

EFEITO DA TEMPERATURA NA DIFUSÃO EFETIVA DO CO₂ NOS MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

TIAGO FERREIRA CAMPOS NETO¹, BÁRBARA GOMES MARTINS², ALEXANDRE LOPES BORGES³

¹M.e em Engenharia Civil, Discente do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, UFG, Goiânia-GO, tiagocampos.eng@gmail.com;

²M.e em Engenharia Civil, Discente do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, UFG, Goiânia-GO, barbara_gomes16@discente.ufg.br;

³M.e em Engenharia Civil, Discente do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, UFG, Goiânia-GO, alexandreborges@discente.ufg.br.

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC
4 a 6 de outubro de 2022

RESUMO: A carbonatação é um processo decorrente da difusão do dióxido de carbono na microestrutura dos materiais cimentícios, responsável pela redução do pH dos hidratos da mistura. Inúmeros fatores podem afetar a evolução deste processo, como por exemplo, composição do material, temperatura e concentração de CO₂ no ar. Portanto, este trabalho toma como parâmetro chave a temperatura e busca avaliar seu efeito na difusão efetiva do CO₂ em materiais cimentícios por meio de modelagem micromecânica. Foi aplicado o modelo 3M de representação multi-escala em pastas de cimento hidratadas com poros saturados, adotando temperaturas de 0°C, 25°C, 50°C, 75°C e 100°C; e relações água/ligante de 0,40, 06,0 e 0,80 e graus de hidratação de 60%, 70% e 80%, respectivamente. Os resultados apontaram uma relação linear crescente entre a temperatura e o coeficiente de difusão efetivo do CO₂, cujo comportamento se assemelha ao detectado em materiais sujeitos à carbonatação. No que tange às relações água/ligante, quanto maiores seus valores, maiores foram as difusividades do gás carbônico nos materiais cimentícios.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem micromecânica. Carbonatação. Pasta de cimento. Condições de exposição.

EFFECTS OF TEMPERATURE ON THE EFFECTIVE DIFFUSION OF CO₂ IN CEMENT-BASED MATERIALS

ABSTRACT: Carbonation is a process resulting from the diffusion of carbon dioxide in the microstructure of cementitious materials, responsible for reducing the pH of the hydrates in the mixture. Numerous factors can affect the evolution of this process, such as material composition, temperature and CO₂ concentration in the air. Therefore, this work takes temperature as a key parameter and seeks to evaluate its effect on the effective diffusion of CO₂ in cementitious materials by means of micromechanical modeling. The 3M multiscale representation model was applied to hydrated cement pastes with saturated pores adopting temperatures of 0°C, 25°C, 50°C, 75°C and 100°C; and water/cement ratios of 0.40, 06.0 and 0.80 and degrees of hydration of 60%, 70% and 80%, respectively. The results indicated an increasing linear relationship between temperature and the CO₂ effective diffusion coefficient, whose behavior is similar to that detected in materials subject to carbonation. With regard to water/cement ratios, the higher their values, the greater the diffusivities of carbon dioxide in cementitious materials.

KEYWORDS: Micromechanical modeling. Carbonation. Cement paste. Exposure conditions.

INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO₂) é o grande responsável pela carbonatação, uma manifestação que pode afetar o desempenho ao longo da vida útil das estruturas de concreto armado. Trata-se da reação do CO₂ atmosférico com algumas fases do cimento hidratado, em especial o hidróxido de cálcio

(Ca(OH)₂), resultando em carbonato de cálcio (CaCO₃). A reação leva à alteração da microestrutura do concreto, reduzindo o pH nos poros do material. À medida que o processo avança, desenvolve-se a corrosão do aço, acarretando em graves danos às estruturas (Malami et al., 2021).

Diversos são os fatores que podem afetar a evolução do processo de carbonatação, podendo ser inerentes às misturas dos materiais cimentícios, como por exemplo, tipo e consumo de cimento, relação água/ligante; quanto externos, como temperatura, umidade relativa do ar e concentração volumétrica de CO₂ na atmosfera (Possan, 2010; Cascudo et al., 2021). Logo, seria interessante relacionar o avanço da carbonatação ao processo de difusão do CO₂ nos materiais cimentícios considerando a influência de diferentes fatores no processo.

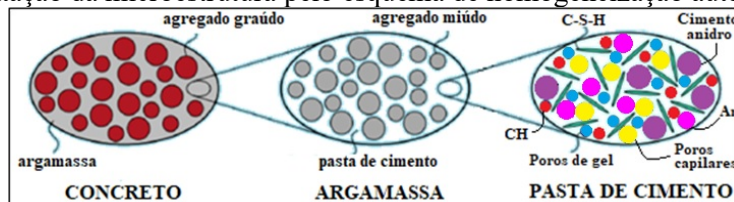
Liu et al. (2020) avaliaram a influência da temperatura, umidade relativa e concentração de CO₂ na carbonatação do concreto. Foram produzidas três misturas com diferentes composições e resistências à compressão (C20, C30 e C40). Observou-se uma relação linear entre a temperatura e a profundidade de carbonatação; uma relação de potência entre a concentração de CO₂ e a profundidade e; por fim, notou-se que a carbonatação foi mais significativa em umidades entre 60% e 80%. Concluiu-se que quanto maior a relação água/ligante, temperatura e concentração de dióxido de carbono, maior será a profundidade de carbonatação.

Sabendo que a temperatura tem influência no processo de carbonatação e que este depende diretamente da difusividade do CO₂ na microestrutura do material, este trabalho busca avaliar os efeitos da temperatura na difusão efetiva do CO₂ em materiais à base de cimento Portland aplicando-se modelagem micromecânica multi-escala.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se a representação multi-escala modelo 3M, isto é, com três escalas de representação distintas proposta por Königsberger et al. (2021), conforme Figura 1. Para análise da difusão do material focou-se no nível da pasta de cimento hidratada que, por sua vez, foi dividida nas seguintes fases conforme modelo de hidratação do cimento proposto por Königsberger et al. (2016): cimento anidro (cim.an.), hidratos (C-S-H), portlandita (CH), poros de gel (gel), poros capilares (cap.) e vazios (ar). A Figura 1 utiliza como base o esquema de homogeneização auto-consistente, pois neste trabalho adotou-se este esquema como base de análise multi-escala.

Figura 1. Representação da microestrutura pelo esquema de homogeneização auto-consistente.



Nessa representação optou-se por considerar todos os poros de gel e capilares e vazios saturados, haja vista que este trabalho utilizará como base a difusão de CO₂ na água. Optou-se por considerar os poros saturados, pois de acordo com Bonnet & Balayssac (2018), nessa condição a resistência à carbonatação é reduzida.

No que tange aos coeficientes de difusão nas diferentes fases da pasta de cimento, adotou-se que toda a fração de sólidos – o que inclui cimento anidro, hidratos e portlandita – apresenta coeficiente de difusão igual a zero, ou seja, o CO₂ não acessa a matriz cimentícia através da fase sólida. Quanto aos poros capilares, adotou-se o coeficiente de difusão do CO₂ na água discriminado por Zeebe (2011), sendo igual a $2,51 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 25°C e para as outras temperaturas, foram adotados os valores descritos na Tabela 1.

Para os vazios com ar, optou-se por utilizar os mesmos valores de coeficientes de difusão do CO₂ na água adotados para os poros capilares, uma vez que esses são os responsáveis por conectar os vazios de ar. Logo, a difusão do gás nos vazios é regida pelos poros capilares. Por fim, para os poros de gel definiu-se que o coeficiente de difusão seria equivalente ao valor nos poros capilares dividido por 12,5. Aqui é definido que os coeficientes de difusão da água e dos íons cloretos em poros de gel são iguais aos seus respectivos valores nos poros capilares divididos por 12,5, portanto adotou-se a

mesma condição para o dióxido de carbono. Os valores dos coeficientes de difusão do CO₂ na água em diferentes temperaturas de todas as fases da pasta de cimento hidratada estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes de difusão do CO₂ na água em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Coeficiente de difusão do CO ₂ em água (*10 ⁻⁹ m ² /s)			
	Poros capilares ^A	Ar ^A	Poros de gel ^B	Fase sólida (cimento anidro, C-S-H e CH) ^C
0	1,45	1,45	0,1160	0,0
25	2,51	2,51	0,2008	0,0
50	4,09	4,09	0,3272	0,0
75	5,63	5,63	0,4504	0,0
100	7,78	7,78	0,6224	0,0

^AZeebe, 2011; ^BValores disponibilizados pelo Dr. Túlio Honório em trabalho ainda não publicado; ^CValores adotados nesta pesquisa.

Para determinar o coeficiente de difusão do material é preciso aplicar a Equação 1, onde o termo C^{AC} representa a propriedade do material homogeneizado. Os valores de coeficiente de difusão de cada fase (C_i) são somados considerando sua diferença em relação ao material homogeneizado, considerando seus respectivos volumes, e igualados a zero.

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{C_i - C^{AC}}{C_i + 2C^{AC}} = 0 \quad (1)$$

Todos os cálculos foram realizados considerando diferentes valores de relação a/lig e grau de hidratação, conforme estabelecido no trabalho de Byfors (1980 apud Carmona, 2005), listados na Tabela 2. Considerou-se neste trabalho, que para os valores de relação a/lig adotados na Tabela 2 seriam atingidos os respectivos graus de hidratação. Logo, esta análise se estende além da análise do efeito da temperatura, contemplando também os efeitos da relação a/lig e do grau de hidratação.

Tabela 2. Relações a/lig e respectivos graus de hidratação das pastas de cimento consideradas neste trabalho (Adaptada de Byfors, 1980 apud Carmona, 2005).

Relação a/lig	Grau de hidratação
0,40	60%
0,60	70%
0,80	80%

A fim de aplicar a expressão acima, as frações do material foram definidas conforme estabelecido no modelo simplificado de Königsberger et al. (2016), pois este distingue a fase de hidratos em partes de silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) e poros de gel. Com o objetivo de facilitar os cálculos foi utilizada a função “solver” no Microsoft Excel que proporcionou os valores efetivos de coeficiente de difusão. Os resultados de difusividade efetiva estão destacados na seção de resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, são apresentados os valores das frações de volume (f) de cada fase que compõe o material cimentício proposto pelo esquema de homogeneização auto-consistente. A Tabela 3 discrimina todas as frações para as relações a/lig 0,40, 0,60 e 0,80 e graus de hidratação de 60%, 70% e 80%, respectivamente.

Tomando os dados supracitados, utilizando a Equação 1 e aplicando as preestabelecidas premissas de cálculo no Microsoft Excel, foram determinados os valores dos coeficientes de difusão efetivos (D) apresentados na Tabela 4 para cada temperatura considerada. As temperaturas utilizadas nesta pesquisa foram estabelecidas conforme Zeebe (2011) que fornece os respectivos coeficientes de difusão do CO₂ em água.

Tabela 3. Frações de volume das fases que constituem a pasta de cimento hidratada desta pesquisa com respectivos graus de hidratação e relações a/lig.

Relação a/lig	Grau de hidratação	Frações de volume (f) das fases da pasta de cimento hidratada					
		$f_{cim.an.}$	f_{CH}	f_{CSH}	f_{gel}	f_{cap}	f_{ar}
0,40	60%	0,176	0,128	0,292	0,294	0,067	0,044
0,60	70%	0,103	0,116	0,266	0,328	0,147	0,040
0,80	80%	0,056	0,109	0,249	0,340	0,208	0,038

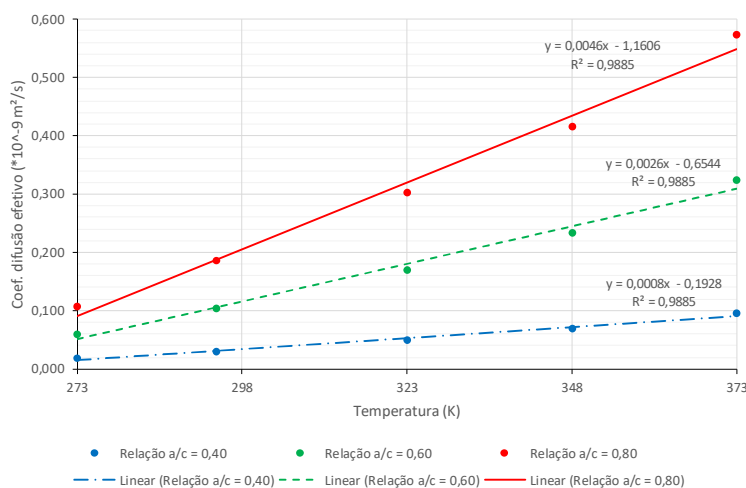
Tabela 4 – Coeficientes de difusão efetivos para as diferentes temperaturas, relações a/lig e graus de hidratação da pasta de cimento adotadas nesta pesquisa.

Relação a/lig	Grau de hidratação	Coeficiente de difusão efetivo (*10 ⁻⁹ m ² /s) para diferentes temperaturas				
		0°C (273K)	25°C (294K)	50°C (323K)	75°C (348K)	100°C (373K)
0,40	60%	0,018	0,031	0,050	0,069	0,095
0,60	70%	0,060	0,104	0,170	0,234	0,324
0,80	80%	0,107	0,185	0,302	0,415	0,574

Observa-se que quanto maior a relação a/lig – e, conseqüentemente maior grau de hidratação – maior será o coeficiente de difusão efetivo do CO₂ no material cimentício, independentemente da temperatura. Isso ocorre, pois quanto maior a relação a/lig, maior será a fração de poros capilares, onde o coeficiente de difusão de CO₂ é superior. Também se eleva a fração de poros de gel que, mesmo com difusividade inferior, contribui para o aumento da difusividade efetiva do material.

A Figura 2 permite verificar que o ganho de temperatura favorece a difusão do CO₂ no material homogeneizado pelo esquema auto-consistente. O aumento do coeficiente de difusão pode ser explicado pelo rearranjo molecular e também pela dinâmica térmica do material. A relação existente entre o aumento da temperatura e da difusividade mostrou comportamento linear, pois esse padrão resultou nos maiores coeficientes de determinação, sendo igual a 0,98 em todos os cenários.

Figura 2. Relação da temperatura em Kelvin e o coeficiente de difusão efetivo do CO₂ (m²/s) no material homogêneo.



Nota-se que o ganho de temperatura favorece a difusão do CO₂ no material homogeneizado pelo esquema auto-consistente. O aumento do coeficiente de difusão pode ser explicado pelo rearranjo molecular e também pela dinâmica térmica do material. A relação existente entre o aumento da temperatura e da difusividade mostrou comportamento linear, pois esse padrão resultou nos maiores coeficientes de determinação, sendo igual a 0,98 em todos os cenários.

É fundamental elencar que assim como a relação entre a temperatura e a difusividade do CO₂ é linear, o mesmo ocorre entre a temperatura e a profundidade de carbonatação do concreto (Liu et al., 2020). Isso mostra que o processo de carbonatação do concreto está intrínseco à difusão do CO₂ na microestrutura das pastas de cimento.

Observa-se também que o aumento do coeficiente é superior com ganho da temperatura à medida que a relação a/lig do material se eleva. Maiores volumes de água corroboram para maiores

frações de poros capilares que, em elevadas temperaturas, apresentam deformações de origem térmica, facilitando a difusão do dióxido de carbono em meio aquoso.

Outra informação relevante se funda na premissa de que para a menor temperatura, o coeficiente de difusão foi igual ou inferior a $0,10 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, o que vai de encontro com a formulação de que a difusão do CO_2 na matriz cimentícia seria equivalente ao seu valor na água dividido por 2650.

CONCLUSÃO

A modelagem micromecânica permitiu concluir que o aumento gradativo da temperatura apresenta relação proporcionalmente linear ao aumento do coeficiente de difusão efetivo. Os parâmetros relacionam-se linear, entretanto as porcentagens de aumento dos coeficientes são superiores em materiais cimentícios com maiores relações água/ligante.

Como proposta de estudos futuros indica-se aplicar a modelagem na escala do concreto, considerando todas as novas fases, principalmente agregados e zonas de transição. Sob essa ótica, incluindo os efeitos da obstrução dos poros por parte do carbonato de cálcio, acredita-se que será possível aproximar o modelo de difusão do CO_2 ao padrão de carbonatação dos concretos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Rio Verde pela concessão de licença de capacitação ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- BONNET, S.; BALAYSSAC, J. P. Combination of the Wenner resistivity meter and Torrent permeability methods for assessing carbonation depth and saturation level of concrete. *Construction and Building Materials*, v. 188, 2018.
- CARMONA, T. G. Modelos de previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas a carbonatação. São Paulo: USP, 2005. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia).
- 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*, v. 115, 2021.
- KÖNIGSBERGER, M.; HELLMICH, C.; PICHLER, B. L. Densification of C-S-H is mainly driven by available precipitation space, as quantified through an analytical cement hydration model based on NMR data. *Cement and Concrete Research*, v. 88, 2016.
- KÖNIGSBERGER, M.; HONÓRIO, T.; SANAHUJA, J.; DELSAUTE, B.; PICHLER, B. L. A. Homogenization of nonaging basic creep of cementitious materials: A multiscale modeling benchmark. *Construction and Building Materials*, v. 290, 2021.
- LIU, P.; CHEN, Y.; YU, Z. Effects of temperature, relative humidity and carbon dioxide concentration on concrete carbonation. *Magazine of Concrete Research*, v. 72, n. 18, 2020.
- MALAMI, S. I.; ANWAR, F. H.; ABDULRAHMAN, S.; HARUNA, S. I.; ALI, S. I. A.; ABBA, S. I. Implementation of hybrid neuro-fuzzy and self-turning predictive model for prediction of concrete carbonation depth: A soft computing technique. *Results in Engineering*, v. 10, 2021.
- POSSAN, E. Modelagem da carbonatação e precisão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano. Porto Alegre: UFRGS, 2010. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia).
- ZEEBE, R. E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO_2 , HCO_3^- , and CO_3^{2-} and their dependence of isotopic mass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, 2011.