

# INDICADORES DE RESISTÊNCIA À CARBONATAÇÃO EM CONCRETOS COM MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

## Indicators of carbonation resistance in concretes with supplementary cementing materials

Maryah Costa de Moraes Buth<sup>1</sup>, Andrielli Morais de Oliveira<sup>2</sup>, Helena Carasek<sup>3</sup>,  
Oswaldo Cascudo Matos<sup>4</sup>



### PALAVRAS CHAVE:

Concreto;  
Carbonatação;  
Materiais cimentícios  
suplementares;  
Reserva alcalina;  
Porosidade;

### KEYWORDS:

Concrete;  
Carbonation;  
Supplementary cementing  
Material;  
Alkaline Reserve;  
Porosity;

**RESUMO:** Concretos produzidos com a substituição parcial do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares (SCM's) são comuns, e garantem benefícios econômicos, sustentáveis e de elevar o desempenho e durabilidade dos concretos. Entretanto a substituição de clínquer por outro tipo de material reduz a reserva alcalina do sistema, o que é um agravante para concretos armados, pois a alta alcalinidade do meio garante a formação de uma camada passivadora em torno do aço impedindo o início do processo de corrosão. O conhecimento dos mecanismos de carbonatação em sistemas compostos é imprescindível na dosagem do concreto, onde se escolhe o SCM mais adequado e seu teor de substituição. O presente trabalho pondera a necessidade de se fazer um balanço entre o prejuízo causado à barreira química pela redução da reserva alcalina, e o benefício à barreira física através da redução da porosidade, ocasionados pelos SCM's, para se garantir a boa durabilidade de concretos sujeitos a carbonatação e propõe a utilização de um indicador de resistência à carbonatação em função dos teores de cálcio e sílica presentes nos materiais.

**ABSTRACT:** Concretes produced with the partial replacement of Portland cement by supplementary cementitious materials (SCM's) are common and guarantee economic, sustainable benefits and increased performance and durability of concretes. However, replacing clinker with another type of material reduces the alkaline reserve of the system, which is an aggravating factor for reinforced concrete, as the high alkalinity of the medium guarantees the formation of a passive layer around the steel, preventing the start of the corrosion process. The knowledge of carbonation mechanisms in composite systems is essential when dosing concrete, enabling the choice of the appropriate type and content of SCM's. The present work considers the need to make a balance between the damage caused to the chemical barrier by the reduction of the alkaline reserve, and the improvement of the physical barrier through the reduction of porosity, caused by SCM's, to guarantee the good durability of concrete subject to carbonation and proposes the use of an indicator of resistance to carbonation depending on the calcium and silica content present in the materials.

\* Contato com os autores:

Publicado em 16 de setembro de 2024

<sup>1</sup> e-mail: [maryahmoraes@discente.ufg.br](mailto:maryahmoraes@discente.ufg.br) (M. C. Moraes)

Engenheira Civil, Mestre, Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás (EECA/UFG).

<sup>2</sup> e-mail: [andriellimorais@ufg.br](mailto:andriellimorais@ufg.br) (A. M. Oliveira)

Engenheira Civil, Doutora, Professora do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás (EECA/UFG).

<sup>3</sup> e-mail: [hcarasek@ufg.br](mailto:hcarasek@ufg.br) (H. Carasek)

Engenheira Civil, Doutora, Pró-Reitora de Pesquisa e Inovação, Professora do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás (EECA/UFG).

<sup>4</sup> e-mail: [ocascudo@ufg.br](mailto:ocascudo@ufg.br) (O. M. Cascudo)

Engenheiro Civil, Doutor, Coordenador da Pesquisa, Professor do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás (EECA/UFG).

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais cimentícios suplementares (SCM's) são compostos principalmente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ) solúveis, onde a estrutura amorfa é de extrema importância para possibilitar sua reatividade. Esses materiais são utilizados como substituição parcial do cimento Portland ou clínquer com diversos objetivos, alguns exemplos são: 1. redução de custo total do concreto, considerando que parte dos SCM's são subprodutos ou rejeitos de outras indústrias; 2. benefícios ambientais, pois o processamento destes materiais apresenta menor gasto energético que a produção do clínquer; 3. melhoria nas propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto que variam em função do tipo utilizado (CASTRO, 2003; CASCUDO *et al.*, 2021; JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; PASSOS, 2019; PERIM, 2013; PIRES, 2016).

No geral, os materiais cimentícios suplementares, também chamados de adições minerais, apresentam melhorias na durabilidade do concreto, por reduzir o calor de hidratação e melhorar o desempenho em frente ao ingresso de agentes agressivos, como cloretos, sulfatos e  $\text{CO}_2$ , devido ao refinamento da porosidade por propriedades como efeito fíler ou reações pozolânicas que reduzem o transporte de agentes agressivos para o interior do concreto. Contudo, um dos malefícios discutidos é em frente ao processo natural de carbonatação, mecanismo este que é precursor da corrosão de armaduras de aço no interior do concreto, o que desencadeia processos que podem levar ao comprometimento das estruturas em função da perda de seção do aço e deslocamentos do concreto de cobertura (BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014; CASCUDO; CARASEK, 2022; JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; LEEMANN; MORO, 2017; LI *et al.*, 2019; KULAKWOSKI, 2002).

A substituição parcial do clínquer da matriz cimentícia por produtos pozolânicos ou de efeito fíler, com menor basicidade e/ou menor percentual de  $\text{CaO}$  reativo, ocasiona no menor pH do concreto e redução da capacidade de ligação do  $\text{CO}_2$  atmosférico nas camadas de cobertura do concreto, permitindo que este chegue rapidamente as barras de aço. Com a redução do pH a valores inferiores a 9, provocada pela carbonatação, tem-se a dissolução da proteção natural formada no entorno das armaduras em função do elevado pH, superior a 12. A esta camada se dá o nome de película de passivação, sendo ela responsável por isolar o aço de substâncias nocivas que podem desencadear o processo de corrosão, como  $\text{O}_2$  e cloretos (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; ORTOLAN; MANCIO; TUTIKIAN, 2016; CASCUDO, 1997).

O conhecimento dos mecanismos de carbonatação em sistemas com SCM's é de extrema importância, para possibilitar a utilização desses materiais em frente a diversas melhorias ao concreto sem agravar o processo de carbonatação. O presente artigo se propõe a investigar, a partir de revisão bibliográfica e correlações de dados da literatura, os principais tipos de reações que ocorrem na matriz cimentícia a partir da incorporação de diferentes tipos materiais suplementares, e a partir disso indicar um percentual seguro de utilização de alguns SCM's, que apresente um equilíbrio entre as barreiras químicas e físicas alteradas por estes materiais. A barreira física refere-se ao refinamento da porosidade proporcionado pelas adições minerais, seja por reações pozolânicas ou efeito fíler, e a barreira química indica a redução da reserva alcalina e neutralização do concreto devido a substituição parcial do clínquer.

## 2. MÉTODOS DA PESQUISA

A metodologia aplicada para pesquisa bibliográfica consistiu em buscar nas principais bases de dados (*Engineering Village, Science Direct, Scopus, Google Acadêmico* e periódicos nacionais) artigos, teses e dissertações a partir das palavras chaves: concreto, carbonatação, corrosão, materiais cimentícios suplementares, adições minerais, com as devidas traduções em função da base utilizada.

Após selecionados os principais trabalhos que tinham como foco avaliar a reserva alcalina e propriedades físicas da matriz, foram caracterizados e correlacionados aos indicadores da resistência a carbonatação, em função de teores de Ca (cálcio) e Si (sílica) do concreto, com os dados disponibilizados pelos autores. Com esses indicadores avaliou-se a substituição de cimento por metacaulim, uma adição mineral pozolânica muito utilizada, de forma que se tenha um equilíbrio entre a barreira física e química.

## 3. MECANISMOS DE CARBONATAÇÃO

A carbonatação é o processo que ocorre a partir da entrada do gás carbônico na estrutura porosa do concreto. A partir da dissolução do  $\text{CO}_2$  na solução do poro e interações com os íons de cálcio, provenientes dos produtos de hidratação do cimento também dissolvidos, tem-se a precipitação do  $\text{CaCO}_3$ . A dissolução dos produtos de hidratação e do  $\text{CO}_2$  dependem da presença de água na solução do poro, entretanto, uma elevada umidade pode impedir o acesso do gás no interior do concreto, devido a saturação dos poros. Em decorrência disso tem-se uma faixa de umidade relativa ideal para ocorrer a carbonatação do concreto, sendo esta de 50 a 70% (WIERIG, 1984).

Primeiramente ocorre o consumo do conteúdo de Portlandita da pasta cimentícia nas reações de carbonatação devido à maior dissolução desse composto, sendo o hidróxido de cálcio o principal produto responsável pela reserva alcalina do concreto. Esta reação resulta na redução da porosidade devido ao tamponamento de poros, que ocorre decorrente do maior volume da molécula de carbonato de cálcio em comparação com a Portlandita. Com isso, o mecanismo tende a reduzir a velocidade de carbonatação em função do tempo (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; QIU *et al.*, 2020; CASTRO, 2003).

Após o consumo quase total do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nas reações de carbonatação, inicia-se decomposição dos demais produtos com C-S-H, monocarbonatos e etringita. Quanto maior a relação Ca/Si do C-S-H, mais rapidamente ocorre sua decomposição, assim como altas concentrações de  $\text{CO}_2$  também propiciam mais rápida decalcificação do C-S-H. O  $\text{CaCO}_3$  precipita em diferentes polimorfos cristalinos em função das condições do meio, concentração de  $\text{CO}_2$ , e principalmente relação Ca/Si inicial dos produtos de hidratação, sendo que aragonita e vaterita resultam de baixas relações Ca/Si, e a calcita é o produto mais comum e mais estável da reação. Os polimorfos apresentam diferentes volumes de célula unitária (QIU *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2016).

O maior conteúdo de cálcio presente na matriz cimentícia está ligado as fases de silicatos de cálcio hidratado, porém esse cálcio apresenta ligações mais complexas na estrutura das moléculas deste composto, o que torna as reações de carbonatação também mais complexas. Primeiramente, ocorre o processo de remoção do CaO das intercamadas do C-S-H rico em Ca, o que leva o pH a valores em torno de 10. Depois disso, consome-se o CaO principal da molécula nas reações de carbonatação, resultando em um produto de sílica amorfa. Nesse processo observa-se uma retração em decorrência da carbonatação do C-S-H, principalmente em sistemas com

alta concentração de CO<sub>2</sub> e baixa relação Ca/Si. Essa retração por carbonatação resulta na microfissuração da estrutura em função das tensões criadas em escala microscópica (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020).

O mecanismo de carbonatação da Portlandita e do C-S-H apresentam diferenças que devem ser consideradas na análise da capacidade de resistência a carbonatação do concreto, considerando que a quantidade de CaO carbonatável influencia no mecanismo que se prevalecerá no sistema. Essa propriedade é denominada capacidade de ligação de CO<sub>2</sub> que o cimento apresenta, “*binding*” ou “*buffering capacity*”. Em sistemas com adições minerais, essa capacidade de ligação é menor, devido ao menor conteúdo de cálcio reativo do sistema. E partir disso, a carbonatação do C-S-H é mais facilitada, o que resulta na maior precipitação de aragonita e vaterita, além de mecanismos de retração e fissuração (LEEMANN; MORO, 2017).

### 3.1 EFEITOS DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SIPLEMENTARES NA FRENTE DE CARBONATAÇÃO

Os materiais cimentícios suplementares (SMC’s), popularmente denominados adições minerais, são parte fundamental na dosagem de concretos atualmente, frente aos diversos benefícios decorrentes da sua utilização, que vão desde economia até melhorias no desempenho mecânico e de durabilidade do concreto. Os materiais mais utilizados são: escória de alto forno (EAF), cinza volante (CV), sílica ativa (SF), metacaulim (MK), filler calcário (LS) e cinza de casca de arroz (CCA).

As adições minerais propiciam benefício tanto na parte física da pasta de cimento, quanto na parte química. Os materiais denominados pozolânicos apresentam alto grau de reatividade e solubilidade, e tem a função de reagir com os produtos de hidratação do cimento, Ca(OH)<sub>2</sub>, e produzir maiores proporções de C-S-H, o produto de hidratação com maior resistência devido a sua morfologia em lamelas que garantem tanto maior refinamento na porosidade do concreto, quanto maior resistência mecânica devido a sua grande superfície específica. Já materiais hidráulicos, como a escória de alto forno, são atrativos pelo menor calor de hidratação gerado por sua baixa reatividade, fundamental para reduzir danos que afetam a durabilidade em concreto massa, reação álcali-agregado, ataque por sulfatos e cloretos. E adições com efeito fíler tem a função de preencher vazios e assim reduzir a porosidade da matriz cimentícia, além do benefício nas propriedades do estado fresco do concreto devido a sua morfologia esférica (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

Apesar de proporcionarem grandes benefícios na frente de combate a maioria de patologias do concreto, as adições minerais vêm sendo questionadas quando ao benefício ao combate a carbonatação. Por isso, é importante pesar os benefícios e malefícios proporcionados por essa reação e correlacionar com as reações de carbonatação do concreto, essas questões serão discutidas nos itens seguintes.

#### 3.1.1 Barreira Física

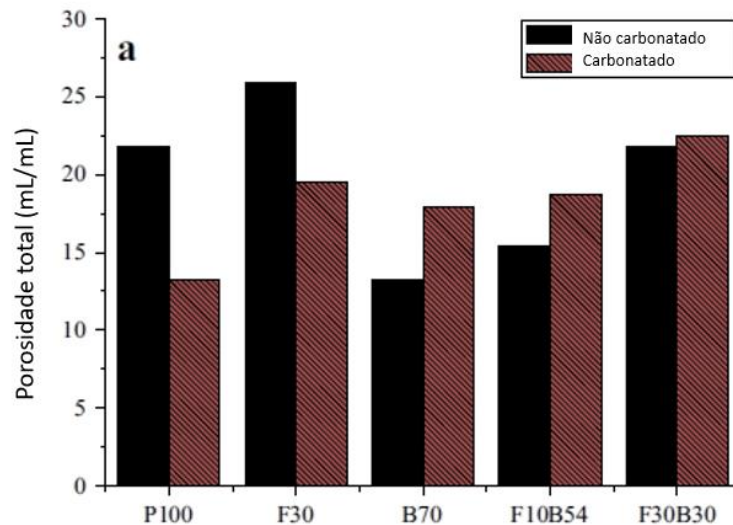
Com a função de melhorar a matriz cimentícia através da densificação e refinamento da microestrutura, seja pelo efeito microfíler, ou pelo efeito pozolânico, os SCM’s reduzem o transporte de agentes agressivos para o interior do concreto, como o CO<sub>2</sub>. Contudo, esse refinamento do tamanho de poros e redução da porosidade total é em função do tipo de material utilizado e dos teores de substituição (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; SHAH *et al.*, 2018).

A porosidade de materiais cimentícios em frente a carbonatação deve ser analisada em diferentes aspectos: volume de poros total, distribuição de poros, densificação, refinamento da matriz, tortuosidade e

interconectividade dos poros. Os resultados mais comuns indicam a redução da porosidade total, na faixa de poros capilares e de poros de gel, ocasionando em um refinamento dos poros após a carbonatação, isso é atribuído a precipitação do  $\text{CaCO}_3$  que possui um maior volume que o  $\text{Ca(OH)}_2$  (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; BOUMAAZA *et al.*, 2020; VAN DEN HEEDE *et al.*, 2019; MORANDEAU *et al.*, 2014; HYVERT *et al.*, 2010).

Contudo, ao se analisar a influência da carbonatação em diferentes faixas de tamanho de poros tem-se resultados distintos na literatura. Sistemas com os altos teores de SCM's, escória de alto-forno, cinza volante e sílica ativa propiciam em uma redução de poros na faixa de poros de gel, relacionado a precipitação do  $\text{CaCO}_3$ , e um aumento da porosidade capilar, atribuído aos altos teores de alumina, que após a carbonatação se decompõem em AFm e AFt, fases de maiores volumes na matriz cimentícia (JUSTNES *et al.*, 2020). Além disso, outros mecanismos vêm sendo analisados com o intuito de explicar as causas potenciais na alteração da porosidade após a carbonatação, como microfissuras, a estrutura de poros da sílica gel resultante e características dos produtos de hidratação antes de serem carbonatados, como a baixa relação Ca/Si (PHAM; PRINCE, 2014; BORGES *et al.*, 2010).

Wu e Ye (2017) analisaram a influência da porosidade em sistemas com cinza volante (F), escória de alto forno (E) e misturas ternárias entre elas e cimento Portland. A porosidade total das amostras analisadas nesse estudo está na Figura 1.



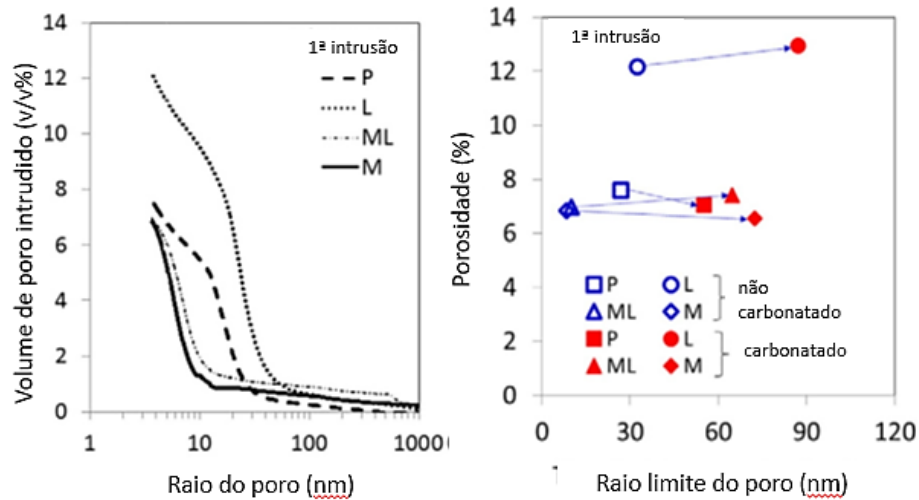
**FIGURA 1:** Porosidade total de pastas de cimento antes e depois da carbonatação (hidratação por 1 ano, depois carbonatação acelerada por 84 dias).

**FONTE:** WU; YE (2017).

Primeiramente analisando apenas o efeito das adições na porosidade, tem-se que a escória desempenhou melhor função em reduzir a porosidade total, em comparação a amostra referência (P100), enquanto a cinza volante aumentou a porosidade. Com relação as amostras carbonatadas, as de cimento Portland (P100) e cinza volante (F30) reduziram a porosidade total após a carbonatação, enquanto as amostras com escória de alto forno, B70, F10B54 e F30B30 aumentaram a porosidade após a carbonatação. De acordo

com os autores, isso ocorreu, pois, a carbonatação do C-S-H com baixa relação Ca/Si aumenta a porosidade total, sendo este mecanismo inverso ao que ocorre com a carbonatação da Portlandita (WU; YE, 2017).

A utilização de metacaulim também apresenta efeito significativo na redução da porosidade, conforme pode-se observar na Figura 2.

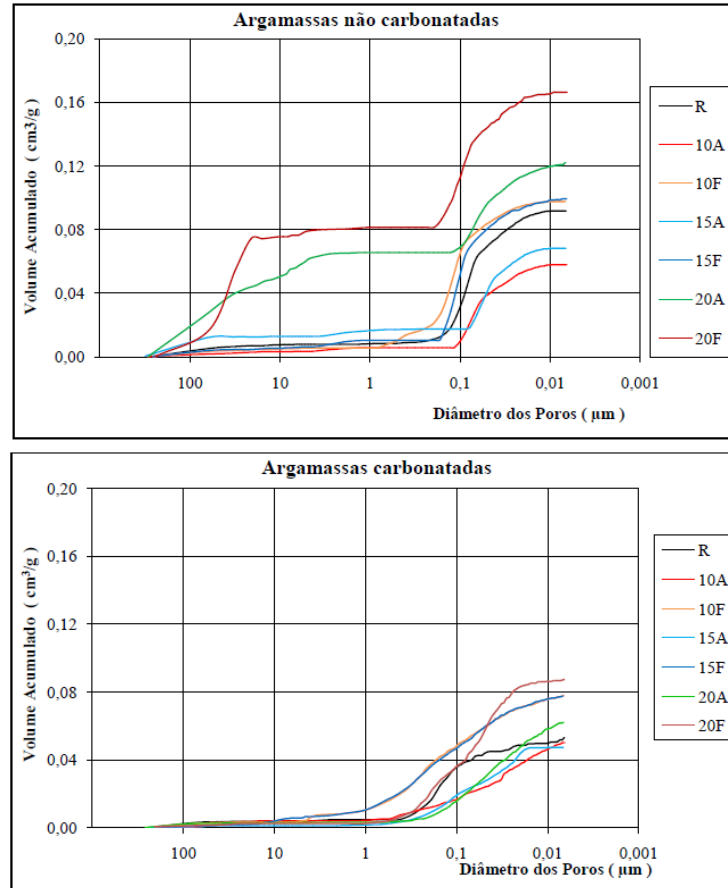


**FIGURA 2:** (a) Curvas do volume de intrusão de mercúrio; (b) Impacto da carbonatação na microestrutura. Análise MIP de amostras não-carbonatadas de apenas cimento Portland (P), adição de pó calcário (L), mistura ternária de pó calcário e metacaulim (ML) e adição de metacaulim (M) com 91 dias de hidratação.

**FONTE:** SHI *et al.* (2016).

As amostras com metacaulim, além de apresentarem menor volume intrudido, apresentam maior porção em poros menores, em comparação ao cimento Portland puro, isso é decorrente da alta pozolanicidade desse material. Shi *et al.* (2016) também observaram um aumento da porosidade nas amostras após a carbonatação, exceto a de referência (P), e obtiveram resultado similar em análises termodinâmicas, o que os fizeram justificar o aumento de volume com a carbonatação do C-S-H e consequente microfissurações.

Entretanto, o aumento da porosidade em materiais cimentícios após a carbonatação devido a carbonatação do C-S-H, entra em contradição em diversos estudos, conforme pode-se acompanhar na Figura 3.

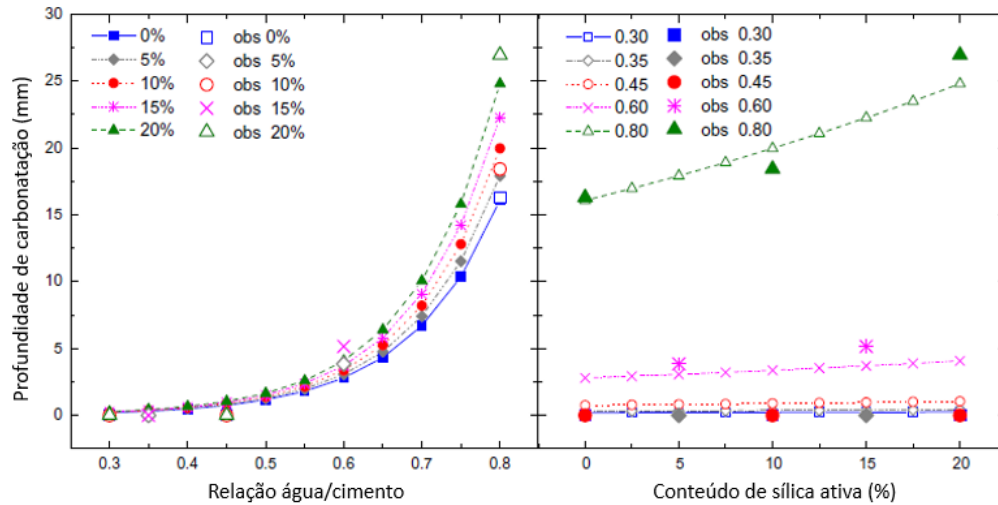


**FIGURA 3:** Volume acumulado de intrusão de mercúrio de amostras com adição de diferentes teores de metacaulim com a/c 0,6 (A) e fck 30 MPa (F) em argamassas não-carbonatadas e carbonatadas.

**FONTE:** PERIM (2013).

É perceptível a redução de volume em função da carbonatação, onde as amostras com menor água/cimento e menores teores de metacaulim (10 A e 15A) foram as que apresentaram menor redução de volume. Shi *et al.* (2016), analisaram um material (M) com relação Ca/Si de 1,42, enquanto Perim, 2013, analisou materiais com relação Ca/Si variando de (2,86 – 1,75), isso evidencia que a carbonatação do C-S-H aumenta a porosidade em sistemas com menores relações Ca/Si (WU; YE, 2017).

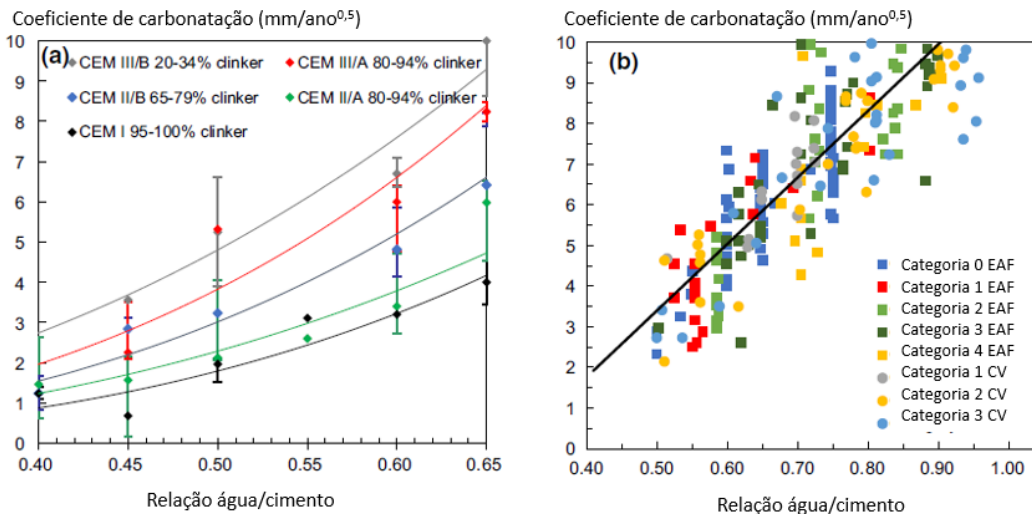
O teor de SCM's utilizado apresenta um limite crítico no qual a sua utilização apresenta benefícios a resistência a carbonatação do concreto, e esse limite varia em função do tipo de material. Com relação a sílica ativa esse limite fica em torno de 10% de substituição e uma relação a/c de 0,45 a 0,50, onde a resistência a carbonatação é determinada principalmente pela porosidade da pasta de cimento, sem muita influência do teor alcalino (concentração de CH) e do pH da solução de poros, Figura 4 (KULAKOWSKI *et al.*, 2009).



**FIGURA 4:** Profundidade de carbonatação em concretos com diferentes relações a/c e teores de sílica ativa com idade de 126 dias e carbonatação acelerada por 98 dias.

**FONTE:** KULAKOWSKI *et al.* (2009).

A Figura 4 relembra que a relação a/c é um dos fatores determinantes a porosidade de materiais cimentícios, pois é principalmente a partir dela que se controla os vazios do material após o endurecimento. Em sistemas com adições, o teor de água acrescentado à mistura em relação ao consumo de aglomerante é ainda mais influente do que em sistemas de cimento Portland comum, conforme pode-se observar na Figura 5.



**FIGURA 5:** (a) taxa de carbonatação em função do a/c e conteúdo de clínquer em concretos curados por 7 dias em água (20°C; 65% UH; 0,04 CO<sub>2</sub>); (b) correlação da resistência a carbonatação e a/c.

**FONTE:** GREVE-DIERFELD *et al.* (2020).

Quanto maior a relação a/c, maior a taxa de carbonatação em função teor de substituição de clínquer do cimento. Além disso, quanto maior o teor de escória de alto forno dos cimentos da Figura 5 (a) maior foi a taxa de carbonatação. O sistema com 8% de micro sílica, CEM II/A, foi o que apresentou taxa de carbonatação mais próxima ao do cimento Portland puro.



### 3.1.2 Barreira Química

Diversas características do concreto podem influenciar na reserva alcalina que se terá à disposição para carbonatação no material antes que a frente dessa reação alcance as armaduras, como o consumo de cimento do concreto, tipo de cimento, tipo de adição e teor de adição. Essas propriedades irão definir o teor de CaO reativo no sistema, e com isso, a capacidade de ligação do CO<sub>2</sub> e intensidade da barreira química (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020).

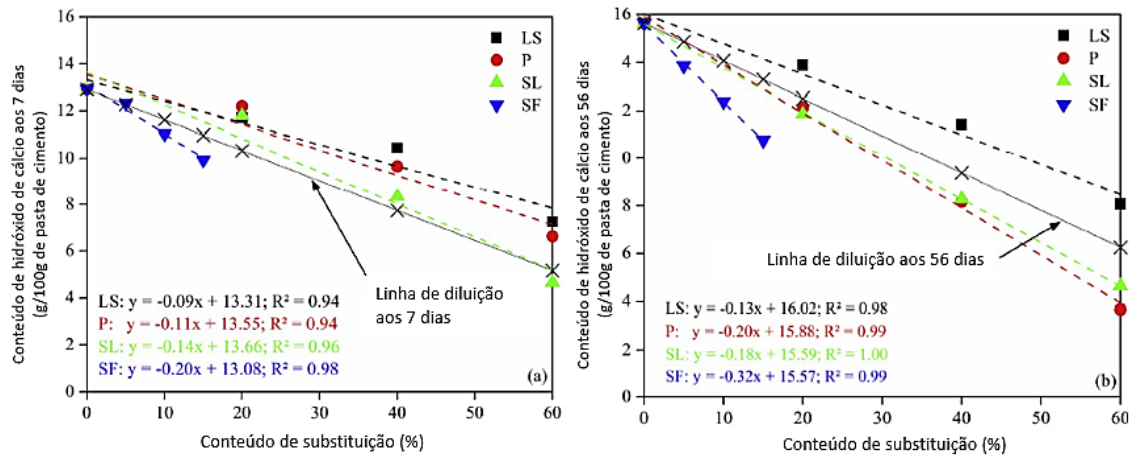
O consumo de cimento no concreto influencia diretamente na reserva alcalina, pois concretos mais argamassados, com maior quantidade de cimento disponível fornecem maior porção de produtos carbonatáveis, com maior capacidade de ligação do CO<sub>2</sub>. Estudos realizados com procedimentos de carbonatação acelerada e propriedades do concreto similares indicam a influência do consumo de cimento no coeficiente de carbonatação (K), Tabela 1.

TABELA 1: Consumo de cimento e coeficiente de carbonatação acelerada.			
	MK (%)	Consumo de cimento (kg/m <sup>3</sup> )	K (mm/semana <sup>0,5</sup> )
Castro, 2003	0	368	4,4
	10	368	1,2
Perim, 2013	0	310	3,1
	10	310	3,12

FONTE: PERIM, 2013; CASTRO, 2003.

A Tabela 1 indica a influência do consumo de cimento (C) na resistência a carbonatação do material, onde o coeficiente de carbonatação foi significativamente menor em sistema com o mesmo teor de metacaulim e a/c quando utilizada uma maior porção de cimento na mistura.

Com relação ao SCM utilizado, a suas composições química e mineralógica são de extrema importância, pois ao substituir cimento Portland por uma das opções disponíveis do mercado, optaremos por adições com função pozolânica, que consomem o Ca(OH)<sub>2</sub> em suas reações, ou pela função fíler, que possuem CaO com baixa reatividade e solubilidade em sua composição química. Já para a escória de alto forno, apesar de alto teor de CaO reativo, a finura similar à do clínquer e baixa hidraulicidade desse material juntamente com o alto teor de substituição comumente utilizado também reduzem o teor alcalino do concreto. A Figura 6 é um exemplo da redução do teor de Ca(OH)<sub>2</sub> em função do nível de substituição de Portland por materiais cimentícios suplementares distintos.

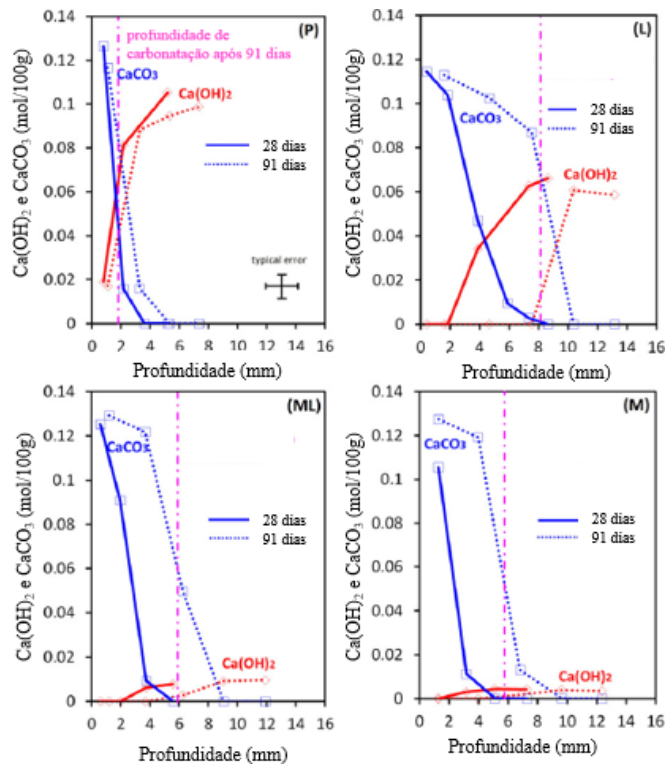


**FIGURA 6:** Conteúdo de hidróxido de cálcio em misturas com diferentes teores de pó calcário (LS), pozolana natural (P), escória de alto-forno (SL) e sílica ativa (SF).

**FONTE:** RAMANATHAN *et al.* (2020).

Na Figura 6, é possível distinguir as adições reativas principalmente aos 56 dias, onde a sílica ativa, pozolana natural e escória apresentaram curvas abaixo da linha de dissolução, indicando o consumo do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em suas reações. A sílica ativa (SF) apresentou um alto potencial reativo ainda na análise aos sete dias.

O baixo conteúdo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  resulta na carbonatação de outros produtos de hidratação como C-S-H e fases AFm e AFt, Figura 7.

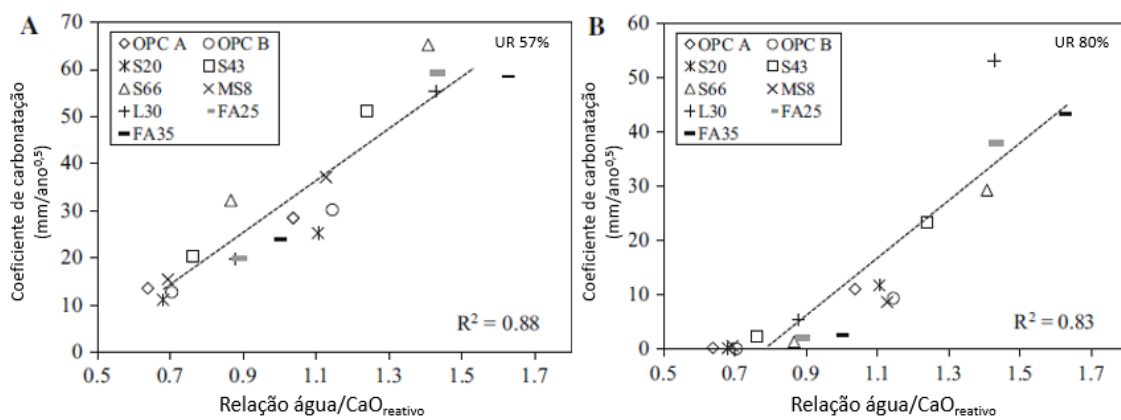


**FIGURA 7:** Perfis de carbonatação obtidos através de análise de TGA e profundidade carbonatada medida com fenolftaleína para amostras de cimento Portland comum (P), pó calcário (L), metacaulim (M) e mistura ternária com pó calcário e metacaulim (ML).

**FONTE:** SHI *et al.* (2016).

A maior resistência a carbonatação no sistema de cimento Portland comum é em decorrência da maior capacidade de ligação de  $\text{CO}_2$  nesses sistemas, e com isso, uma diminuição mais lenta do pH. Este mecanismo é nomeado “*buffer capacity*”, que é a relação da água na mistura com o CaO reativo no sistema. Os sistemas com metacaulim apresentaram maior resistência à carbonatação em comparação ao de pó calcário, devido a propriedade de densificação da microestrutura, mesmo que o sistema L apresente maior “*buffer capacity*” (SHI *et al.*, 2016).

A capacidade de ligação de  $\text{CO}_2$  é a propriedade que melhor caracteriza a barreira química de resistência a carbonatação. Contudo, a sua influência reduz em consequência ao aumento da condensação capilar, sendo que essa seria uma das barreiras físicas existentes, e da elevada umidade do ar ( $\text{UR} > 80\%$ ), conforme pode-se acompanhar na Figura 8.



**FIGURA 8:** Coeficiente de carbonatação em função de  $a/\text{CaO}_{\text{reativo}}$  (a) UR 57%; (b) UR 80%.

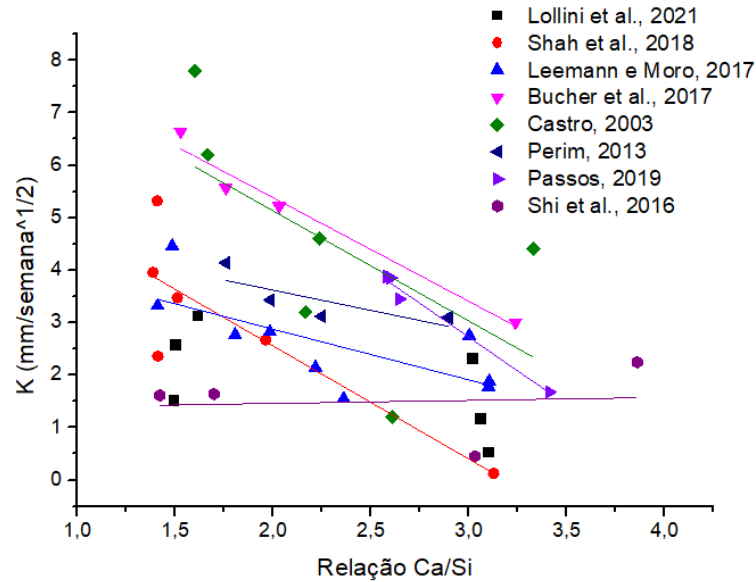
**FONTE:** LEEMANN; MORO (2017).

A alta umidade relativa do ar reduziu o ajuste linear da curva na Figura 8 (b), em decorrência disso, a capacidade de ligação de  $\text{CO}_2$  no concreto, ou seja, a resistência a carbonatação obtida através da barreira química do sistema tem melhor ajuste em uma faixa de umidade relativa específica de 50 a 70%.

#### 4. ANÁLISE GLOBAL E CORRELAÇÕES

A porção de CaO reativo do sistema pode ser difícil de ser estimada, sendo necessários diversos ensaios em cada material cimentício a ser utilizado, além do conhecimento do grau de hidratação do sistema. Uma equação sugerida na bibliografia é  $\text{CaO}_{\text{reativo}} = \text{CaO}_{\text{total}} - \text{CaO}_{\text{CaCO}_3\text{inicial}} - \text{CaO}_{\text{CaSO}_4} - \text{CaO}_{\text{não reagido clínquer}} - \text{CaO}_{\text{não reagido SCM}}$ , valores que podem ser obtidos por modelagem termodinâmica ou balanço de massa (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020).

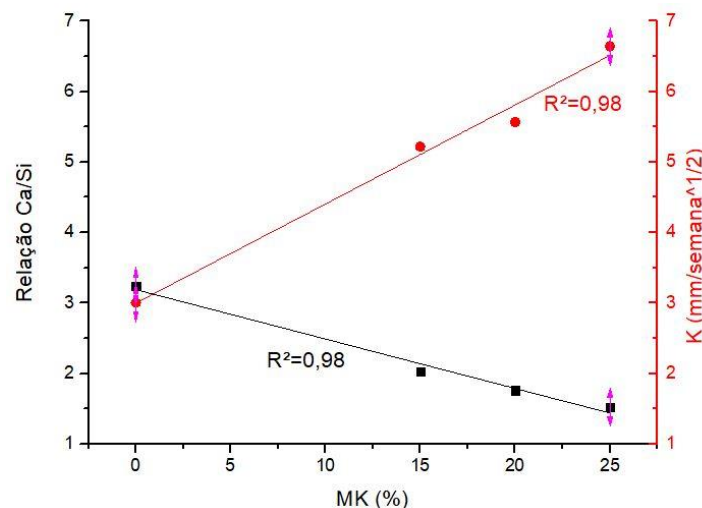
A relação Ca/Si em sistemas com materiais cimentícios suplementares em comparação com sistemas com apenas cimento Portland comum indicaria o percentual de substituição e o teor de CaO. A partir disso foi analisada a correlação entre a relação Ca/Si de variados sistemas com adições minerais com o coeficiente de carbonatação, Figura 9.



**FIGURA 9:** Correlação entre relação Ca/Si e coeficiente de carbonatação acelerada (K) para diferentes autores e sistemas com SMC's.

**FONTE:** Autoria própria.

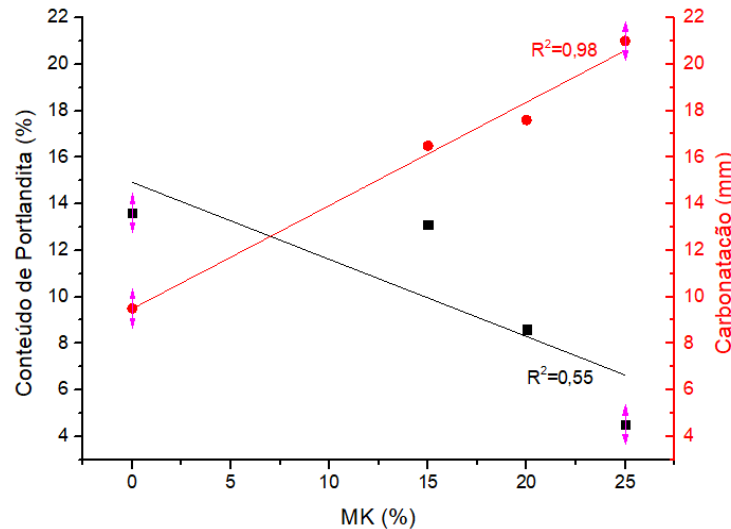
No gráfico da Figura 9 tem-se todos os concretos analisados pelos autores, incluindo os traços de referência com apenas cimento Portland comum, e variados sistemas com diferentes adições minerais e teores. Decorrente disso não foi possível realizar um ajuste linear satisfatório para todos os sistemas analisados. Contudo, observa-se uma tendência de maiores resistências a carbonatação em concretos com maiores relações Ca/Si. Ao se analisar os resultados de apenas um trabalho, considerando apenas uma relação a/c e mesma condição de cura e carbonatação acelerada tem-se a Figura 10.



**FIGURA 10:** Correlação entre relação Ca/Si e coeficiente de carbonatação acelerada (K) em sistemas com variações no teor de metacaulim, a/c de 0,6, consumo de cimento 280 kg/m<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub> 4%, T 20°C, UR 55%, cura úmida por 28 dias, dados obtidos de BUCHER *et al.* (2017).

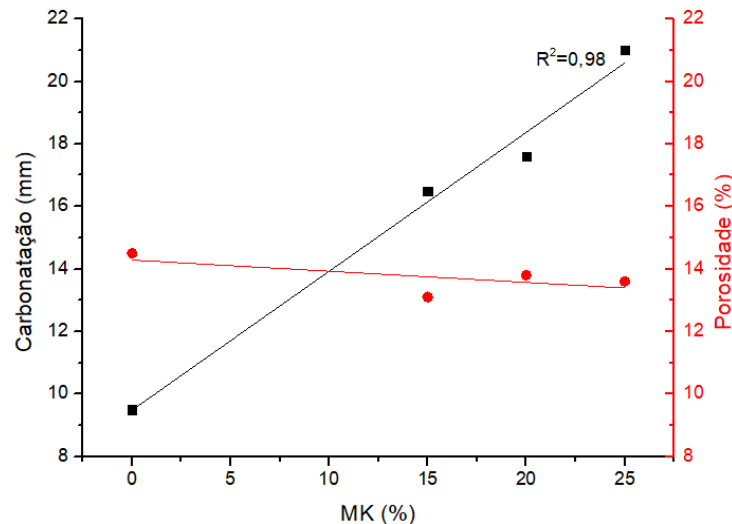
**FONTE:** Autoria própria.

A relação Ca/Si se mostrou inversamente proporcional ao coeficiente de carbonatação (K) quando avaliados em função do teor de metacaulim, ou seja, para elevadas relações Ca/Si em menores teores de metacaulim, se teve uma menor velocidade de carbonatação, confirmando a tendência observada em diversos estudos na Figura 9. No mesmo trabalho, Bucher *et al.* (2017) também realizaram medições do conteúdo de portlandita e porosidade a água, Figura 11 e 12.



**FIGURA 11:** Correlação entre Conteúdo de Portlandita e profundidade de carbonatação acelerada (K) em função do teor de metacaulim, a/c de 0,6, consumo de cimento 280 kg/m<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub> 4%, T 20°C, UR 55%, cura úmida por 28 dias, dados obtidos de BUCHER *et al.* (2017).

FONTE: Autoria própria.



**FIGURA 12:** Correlação entre Porosidade a água e profundidade de carbonatação acelerada (K) em função do teor de metacaulim, a/c de 0,6, consumo de cimento 280 kg/m<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub> 4%, T 20°C, UR 55%, cura úmida por 28 dias, dados obtidos de BUCHER *et al.* (2017).

FONTE: Autoria própria.

As Figuras 11 e 12 indicam que um baixo teor de metacaulim beneficiaria tanto em menores profundidades de carbonatação, quanto baixa porosidade e maior conteúdo de Portlandita, sendo essas duas

propriedades inversamente proporcionais a carbonatação, devido as barreiras físicas e química, respectivamente. Analisando as Figuras 11 e 12, o valor ideal seria em torno de 10% de metacaulim. Caso se aumente muito a substituição de clínquer, o conteúdo de Portlandita, uma barreira química importante, sofrerá uma queda brusca. Já a porosidade, que é beneficiada pelos maiores teores de substituição de metacaulim, não apresentou correlação significativa, indicando um baixo ganho de resistência à carbonatação, com relação ao aumento dos teores de metacaulim.

## 5. CONCLUSÕES

Considerando os principais mecanismos de carbonatação em concretos com os mais diversos materiais cimentícios suplementares, tem-se alguns fatores que influenciam no desdobramento dos mecanismos que atuarão com maior veemência, sendo eles:

- A capacidade de ligação de  $\text{CO}_2$  do concreto, chamado “buffer capacity”, é um indicativo de resistência de carbonatação do concreto relacionado à barreira química pela presença de  $\text{CaO}$  reativo no sistema, indicando elevadas reservas alcalinas. Ele é obtido através da relação  $\text{água}/\text{CaO}_{\text{reativo}}$ ;
- A carbonatação de sistemas com baixa relação  $\text{Ca}/\text{Si}$  inicial do C-S-H propicia retrações e fissuração da matriz cimentícia, aumentando a quantidade de capilares na matriz e conseqüentemente elevando a porosidade total, apesar do refinamento de poros decorrente das reações pozolânicas;
- A relação  $\text{Ca}/\text{Si}$  do concreto pode ser um indicador da resistência de carbonatação do concreto, para sistemas pozolânicos;
- Um equilíbrio encontrado entre a barreira química, conteúdo de Portlandita, e barreira física, porosidade, indica um teor ideal de substituição por metacaulim de 10%, para se ter um benefício de refinamento de poros sem prejudicar bruscamente a reserva alcalina do sistema;

## 6. AGRADECIMENTOS

Contribuição financeira de CAPES e ANEEL/Furnas.

## REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAROGHEL-BOUNY, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S. **A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento**; trad. CASCUDO, O. In: CASCUDO, O.; CARASEK, H. (eds. trad.); OLLIVIER, J.-P.; VICHOT, A. (eds.). Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. 1ª. ed. São Paulo: IBRACON, p. 237-254. \Cap. 9\ 2014.

BORGES, P.; COSTA, J.; MILESTONE, N.; LYNSDALE, C.; STREATFIELD, R. **Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amountsof BFS**. Cement and Concrete Research, 2010, 40: 284-292.

BOUMAAZA, M.; TURCRY, P.; HUET, B.; AIT-MOKHTAR, A. **Influence of carbonation on the microstructure and the gas diffusivity of hardened cement pastes**. Construction and Building Materials, 2020, 253: 119227.

BUCHER, R.; DIEDERICH, P.; ESCADEILLAS, G.; CYR, M. **Service life of metakaolin-based concrete exposed to carbonation Comparison with blended cement containing fly ash, blast furnace slag and limestone filler.** Cement and Concrete Research, 2017, 99: 18 – 29.

CASCUDO, O. **O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto - Inspeção e técnicas eletroquímicas.** 1ª ed. São Paulo: PINI, Editora UFG, Goiânia. 1997.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Carbonatação do concreto.** In: TUTIKIAN, B.; PACHECO, F.; ISAIA, G. C.; BATTAGIN, I. (eds.). Concreto: Ciência e Tecnologia. 3 ed. São Paulo: IBRACON. v. 2, p. 965- 1011. \Cap.23\. 2022.

CASCUDO, O.; PIRES, P.; CARASEK, H.; CASTRO, A.; LOPES, A. **Evaluation of the Pore Solution of Concretes with Mineral Additions Subjected to 14 Years of Natural Carbonation.** Cement and Concrete Composites 115: 103858. 2021.

CASTRO, A. **Influência das adições minerais na durabilidade do concreto sujeito à carbonatação.** Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, UFG, Goiânia, 2003.

GREVE-DIERFELD, S.; LOTHENBACH, B.; VOLLPRACHT, A.; WU, B.; HUET, B.; ANDRADE, C.; MEDINA, C.; THIEL, C.; GRUYAERT, E.; VANOUTRIVE, H.; BOSQUE, I.; IGNJATOVIC, I.; ELSEN, J.; PROVIS, J.; SCRIVENER, K.; THIENEL, K.; SIDERIS, K.; ZAJAC, M.; ALDERETE, N.; CIZER, O.; HEEDE, P.; HOOTON, R.; KAMALI-BERNARD, S.; BERNAL, S.; ZHAO, Z.; SHI, Z.; BELIE, N. **Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC.** Materials and Structures, 2020, 53: 136.

HYVERT, N.; SELLIER, A.; DUPRAT, F.; ROUGEAU, F. FRANCISCO, P. **Dependency of C–S–H carbonation rate on CO<sub>2</sub> pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation.** Cement and Concrete Research, 2010, 40: 11, p. 1582-1589.

JUENGER, M. C.G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. **Supplementary Cementitious Materials: New Sources, Characterization, and Performance Insights.** Cement and Concrete Research 122: 257–73. 2019.

JUSTNES, IL.; SKOCEK, J.; OSTNOR, T.; ENGELSEN, C.; SKJOLSVOLD, OL. **Microstructural changes of hydrated cement blended with fly ash upon carbonation.** Cement and Concrete Research, 2020, 137: 106192.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa.** Tese (Doutorado em Engenharia), Centro de Tecnologia da Escola de Engenharias - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2002.

KULAKOWSKI, M.; PEREIRA, F.; DAL MOLIN, D. **Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete.** Construction and Building Materials, 2009, 23: 1189 – 1195.

LEEMANN, A.; MORO, F. **Carbonation of concrete: the role of CO<sub>2</sub> concentration, relative humidity and CO<sub>2</sub> buffer capacity.** Materials and Structures, 2017, 50:30.

LI, J.; YU, Q.; HUANG, H.; YIN, S. **Effects of Ca/Si Ratio, Aluminum and Magnesium on the Carbonation Behavior of Calcium Silicate Hydrate.** Materials 12 (8): 1268. 2019.

LI, L.; ZHENG, J.; NG, P.; KWAN, A. **Synergistic cementing efficiencies of nano-silica and micro-silica in carbonation resistance and sorptivity of concrete.** Journal of Building Engineering, 2021, 33: 101862.

LOLLINI, F.; REDAELLI, E. **Carbonation of blended cement concretes after 12 years of natural exposure.** Construction and Building Materials, 2021, 276: 122122.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. **Supplementary cementitious materials.** Cement and Concrete Research, 2011, 41: 1244–1256.

MORANDEAU, A.; THUÉRY, M.; DANGLA, P. **Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties.** Cement and Concrete Research, 2014, 56: p. 153 – 170.

- ORTOLAN, V. K.; MANCIO, M.; TUTIKIAN, B. F. **Evaluation of the Influence of the PH of Concrete Pore Solution on the Corrosion Resistance of Steel Reinforcement.** Journal of Building Pathology and Rehabilitation 1 (1): 10. 2016.
- PASSOS, P. M. **Influência das características microestruturais de diferentes metacaulins nas propriedades e microestrutura de concretos.** Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, UFG, Goiânia, 2019.
- PERIM, J. **Influência do metacaulim na durabilidade de concretos usuais de mercado sujeitos à carbonatação acelerada.** Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, UFG, Goiânia, 2013.
- PIRES, P. F. **Estudo da carbonatação avançada em concretos contendo adições minerais.** Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2016.
- PHAM, S.; PRINCE, W. **Effects of Carbonation on the Microstructure of Cement Materials: Influence of Measuring Methods and of Types of Cement.** International Journal of Concrete Structures and Materials, 2014, v.8, n. 4, p. 327 – 333.
- QIU, Q. **A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques.** Construction and Building Materials, 2020, 47: 118503.
- RAMANATHAN, S.; CROLY, M.; SURANENI, P. **Comparison of the effects that supplementary cementitious materials replacement levels have on cementitious paste properties.** Cement and Concrete Composites, 2020, 112: 103678.
- SHAH, V.; BISHNOI, S. **Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete.** Construction and Building Materials, 2018, 178: 219–232.
- SHI, Z.; LOTHENBACH, B.; GEIKER, M.; KAUFMANN, J.; LEEMANN, A.; FERREIRO, S.; SKIBSTED, J. **Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars.** Cement and Concrete Research, 2016, 88: 60–72.
- VAN DEN HEEDE P, DE SCHEPPER M, DE BELIE N. **Accelerated and natural carbonation of concrete with high volumes of fly ash: chemical, mineralogical and microstructural effects.** Royal Society Open Science, 2018, 6: 181665. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.181665>.
- WIERIG, J. H. **Longtime studies on the carbonation on concrete under normal outdoor exposure.** RILEM seminar durability of concrete structures under normal outdoor exposure, 1984, 239–49. 1984.
- WU, B.; YE, G. **Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation.** Construction and Building Materials, 2017, 14: 52–61.