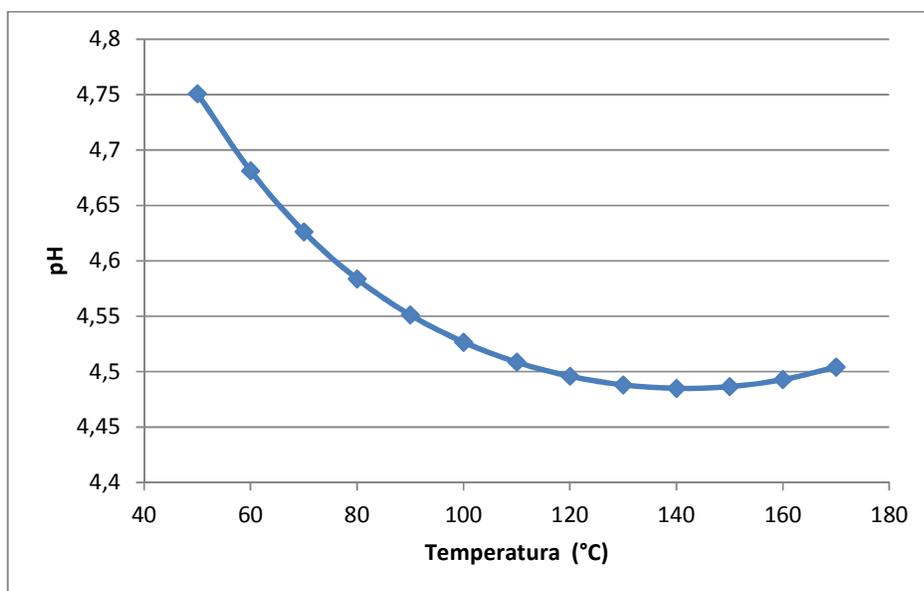


Figura 5.2. Valor do pH calculado pelo modelo de Duan, considerando o sistema saturado com CO_2 e carbonato de cálcio a 15 MPa em função da temperatura.

Estima-se então que ao final do processo de degradação, o qual consome os componentes da pasta de cimento, a solução resultante estará saturada com carbonato de cálcio e o pH apresente valores entre 4,75 e 4,48.

5.2. Alterações Estruturais

Visualmente ocorrem alterações nos corpos de prova decorrentes da reação com CO_2 supercrítico, entre elas a mudança de cor na superfície externa e nas seções longitudinais dos corpos de prova. A Figura 5.3 apresenta a comparação entre corpos de prova reagidos e um não reagido. Na Figura 5.4 podem ser visualizadas as seções longitudinais dos corpos de prova reagidos em água saturada com CO_2 por 21 dias em diferentes temperaturas e na Figura 5.5 as seções longitudinais dos corpos de prova reagidos em CO_2 supercrítico úmido, também por 21 dias.



Figura 5.3. Comparativo entre superfície externa dos corpos de prova reagidos e não reagido com CO_2 .

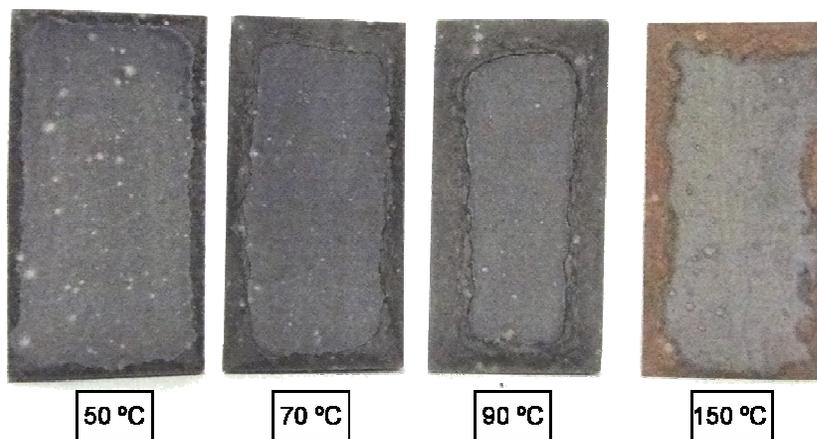


Figura 5.4. Seções longitudinais dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas, em água saturada com CO_2 .

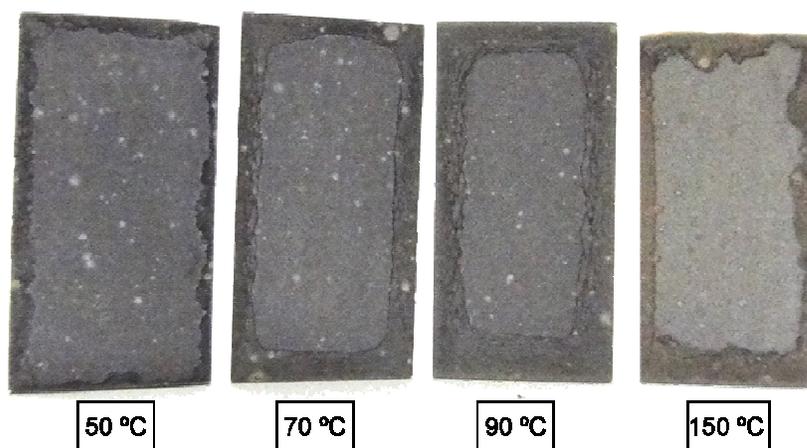


Figura 5.5. Seções longitudinais dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas, em CO₂ supercrítico úmido.

Observa-se nas seções longitudinais o surgimento de uma borda com coloração diferente do núcleo. Para temperaturas inferiores a 100 °C, esta camada apresenta uma coloração cinza escuro, enquanto que para os corpos de prova expostos a 150 °C, esta apresenta coloração avermelhada. Esta borda é referente à camada alterada quimicamente em função do processo de degradação por CO₂.

Salienta-se ainda que, o sistema de cura sob pressão utilizado mostrou-se adequado, promovendo uma boa distribuição da porosidade e conseqüentemente, perfis de degradação homogêneos em todo o corpo de prova.

As análises realizadas na superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicam que a camada é composta principalmente por carbonato de cálcio, o qual é o principal produto do processo de degradação.

A Figura 5.6 e a Figura 5.7 apresentam as superfícies dos corpos de prova expostos por 21 dias a temperaturas de 50 °C, 70 °C, 90°C e 150 °C, pressão de 15 MPa nos dois meios reacionais, água saturada com CO₂ e CO₂ supercrítico úmido.

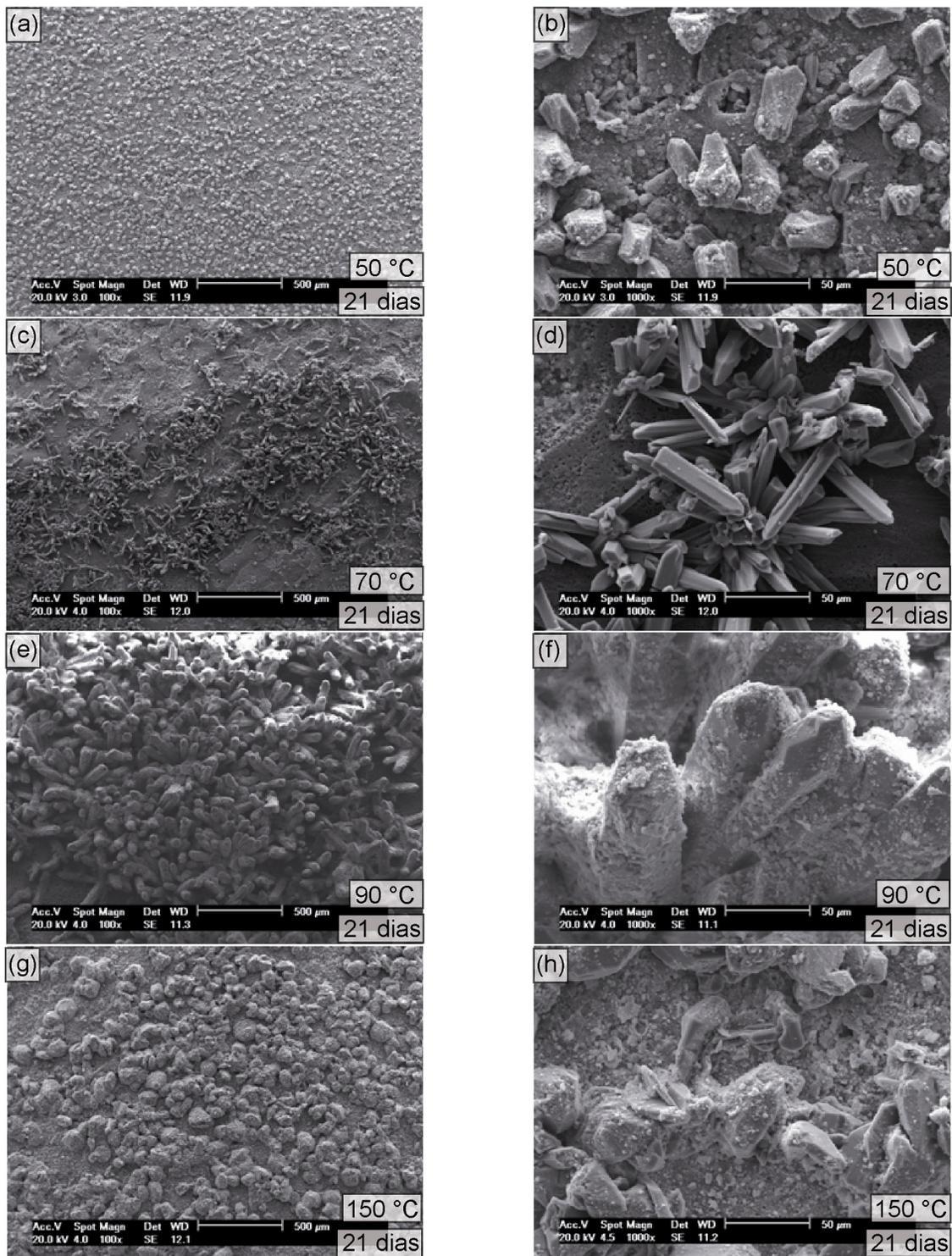


Figura 5.6. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas em água saturada com CO_2 (a, c, e, g) e respectivas ampliações (b, d, f, h).

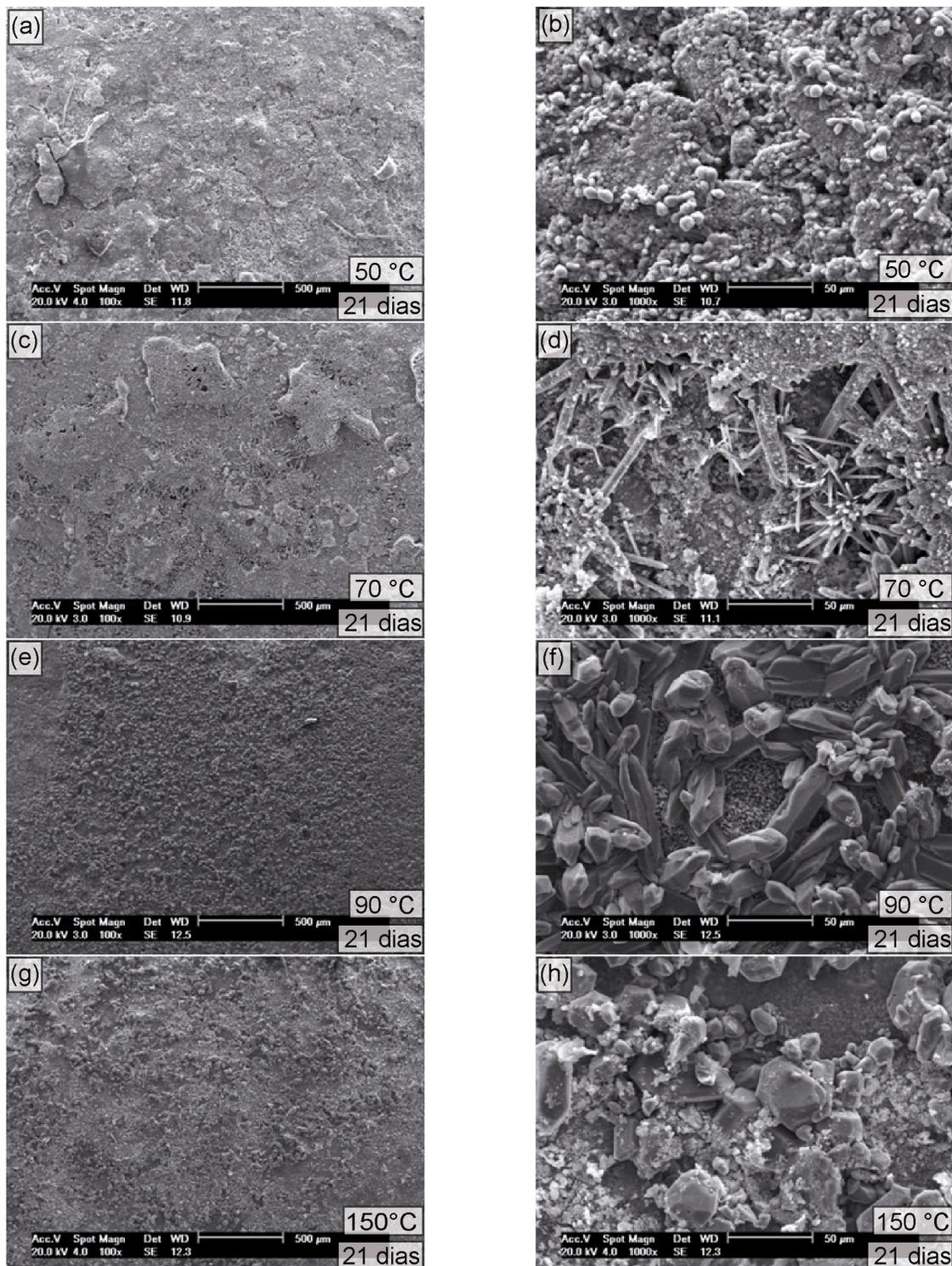


Figura 5.7. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostos por 21 dias a diferentes temperaturas em CO_2 supercrítico úmido (a, c, e, g) e respectivas ampliações (b, d, f, h).

Observa-se que, independentemente da temperatura ou do meio de exposição, ocorre a presença de grande quantidade de cristais precipitados na

superfície. Mesmo com morfologias e tamanhos distintos, os precipitados correspondem ao carbonato de cálcio, os quais também foram identificados pelas técnicas de DRX e TGA e serão apresentados posteriormente. Segundo Jung *et al.* (2000), variações na morfologia dos cristais podem ser decorrentes da concentração de íons OH^- em solução, a qual varia em função da quantidade de CO_2 dissolvido.

Nos ensaios realizados a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $90\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos verifica-se o aumento no tamanho dos cristais precipitados, como demonstrado na Figura 5.8 e Figura 5.9. As áreas marcadas nas figuras indicam o local da análise de EDS.

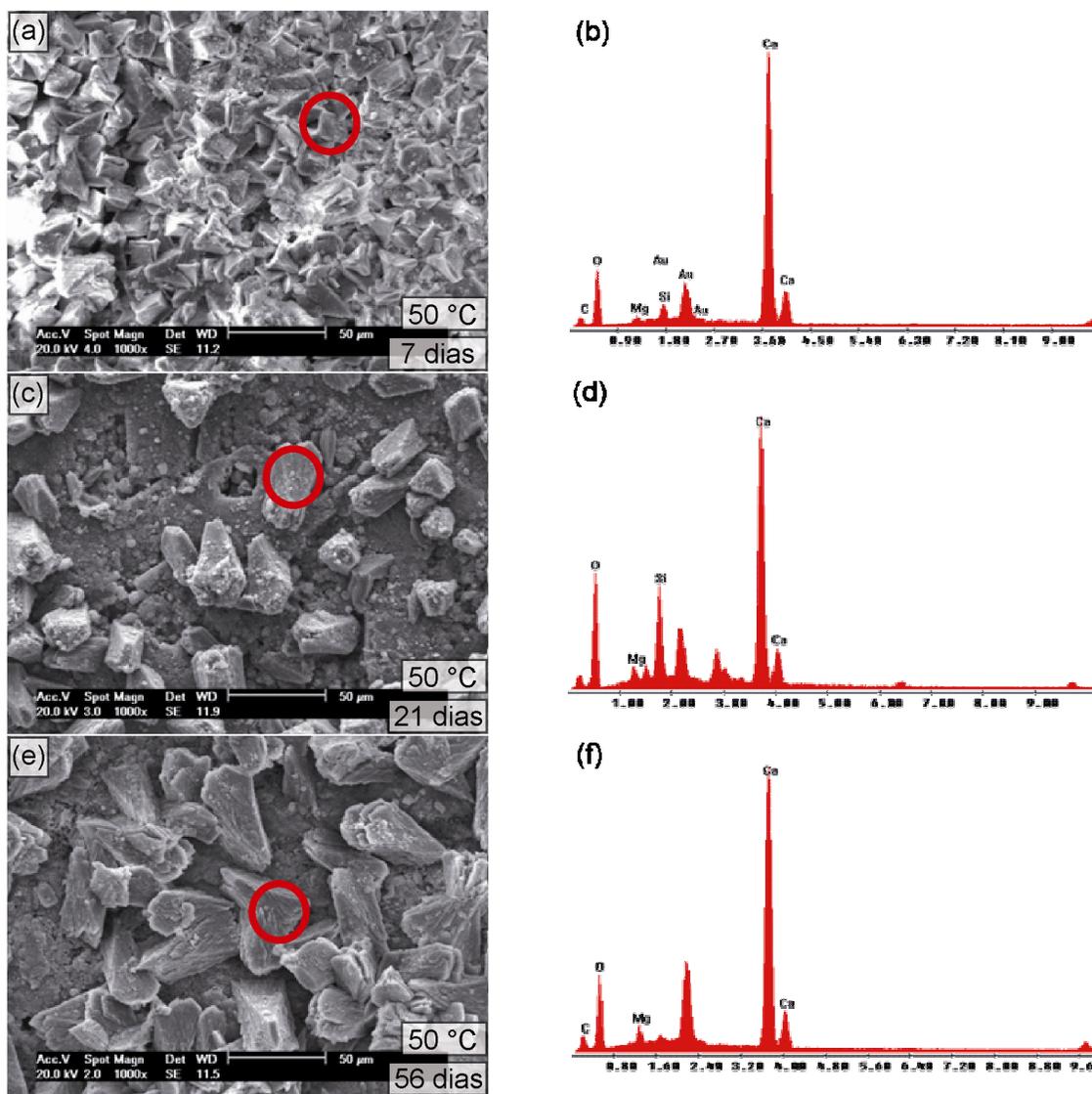


Figura 5.8. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostas a água saturada com CO_2 sob temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ (a, c, e) e análises de EDS (b, d, f).

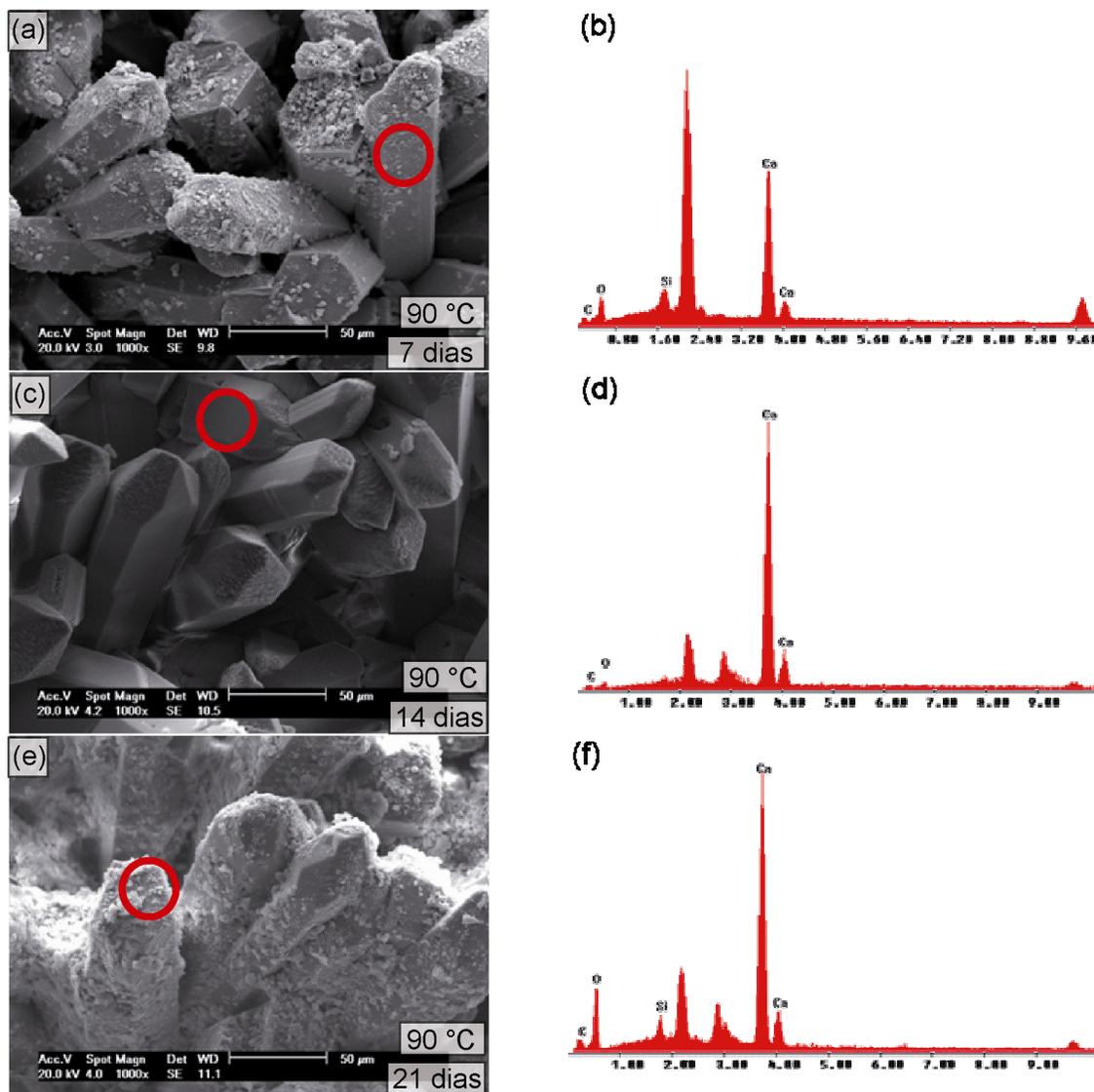


Figura 5.9. Micrografias das superfícies dos corpos de prova expostas a água saturada com CO_2 sob temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ (a, c, e) e análises de EDS (b, d, f).

As análises por EDS (Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersa) indicam a presença de silício na superfície dos cristais, o qual é um indicativo do processo de bicarbonatação. As camadas bicarbonatada e carbonatada podem ser observadas na Figura 5.10 (a), a qual corresponde à seção transversal de um corpo de prova exposto à água saturada com CO_2 por 14 dias e na Figura 5.10 (b) pode ser observada a zona de dissolução na seção transversal de um corpo de prova exposto à água saturada com CO_2 por 21 dias.

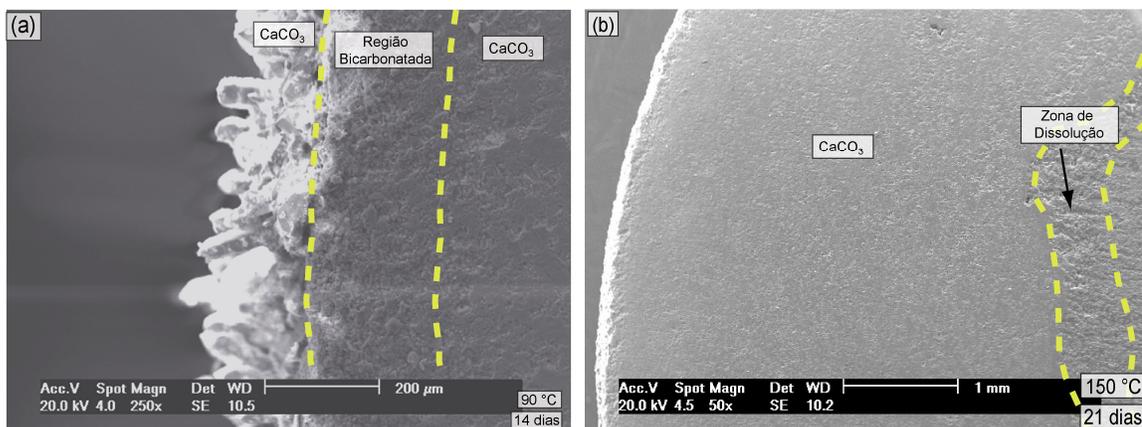


Figura 5.10. Seções transversais evidenciando (a) a precipitação de carbonato de cálcio (camada carbonatada) e camada bicarbonatada e (b) zona de dissolução.

A Figura 5.11 apresenta os difratogramas das amostras de cimento inalterado, camada alterada quimicamente exposta a 15 MPa de pressão, por 21 dias a 70 °C e 90 °C em água saturada por CO₂.

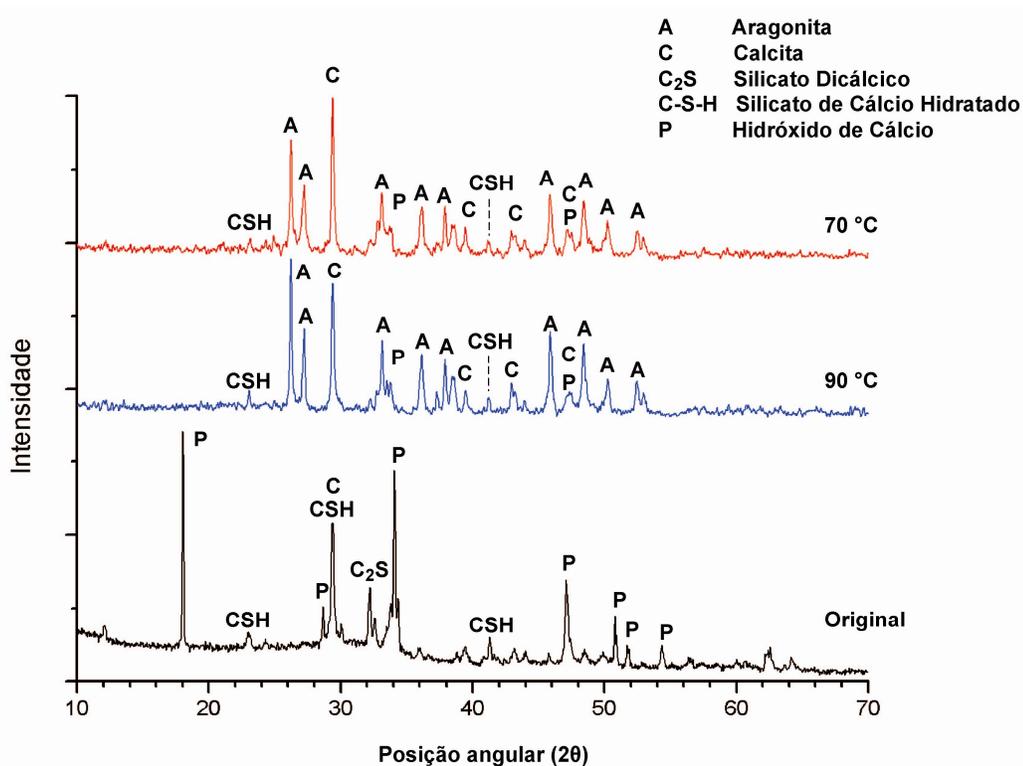


Figura 5.11. Difratogramas da pasta de cimento inalterado (Original) e das camadas alteradas quimicamente dos corpos de prova expostos a 70 °C e 90 °C em água saturada com CO₂ por 21 dias.

No difratograma da pasta de cimento inalterado verifica-se a presença dos principais componentes hidratados, hidróxido de cálcio (P) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além da presença de componentes não hidratados (C_2S) e carbonato de cálcio. Segundo Le Saoût *et al.* (2006), o pico difuso entre 28° e 30° de 2θ é correspondente ao C-S-H. A presença de C_2S é justificada pela velocidade com que a hidratação ocorre, pois segundo Nelson (1990), a hidratação completa da pasta de cimento pode ocorrer após um ano de cura.

Verifica-se grande semelhança nos difratogramas referentes às camadas quimicamente degradadas a $70^\circ C$ e $90^\circ C$ em água saturada por CO_2 , pois ambos apresentam os mesmos picos principais, com variação apenas na intensidade. Destaca-se a presença de grande quantidade de carbonato de cálcio com diferentes morfologias, ortorrômbica para aragonita (A) e romboédrica para calcita (C). Tal observação está de acordo com as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), as quais também evidenciam grande quantidade de carbonato de cálcio depositado sobre a superfície das amostras (Figuras 5.6 a 5.10).

A grande quantidade de carbonato de cálcio é atribuída ao processo de carbonatação da pasta de cimento, no qual os produtos hidratados, sobretudo o hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado, são consumidos pelo ataque ácido promovido pelo CO_2 dissolvido na água, como descrito por outros autores (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007; Dalla Vecchia, 2009; Kutchko *et al.*, 2007). Este processo fica evidente quando se compara os difratogramas da pasta de cimento inalterado com os difratogramas das camadas alteradas quimicamente, nos quais não são identificados os picos referentes ao hidróxido de cálcio, ou encontram-se fortemente atenuados. Salienta-se ainda a presença de C_2S e C-S-H, o que corrobora com Duguid e Scherer (2010), que afirmam que a carbonatação não ocorre simultaneamente nas fases da pasta de cimento, sendo preferencial a dissolução do hidróxido de cálcio.

A Figura 5.12 apresenta os difratogramas da pasta de cimento inalterado e do núcleo íntegro das amostras expostas a água saturada com CO_2 por 21 dias a $150^\circ C$ e 15 MPa.

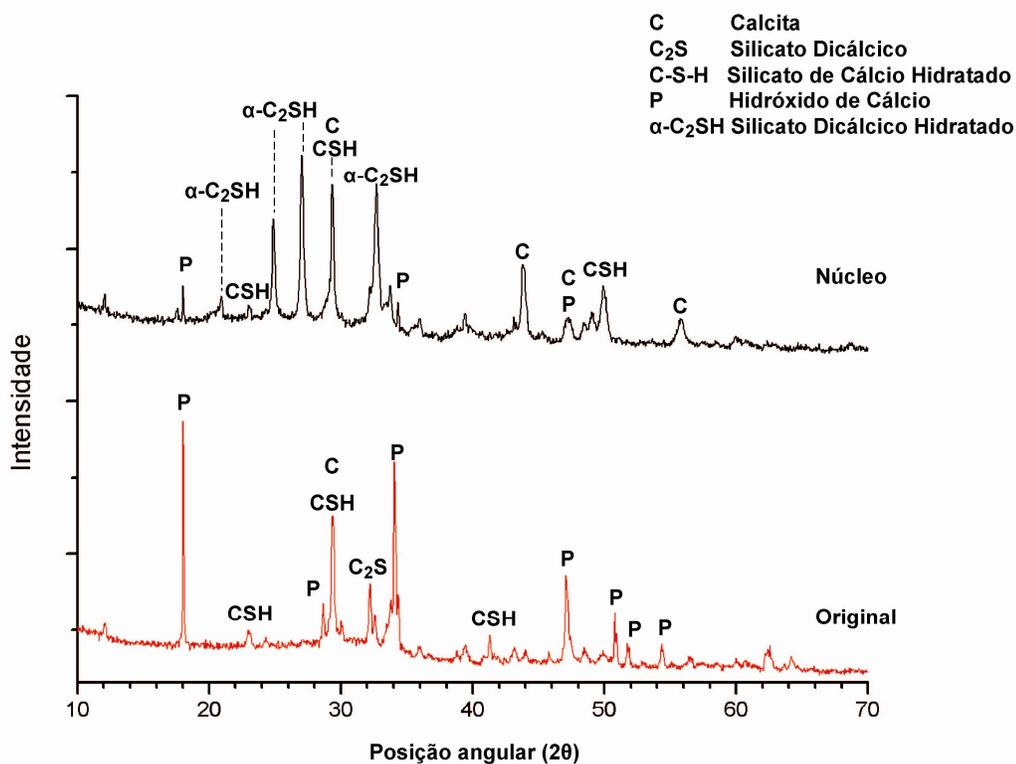


Figura 5.12. Difratogramas da pasta de cimento inalterada (Original) e do núcleo íntegro das amostras expostas a água saturada com CO₂ por 21 dias a 150 °C.

Observa-se variação na estrutura cristalina da matriz quando exposta ao ensaio de degradação a 150 °C, como atenuação dos picos referentes ao hidróxido de cálcio e acréscimo de picos referentes ao α -silicato dicálcico hidratado (α -C₂SH), como observado por Yanagisawa *et al.* (2006), os quais são atribuídos ao fenômeno denominado de retrogressão térmica da pasta de cimento. Esta nova fase é resultado da transformação que ocorre no C-S-H para temperaturas acima de 110 °C, aumentando a permeabilidade e diminuindo a resistência à compressão da pasta de cimento. A fase α -C₂SH é mais densa e cristalina que a convencional (Nelson, 1990).

A Figura 5.13 apresenta os difratogramas da camada alterada quimicamente das amostras expostas por 21 dias a 150 °C e 15 MPa juntamente com o núcleo.

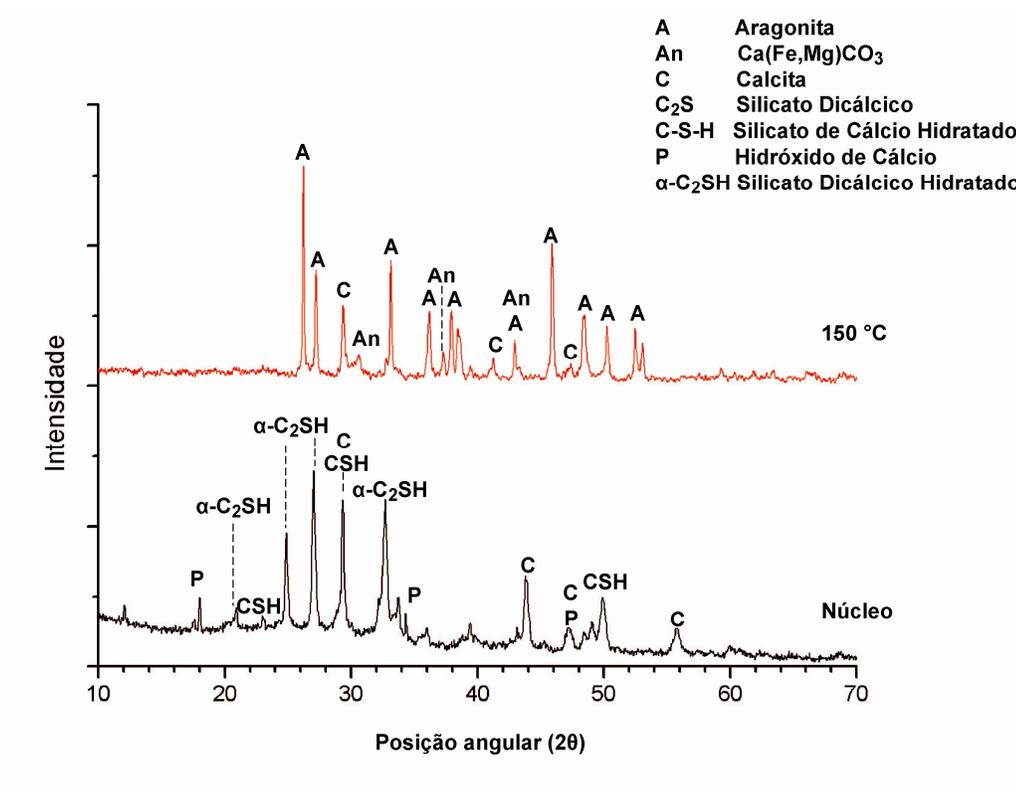


Figura 5.13. Difratogramas do núcleo e da camada alterada quimicamente das amostras expostas por 21 dias a 150 °C.

Semelhante ao observado para temperaturas inferiores, no difratograma da camada alterada quimicamente a 150 °C observa-se o consumo dos produtos hidratados da pasta de cimento e a precipitação de grande quantidade de carbonato de cálcio nas formas de calcita e aragonita. Verifica-se também a precipitação de carbonato composto de ferro, magnésio e cálcio, ao qual se atribui a coloração em tons de vermelho predominante na camada, diferentemente do que ocorre em temperaturas menores, cujas camadas apresentam como cor predominante o cinza escuro.

A Figura 5.14 apresenta as curvas de TGA (em cor azul) e termogravimetria derivada (DTG, em cor verde) para a pasta de cimento hidratada não reagida com CO₂.

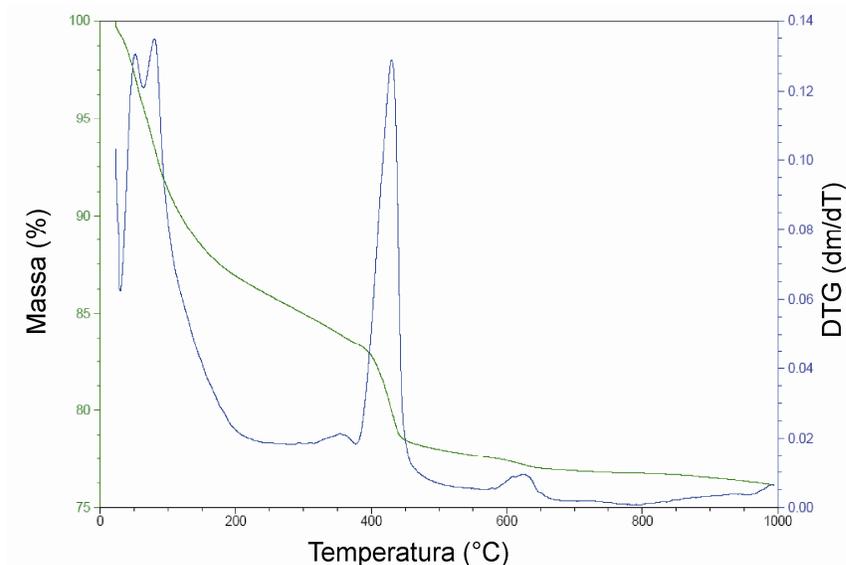


Figura 5.14. Termograma da pasta de cimento não reagida com CO_2 .

Verifica-se na curva de DTG do termograma que o sinal intenso que ocorre em torno de $450\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde à decomposição do hidróxido de cálcio, como observado por Santra e Sweatman (2011), Figura 3.14. Observa-se também que a perda de massa que ocorre entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $357\text{ }^\circ\text{C}$, em duas etapas, refere-se primeiramente a evaporação de água adsorvida, e após, a desidratação inicial do C-S-H (Ye *et al.*, 2007).

Na Figura 5.15 são apresentados os termogramas de TGA e DTG referentes aos experimentos conduzidos a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, em ambos os meios reacionais.

Verifica-se grande similaridade entre os termogramas de TGA e DTG, ou seja, independentemente da temperatura e do meio de exposição, as camadas alteradas quimicamente são compostas pelos mesmos produtos. O sinal mais intenso na curva de DTG entre aproximadamente $660\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ indica a decomposição do carbonato de cálcio. Segundo Ye *et al.* (2007), o sinal menos intenso entre $420\text{ }^\circ\text{C}$ e $660\text{ }^\circ\text{C}$ pode indicar a etapa final de desidratação do C-S-H.

Estabelecendo um comparativo entre os termogramas da pasta de cimento inalterado e as camadas alteradas quimicamente, verifica-se que nestes últimos ocorre o consumo do hidróxido de cálcio (o qual é identificado na curva de DTG

como um pico estreito e alongado a 450 °C, na Figura 5.14) como consequência do processo de carbonatação, evidenciado pela presença de grande quantidade de carbonato de cálcio nas amostras, assim como observado nas análises de DRX.

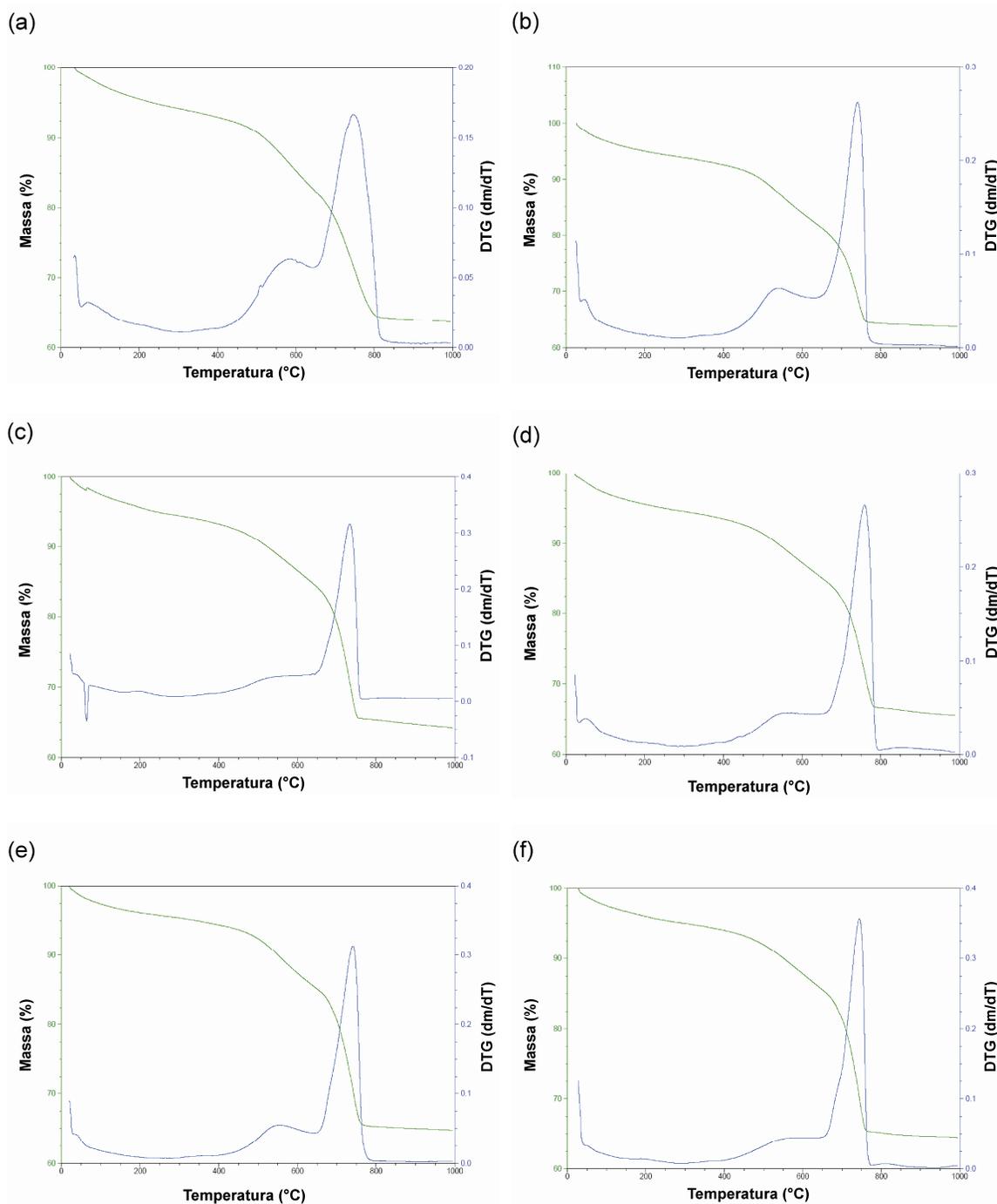


Figura 5.15. Termogramas das camadas das amostras expostas aos ensaios de degradação em HS (a – 50 °C, c – 70 °C, e – 90 °C) e em CSC (b – 50 °C, d – 70 °C, f – 90 °C).

A Figura 5.16 apresenta os termogramas de TGA e DTG da amostra do núcleo exposto a 150 °C em água saturada com CO₂.

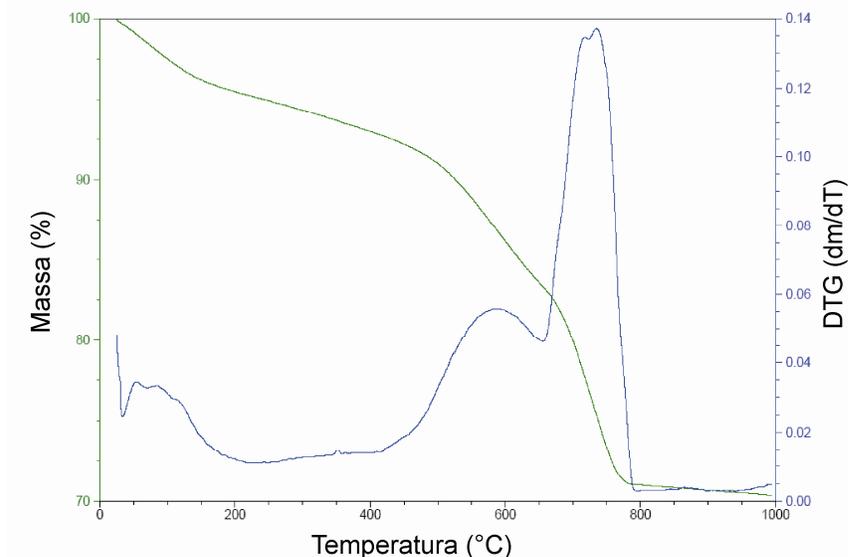


Figura 5.16. Termograma da amostra do núcleo do corpo de prova exposto à 150 °C em água saturada com CO₂.

A perda de massa observada até 190 °C pode ser atribuída a água livre e dessorção de água do α -C₂SH (Ramachandran *et al.*, 2002). Na faixa de temperatura entre 420 °C e 650 °C a perda de massa pode estar associada à várias fases da pasta de cimento, entre elas a do hidróxido de cálcio, decomposição da fase α -C₂SH ou ainda desidratação final do C-S-H formado durante o processo de cura (Yanagisawa *et al.* 2006; Ye *et al.*, 2007), tornando, portanto, neste caso difícil a associação deste pico a uma fase específica. A curva de DTG indica ainda a presença de carbonato de cálcio no núcleo, identificado no pico entre 650 °C e 800 °C. Estes resultados estão em concordância com as análises de DRX realizadas na mesma amostra.

Na Figura 5.17 são apresentados os termogramas referentes às camadas alteradas quimicamente dos ensaios conduzidos a 150 °C, em ambos meios reacionais.

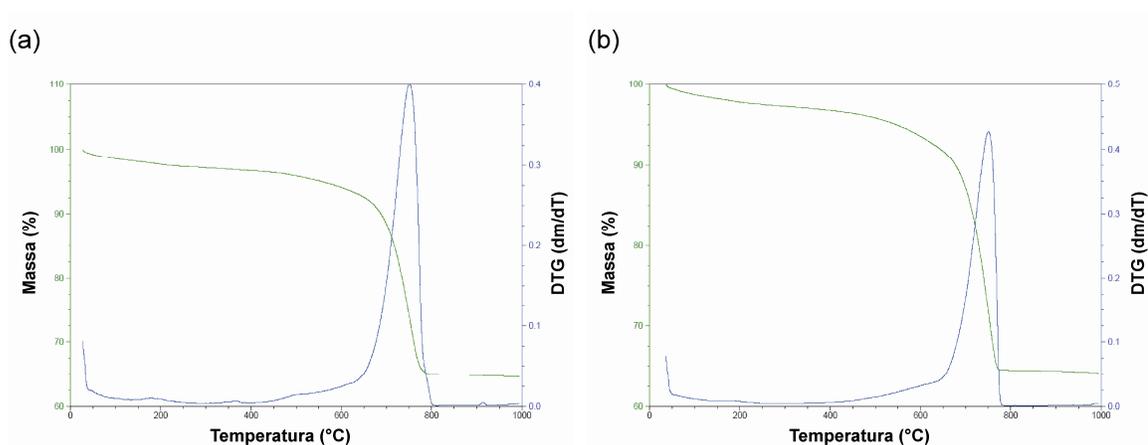


Figura 5.17. Termogramas das camadas degradadas dos corpos dos ensaios conduzidos a 150 °C, (a) em água saturada com CO₂ e (b) CO₂ supercrítico úmido.

Os termogramas de ambas as camadas apresentam entre 660 °C e 800 °C a decomposição do carbonato de cálcio, indicado pelo pico mais intenso nas curvas de DTG. Verifica-se ainda a ausência de hidróxido de cálcio, o qual é decomposto a 450 °C, confirmando os resultados obtidos pela técnica de DRX.

A profundidade da camada alterada quimicamente, determinada com auxílio do software *Image J*, resultante da exposição da pasta de cimento à água saturada com CO₂ (HS) e CO₂ supercrítico úmido (CSC), é apresentada na Tabela 5.1 na forma de média e desvio padrão.

Tabela 5.1. Profundidade da camada alterada quimicamente para diferentes condições experimentais.

Temperatura		50 °C	70 °C	90 °C	150 °C
Tempo (dias)	Meio	Profundidade da camada alterada quimicamente (mm)			
7	HS	0,78 ± 0,12	--	2,80 ± 0,18	--
	CSC	0,47 ± 0,13	--	2,04 ± 0,26	--
14	HS	1,37 ± 0,14	--	3,46 ± 0,27	--
	CSC	1,07 ± 0,09	--	3,01 ± 0,31	--
21	HS	1,79 ± 0,36	3,52 ± 0,39	3,83 ± 0,28	4,18 ± 0,43
	CSC	1,34 ± 0,18	3,32 ± 0,19	3,47 ± 0,27	1,48 ± 0,24
56	HS	2,19 ± 0,22	--	6,21 ± 0,63	--
	CSC	1,92 ± 0,19	--	6,05 ± 0,39	--

A Figura 5.18 apresenta a profundidade de camada degradada em função da temperatura, para ambos os meios, nos experimentos conduzidos por 21 dias.

Observa-se que no meio reacional aquoso saturado com CO₂ a pasta de cimento tem o processo de carbonatação mais acelerado, conforme descrito por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) e Dalla Vecchia (2009). Além disso, quanto mais elevada a temperatura maior foi a profundidade de camada alterada quimicamente.

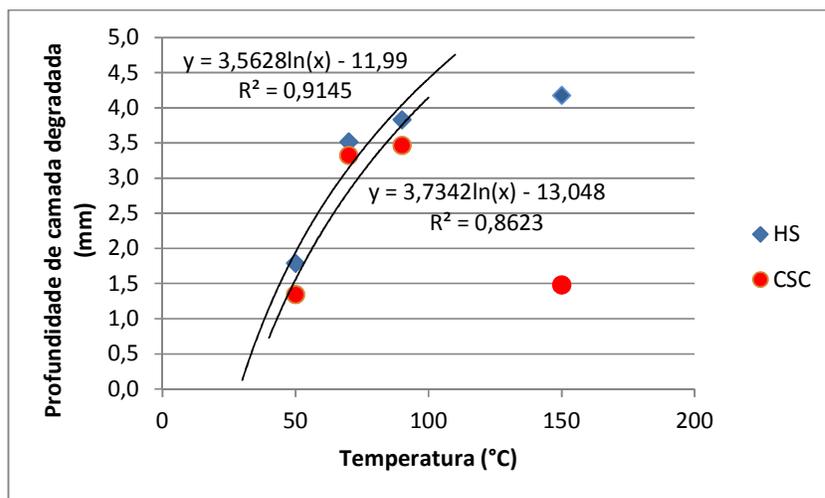


Figura 5.18. Profundidade da camada degradada em função da temperatura.

Verifica-se também que para os experimentos conduzidos abaixo de 100 °C, a profundidade da camada é dependente de uma função logarítmica em função da temperatura, ou seja, para um mesmo tempo de exposição, temperaturas maiores favorecem o avanço da frente de carbonatação. Os pontos referentes os ensaios realizados a 150 °C foram desconsiderados desta aproximação, pois além da degradação por CO₂, as amostras sofreram alterações em sua estrutura cristalina devido ao processo de retrogressão, que ocorre acima de 110 °C, o qual também pode ser responsável pela grande diferença entre as profundidades de camada alterada quimicamente dos corpos de prova submetidos à HS e CSC destes experimentos.

Para os ensaios conduzidos a 150 °C, o valor médio da profundidade de camada degradada (4,18 mm para HS e 1,48 mm para CSC) é coerente com os resultados de Dalla Vecchia (2009) que, aos 21 dias de reação nas mesmas

condições, observou em água saturada com CO₂ e em CO₂ supercrítico úmido profundidades de camada de 4,31 mm e 2,92 mm, respectivamente. A diferença entre os resultados de Dalla Vecchia (2009) e deste trabalho pode ser atribuída ao método de cura utilizado pelo primeiro, o qual realizou este processo sob pressão atmosférica, inferindo maior porosidade aos seus corpos de prova e consequentemente, maiores profundidades de camada degradada.

Barlet-Gouédard *et al.* (2007) afirmam ainda que o processo de degradação na pasta de cimento é dominado por difusão, modelado por uma equação linear em função da raiz quadrada do tempo.

A Figura 5.19 e a Figura 5.20 apresentam os valores das profundidades de camada quimicamente alterada em função da raiz quadrada do tempo de exposição, para água saturada com CO₂ (HS) e CO₂ supercrítico úmido (CSC), respectivamente.

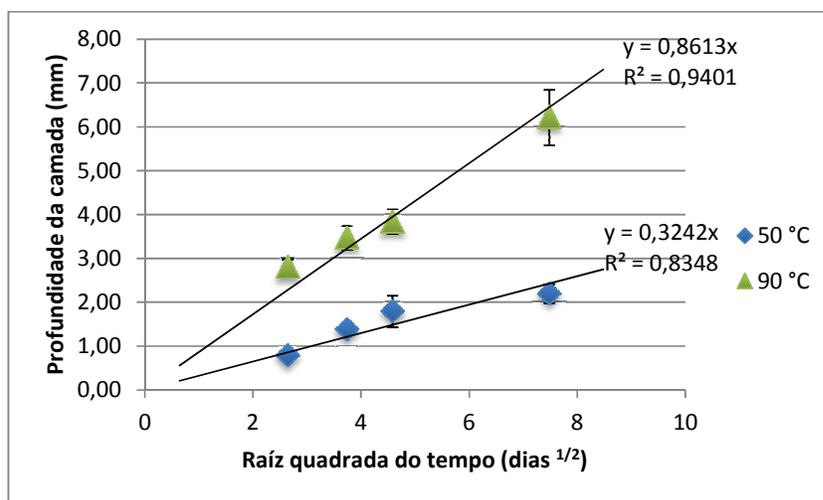


Figura 5.19. Profundidade da camada modificada quimicamente dos corpos de prova expostos à água saturada com CO₂ em função da raiz quadrada do tempo.

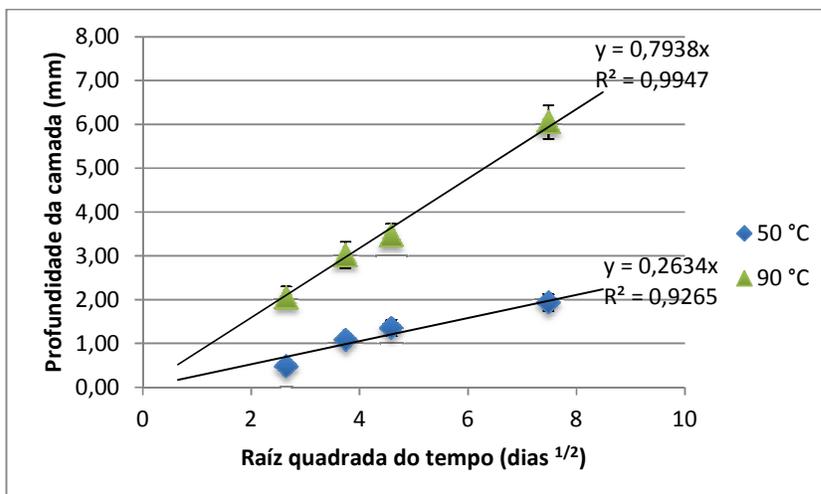


Figura 5.20. Profundidade da camada modificada quimicamente dos corpos de prova expostos ao CO₂ supercrítico úmido em função da raiz quadrada do tempo.

Observa-se que os experimentos conduzidos a 50 °C e 90 °C ao longo do tempo mostram que a profundidade de camada degradada é proporcional a temperatura em ambos os meios, indicando que é um processo dominado por difusão. O avanço da frente de carbonatação apresenta velocidades maiores nos primeiros dias de reação, tendendo a diminuir à medida que ocorre a precipitação de carbonato de cálcio, preenchendo os poros da pasta de cimento e diminuindo a permeabilidade, conseqüentemente a velocidade tende a diminuir com o passar do tempo. A partir da equação de regressão linear, estimou-se o coeficiente de difusão para os experimentos conduzidos a 50 °C e 90 °C, baseado na aproximação da solução da segunda Lei de Fick (Equação 3.12), os quais são iguais a $8,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $7,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para 90 °C em HS e CSC, respectivamente e $1,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $8,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50 °C em HS e CSC. Estes valores estão em conformidade com os obtidos por Barlet-Gouédard *et al.* (2007) e Laudet *et al.* (2011), apresentados no item 3.6.3.

Segundo Huet *et al.* (2011), o processo de degradação tende a desviar deste comportamento linear a medida que ocorre o tamponamento completo dos poros da pasta de cimento com carbonato de cálcio, contudo, devido ao relativo curto tempo de reação, este fato não pode ser observado.