

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS PATO BRANCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**ADRIELI BRUSTOLIN**

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO SUPERSULFATADO (CSS) SUJEITO À  
CARBONATAÇÃO NATURAL**

**DISSERTAÇÃO**

**PATO BRANCO - PR**

**2023**

**ADRIELI BRUSTOLIN**

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO SUPERSULFATADO (CSS) SUJEITO À  
CARBONATAÇÃO NATURAL**

**BEHAVIOR OF SUPERSULFATE CEMENT (SSC) SUBJECT TO NATURAL  
CARBONATION**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Materiais e Componentes da Construção Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz.

**PATO BRANCO - PR**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Pato Branco**



ADRIELI BRUSTOLIN GREGOLON

### **COMPORTAMENTO DO CIMENTO SUPERSULFATADO (CSS) SUJEITO À CARBONATAÇÃO NATURAL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Materiais E Engenharia De Estruturas.

Data de aprovação: 25 de Agosto de 2023

Dra. Caroline Angulski Da Luz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Laura Silvestro, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Ronaldo Alves De Medeiros Junior, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/08/2023.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas bênçãos diárias, por guiar meu caminho e me dar forças para chegar até aqui.

Aos meus pais, Jacir e Sirlei, por serem meus exemplos e minha base, por todo amor, apoio e incentivo em todos os momentos e escolhas da minha vida e por sempre acreditarem nos meus sonhos.

Aos meus irmãos, Adriani e Casiano, pelos momentos que passamos juntos, nossas conversas e pelo apoio de sempre.

Ao meu esposo Saul, por todo amor, carinho, apoio, incentivo, compreensão e paciência ao longo desta caminhada.

À minha pequena e amada filha Lara, que precisou sempre compreender meus momentos de ausência, para você são todas as minhas conquistas e vitórias.

À minha orientadora Professora Dra. Caroline Angulski da Luz, por todo conhecimento compartilhado, paciência e apoio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas do PPGEC e do Laboratório de Materiais pelo companheirismo e amizade ao longo destes três anos.

Aos professores Ronaldo Medeiros Junior e Laura Silvestro, por participarem da banca examinadora e pelas contribuições dadas a este trabalho.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da UTFPR – Pato Branco, por todo aprendizado proporcionado neste período.

À Central de Análises da UTFPR – Pato Branco pela realização das análises químicas.

Por fim, de maneira geral agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram no decorrer da elaboração desta pesquisa.

Muito Obrigada!

“Tudo posso naquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

## RESUMO

Em virtude do alto consumo de cimento na atualidade, a indústria cimenteira tem realizado esforços para reduzir os impactos ambientais, em virtude do cimento Portland ser constituído por materiais naturais e emitir dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em sua produção. Desta forma, tem-se o cimento supersulfatado (CSS) como um tipo de cimento alternativo, composto de 70-90% de escória de alto forno granulada, 10-20% de sulfato de cálcio e no máximo 5% de um ativador alcalino. O CSS utiliza resíduos industriais em sua composição, possui baixo gasto energético e reduz a emissão de  $\text{CO}_2$  à atmosfera. Entretanto, além destas vantagens, o aglomerante deve possuir durabilidade necessária para a matriz cimentícia, garantindo que as propriedades físicas e químicas se mantenham por tempo prolongado. Neste quesito, a ocorrência de carbonatação em estruturas de concreto armado pode causar despassivação das armaduras e perda de resistência mecânica devido ao ataque do  $\text{CO}_2$  às fases hidratadas do cimento. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo, comparar o comportamento do CSS com o CP IV em exposição à carbonatação natural. Para isso, duas formulações de CSS foram investigadas através de ensaio de resistência à compressão, índices de vazios, medidas de profundidade de carbonatação e análises de microestrutura por meio da difratometria de raios X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). Os testes mecânicos ao longo do período de exposição confirmaram a perda de resistência mecânica, devido à decomposição dos produtos de hidratação responsáveis pelo ganho de resistência (etringita e C-S-H) da matriz cimentícia, demonstrada nas análises microestruturas. Os resultados de medida de profundidade de carbonatação de ambas formulações de CSS atingiram mais de 5 milímetros após 28 semanas de exposição, sendo que o traço de CP IV não obteve nenhuma medida. Foi possível observar que os CSSs desenvolvidos neste trabalho possuem baixa resistência à carbonatação, pois atinge grande profundidade rapidamente e perde significativamente sua resistência à compressão que é essencial nas estruturas de concreto.

**Palavras chaves:** cimento supersulfatado; carbonatação; durabilidade.

## ABSTRACT

Due to the high consumption of cement today, the cement industry has made efforts to reduce environmental impacts, because Portland cement is made of natural materials and emits carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in its production. Thus, supersulfate cement (SSC) is an alternative type of cement, composed of 70-90% granular blast furnace slag, 10-20% calcium sulfate and a maximum of 5% alkaline activator. CSS uses industrial waste in its composition, has low energy expenditure and reduces CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere. However, in addition to these advantages, the binder must have durability necessary for the cementitious matrix, ensuring that the physical and chemical properties remain for a prolonged time. In this regard, the occurrence of carbonation in reinforced concrete structures can cause despassivation of the reinforcements and loss of mechanical strength due to the attack of CO<sub>2</sub> to the hydrated phases of the cement. Thus, this work aims to compare the behavior of SSC with CP IV in exposure to natural carbonation. For this, two SSC formulations were investigated by compressive strength test, void indexes, carbonation depth measurements and microstructure analysis by means of X-ray diffractometry (XRD) and thermogravimetry (TG/DTG). The mechanical tests over the exposure period confirmed the loss of mechanical resistance due to the decomposition of hydration products responsible for the cementitious matrix's resistance gain (ettringite and C-S-H), demonstrated in the microstructures analysis. The carbonation depth measurement results of both SSC formulations reached more than 5 mm after 28 weeks of exposure, and the CP IV trace did not obtain any measurements. It was possible to observe that the SSCs developed in this work have low carbonation resistance, because it reaches great depth quickly and significantly loses its compressive strength that is essential in concrete structures.

**Keywords:** supersulfated cement; carbonation; durability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do avanço da carbonatação.....	20
Figura 2 - Umidade relativa do ambiente x percentual de carbonatação .....	22
Figura 3 - Porcentagem de áreas carbonatadas e não carbonatadas.....	29
Figura 4 – DRX das pastas de CSS antes e após carbonatação (E: Etringita; G: Gipsita, C: Calcita e V: Vaterita).....	36
Figura 5- Curvas de TG e DTG antes e depois da carbonatação .....	37
Figura 6 – Blox Plot para distribuição da profundidade de carbonatação dos concretos após 8 anos de exposição natural.....	38
Figura 7 – Curvas de TG e DTG das amostras após carbonatação (Ett: Etringita, CH: Portlandita; Cc: Carbonatos de cálcio; G: Gesso; Ht: Hidrotalcita e AFm: Monossulfato) .....	39
Figura 8 – DTG das amostras aos 58 dias de hidratação .....	41
Figura 9 – Difrátograma das pastas de CSS submetidas a diferentes tipos de cura aos 7 e 58 dias (E: Etringita; G: Gipsita; C: Calcita; H: Hemihidrato; A: Anidrita; P: Portlandita).....	41
Figura 10 - Difrátograma de amostras não carbonatadas e carbonatadas após 84 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> .....	42
Figura 11 - Amostras de concreto com aplicação de fenolftaleína após 4 e 12 semanas de exposição à carbonatação acelerada.....	44
Figura 12 – DRX das pastas de CSS 80.20G após carbonatação (G: Gipsita; C: Calcita; V: Vaterita; CH: Portlandita; Ar: Aragonita; C-S-H: Silicato de cálcio hidratado) .....	45
Figura 13 – DRX das pastas de CSS 90.10G após carbonatação (G: Gipsita; C: Calcita; C-S-H: Silicato de cálcio hidratado; V: Vaterita) .....	45
Figura 14 - Escória de alto forno após moagem.....	47
Figura 15 - DRX da escória granulada de alto forno .....	48
Figura 16 - DRX do sulfato de cálcio in natura e calcinado a 650°C .....	49
Figura 17 - Gipsita em sua forma anidra (Anidrita) depois do processo de calcinação .....	50
Figura 18 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo de acordo com os limites da NBR 7211(2022) .....	52



Figura 19 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo de acordo com os limites da NBR 7211 (2022) .....	53
Figura 20 - Moldes cúbicos 3cm.....	55
Figura 21 - Prensa hidráulica para ensaio de resistência à compressão .....	57
Figura 22 - Amostras condicionadas à carbonatação natural .....	58
Figura 23 – Medidor de CO <sub>2</sub> .....	59
Figura 24 - Ilustração da medida de profundidade de carbonatação .....	60
Figura 25 – Índices de vazios aos 28 dias .....	64
Figura 26 - Amostras de pasta CSS submersas após 12 semanas (a) 85:10; b) 75:20) .....	65
Figura 27 – Amostra de concreto CSS submersas após 12 semanas (a) 85:10; b) 75:20).....	65
Figura 28 – Resistência à compressão das amostras de pasta submersas.....	66
Figura 29 - Resistência à compressão das amostras de concreto submersas .....	66
Figura 30 – Resistência à compressão das pastas ao longo do tempo .....	67
Figura 31 - Resistência à compressão dos concretos ao longo do tempo .....	67
Figura 32 - Amostras de concreto (h = 10cm) com aplicação de fenolftaleína após 4 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) .....	69
Figura 33 - Amostras de pasta com aplicação de fenolftaleína após 4 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) .....	69
Figura 34 - Amostras de concreto (h = 10cm) com aplicação de fenolftaleína após 12 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) .....	70
Figura 35 - Amostras de pasta com aplicação de fenolftaleína após 12 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) .....	70
Figura 36 - Amostras de concreto (h = 10cm) antes da aplicação de fenolftaleína após 28 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CSS 85:10; b) CSS 75:20)...	71
Figura 37 - Amostras de concreto (h = 10cm) com aplicação de fenolftaleína após 28 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) .....	71
Figura 38 - Amostras de pasta com aplicação de fenolftaleína após 28 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) .....	72
Figura 39 – Profundidade de carbonatação dos concretos .....	72

Figura 40 – Linearização das profundidades de carbonatação em função do tempo com os coeficientes de carbonatação dos traços.....	73
Figura 41 – DRX das pastas de CP IV em 0, 4, 12 e 28 semanas (E: Etringita; G: Gipsita; P: Gesso; CH: Portlandita; V: Vaterita; C: Calcita).....	74
Figura 42 – Detalhe do difratograma demonstrando a redução da intensidade dos picos de Portlandita (CH) ao longo das semanas .....	74
Figura 43 - DRX das pastas de CSS 85:10 em 0, 4, 12 e 28 semanas (E: Etringita; G: Gipsita; CH: Portlandita; V: Vaterita; Ar: Aragonita; C: Calcita).....	75
Figura 44 - DRX das pastas de CSS 75:20 em 0, 4, 12 e 28 semanas (E: Etringita; G: Gipsita; CH: Portlandita; V: Vaterita; A: Anidrita; C: Calcita).....	76
Figura 45 – Análise termogravimétrica das pastas de CP IV .....	77
Figura 46 - Análise termogravimétrica das pastas de CSS 85:10 .....	78
Figura 47 - Análise termogravimétrica das pastas de CSS 75:20 .....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do cimento supersulfatado.....	30
Tabela 2 - Composições química e caracterização da escória de alto forno .....	48
Tabela 3 - Composição química da fonte de sulfato de cálcio .....	50
Tabela 4 - Composição química do CP V-ARI .....	51
Tabela 5 - Composição química do CP IV-32 RS .....	51
Tabela 6 - Resumo dos ensaios.....	53
Tabela 7 – Composições dos traços de CSS.....	54
Tabela 8 – Consumo de materiais.....	56
Tabela 9 - Tabela de ensaios realizados e respectivas quantidades de amostras para caracterização dos cimentos antes de serem submetidos à carbonatação natural...56	
Tabela 10 - Índice de vazios dos concretos à base de CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20 aos 28 dias.....	63
Tabela 11 - Resistência à compressão (MPa) de pastas e concretos à base de CP IV, CCS 85:10 e CSS 75:20 aos 28 dias de cura em água e cal.....	64

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono  
CSS – Cimento supersulfatado  
Ca(OH)<sub>2</sub> – Hidróxido de cálcio  
C-S-H – Silicato de cálcio hidratado  
CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
NBR – Norma Brasileira  
SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento  
ppm – Partes por milhão  
MCS – Materiais cimentícios suplementares  
a/c – Relação água/cimento  
CH – Portlandita  
NaOH – Hidróxido de sódio  
KOH – Hidróxido de potássio  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de sódio  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de potássio  
C<sub>3</sub>S – Alita/silicato tricálcico  
C<sub>2</sub>S – Belita/silicato bicálcico  
CaSO<sub>4</sub> – Sulfato de cálcio  
C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub> – Etringita  
CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O – Sulfato de cálcio di-hidratado  
TAH – Terceiro aluminato hidratado  
CaSO<sub>4</sub> – Anidrita  
AFm – Monossulfato de cálcio hidratado  
U.R. – Umidade relativa do ar  
DRX – Difração de Raio X  
TG – Termogravimetria  
DTG – Termogravimetria diferencial  
mm – Milímetro  
µm – Micrometros  
°C – Graus Celsius  
min – minuto

CP V ARI – Cimento Portland de alta resistência inicial

CP IV-32 RS – Cimento Portland, tipo IV, resistente a sulfatos

Kg – Quilograma

cm - Centímetros

m<sup>3</sup>- Metro cúbico

mg – Miligramas

mL – Mililitros

MPa – Mega Pascal

s – Segundos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	<i>17</i>
1.1.2	<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>17</i>
1.2	JUSTIFICATIVA.....	17
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>20</b>
2.1	CARBONATAÇÃO .....	20
2.1.1	<i>Variáveis que influenciam na carbonatação .....</i>	<i>21</i>
2.2	CARBONATAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND.....	25
2.3	CIMENTO SUPERSULFATADO.....	30
2.3.1	<i>Processo de hidratação e materiais componentes .....</i>	<i>32</i>
2.4	CARBONATAÇÃO EM CIMENTO SUPERSULFATADO .....	34
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
3.1	MATERIAIS .....	47
3.1.1	<i>Escória de alto forno.....</i>	<i>47</i>
3.1.2	<i>Sulfato de cálcio .....</i>	<i>49</i>
3.1.3	<i>Ativador Alcalino .....</i>	<i>50</i>
3.1.4	<i>Cimento Portland IV-32 RS.....</i>	<i>51</i>
3.1.5	<i>Agregado miúdo .....</i>	<i>52</i>
3.1.6	<i>Agregado graúdo.....</i>	<i>52</i>
3.2	MÉTODOS .....	53
3.2.1	<i>Definição das formulações e confecção das amostras .....</i>	<i>54</i>
3.2.2	<i>Ensaio no estado endurecido.....</i>	<i>56</i>
3.2.3	<i>Análise de microestrutura .....</i>	<i>60</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>63</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS.....	63
4.1.1	<i>Índice de vazios.....</i>	<i>63</i>
4.1.2	<i>Resistência à compressão.....</i>	<i>64</i>
4.1.3	<i>Comportamento dos concretos e pastas sujeitos à carbonatação natural.....</i>	<i>66</i>

4.1.4	<i>Profundidade de carbonatação</i> .....	68
4.2	<b>ANÁLISE DE MICROESTRUTURA</b> .....	73
4.2.1	<i>Difração de Raio X (DRX)</i> .....	73
4.2.2	<i>Análise térmica (TG/DTG)</i> .....	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>80</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A rápida industrialização e urbanização aumentaram a demanda por mercadorias, bens e serviços, gerando problemas ambientais e de consumo no ambiente construído. Oyebisi e Alomayri (2022) relatam que desde o fim dos anos 80 iniciou-se uma mudança nos padrões de comportamentos e hábitos da população, tendo em vista um processo mais consciente na escolha de produtos, originando demandas por mercadorias, processos e serviços com viés em princípios de responsabilidade ambiental.

Analisando este cenário, os setores da economia aumentaram a busca por adequações e práticas com conceitos sustentáveis. Além disso, em 2019, as emissões globais de CO<sub>2</sub> relacionadas à energia foram de aproximadamente 33 gigatoneladas, das quais cerca de 4,1 gigatoneladas foram produzidos pela indústria cimenteira (OYEBISI; ALOMAYRI, 2022).

Visto isto, dentro do ramo da construção civil tem-se a utilização do concreto, o segundo produto mais consumido no mundo. De acordo com Ting *et al.* (2019) o concreto é um material de construção muito comum, amplamente utilizado devido à sua versatilidade, disponibilidade e economia.

Desta maneira, um dos materiais constituintes do concreto é o cimento e seu processo produtivo é responsável por grandes danos ao meio ambiente. Cada tonelada de cimento fabricado libera aproximadamente 0,87 toneladas de CO<sub>2</sub>, representando 5% das emissões deste gás no planeta e consumo de 12-15% da energia global do setor industrial (THWE; KHATIWADA; GASPARATOS, 2021). Ainda, a produção de cimento mundial em 2021 foi de 4,4 bilhões de toneladas, no entanto há perspectiva de aumento da produção de cimento mundialmente de 12 a 23% até 2050 (SUPRIYA *et al.*, 2023).

Assim, conforme Oyebisi e Alomayri (2022) as questões ambientais vêm ganhando abrangência cada dia mais e com dimensões globais, devido ao esgotamento de recursos naturais, poluição, enchentes, emissão de CO<sub>2</sub>, entre outros problemas, oriundos da fabricação do cimento Portland. Com isso, de acordo com Oyebisi e Alomayri (2022) para atingir a meta de desenvolvimento sustentável de 2030, é necessário uma redução anual de 0,8% da produção de cimento Portland, incluindo a utilização de resíduos e subprodutos durante o processo de fabricação deste aglomerante.



Deste modo, na busca de novos materiais alternativos, têm-se o cimento supersulfatado (CSS), sendo uma classe de aglomerante praticamente livre de clínquer Portland, reduzindo significativamente as emissões de CO<sub>2</sub>, composto de 5-15% de clínquer ou cimento Portland, 85-90% de escória de alto forno e 5-15% de sulfato de cálcio (CABRERA-LUNA *et al.*, 2018).

Deng *et al.* (2023), analisaram a pegada de carbono da mistura de M45-ECC (cimento Portland, cinza volante, areia de sílica, superplastificante e água) e CSA-CSS (82% de escória de alto forno, 13,5% de anidrita e 4,5% de clínquer de cimento de sulfoaluminato de cálcio com alto teor de belita). As emissões de carbono são predominantemente influenciadas pela composição e proporção dos materiais cimentícios empregados, sendo que uma tonelada de CSA-CSS emprega apenas 39kg de clínquer de cimento como ativador alcalino.

Ademais, em comparação do cimento Portland com o CSA-CSS há uma redução notável na pegada de carbono de 602 kg/m<sup>3</sup> para 132 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente, atingindo uma redução de emissão de carbono de 66% a 82%. Por fim, quando incorporado o CSA-CSS no concreto a pegada de carbono representa apenas 35% do concreto convencional com cimento Portland (375 kg/m<sup>3</sup>), demonstrando uma significativa melhora na sustentabilidade (DENG *et al.*, 2023).

Ainda, segundo Zhou *et al.* (2021) o CSS vem despertando interesse devido à baixa emissão de CO<sub>2</sub>, baixo calor de hidratação e baixo custo. Todavia, há dificuldade de aceitação e implementação de novos materiais da construção civil, tanto pela indústria quanto pelos consumidores finais, devido à pouca quantidade de normas e certificações destes produtos.

Por isso, há necessidade de estudos, principalmente sobre a durabilidade, para validação técnica do CSS e possibilidade de aplicação comercial do mesmo. Desta forma, a carbonatação, fenômeno físico-químico de reação entre o CO<sub>2</sub> da atmosfera e os produtos da hidratação do cimento, é uma destas questões (PERARDT, 2021).

Na carbonatação do concreto à base de cimento Portland, conforme Díaz-Díaz *et al.* (2020) o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) é atacado concomitantemente ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H), produto responsável pela resistência mecânica. Essas duas reações têm como produtos carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e água, que reduzem a alcalinidade do concreto para um pH de 9. Em concreto armado, um pH reduzido pode destruir a película passivadora que envolve o aço, podendo dar condições a iniciação da corrosão das armaduras.

Alguns estudos foram realizados na investigação da carbonatação em CSS (PINTO *et al.*, 2020a; MAGRO, 2021) através do método acelerado, os quais demonstraram sua baixa resistência ao CO<sub>2</sub>. Porém, estudos sobre a carbonatação natural são necessários para preencher esta lacuna, estabelecer uma correlação entre ensaios acelerados e natural e dar novas possibilidades ao CSS.

Tendo em vista os mecanismos de reação do CSS e fatores que influenciam estes mecanismos, há necessidade de estudos que analisem o desempenho deste material quanto à carbonatação natural.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Analisar a resistência à carbonatação do concreto à base de cimento supersulfatado (CSS) sob condição natural.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Comparar a resistência à carbonatação natural do CSS em relação ao cimento Portland;
- Avaliar a influência do teor de escória/sulfato de cálcio do CSS na sua resistência à carbonatação;
- Definir as taxas de carbonatação do CSS em condição natural.
- Observar o comportamento dos produtos de hidratação através de ensaios de microestrutura.

## **1.2 JUSTIFICATIVA**

Durabilidade e sustentabilidade andam juntas no setor da construção civil e então a busca por materiais que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente e que tenham uma vida útil maior vem crescendo nesta área. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 15575-1 (2021) a durabilidade está relacionada às propriedades do material e à sua exposição ao longo tempo, em um determinado ambiente, considerando sua manutenibilidade e requisitos de desempenho do projeto. A mesma é fundamental para a vida útil de uma estrutura ou de seus componentes. Sendo assim, é indispensável o estudo da durabilidade no

desenvolvimento de novos materiais, possibilitando analisar a capacidade e características destes novos produtos antes de serem comercializados.

Segundo o Relatório Anual 2021 do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2021), a produção global de cimento diminuiu de 4,6 bilhões de toneladas em 2015 para 4,19 bilhões de toneladas em 2020, mas a indústria cimenteira é responsável por cerca de 8 a 10% das emissões de gases do efeito estufa.

Andrew (2019) estimou que para cada 1 kg de cimento Portland produzido tem-se um subproduto de 0,9 kg de CO<sub>2</sub>, correspondente a 3,24 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. No entanto, entre os anos de 1990 a 2019, a indústria cimenteira brasileira conseguiu diminuir em 19% suas emissões de CO<sub>2</sub>, de 700kg.CO<sub>2</sub>/t.cimento para 564kg.CO<sub>2</sub>/t.cimento, sendo que a média mundial está em 635kg.CO<sub>2</sub>/t.cimento (SNIC, 2020).

Outra questão é a carbonatação nas estruturas de concreto armado que são diretamente ligadas ao teor de CO<sub>2</sub> e a umidade relativa do ar, presentes no ambiente onde esses elementos estruturais se encontram, tendo maior concentração em grandes centros urbanos e parques industriais (EKOLU, 2018), sendo de grande importância utilizar materiais construtivos que possuam maior resistência a carbonatação.

A avaliação da resistência à carbonatação em condições naturais de exposição, consiste em deixar corpos de prova em um local fixo (externo, externo protegido da chuva ou interno). Nesse local, as condições ambientais não são necessariamente controladas, mas são condições condizentes com uma aplicação real da estrutura de concreto.

No trabalho de Leemann *et al.* (2015), argamassas de CP com e sem adições foram submetidas a duas concentrações de dióxido de carbono, sendo K<sub>a</sub> (1% de CO<sub>2</sub>) e K<sub>n</sub> (ambiente externo protegido da chuva), ao comparar as duas condições (natural e acelerada), nota-se que o K<sub>a</sub> foi, em média, 8 vezes maior que o K<sub>n</sub>. Assim, pode-se dizer que, mesmo utilizando uma concentração de CO<sub>2</sub> de somente 1%, o grau de aceleração de carbonatação obtido foi de 8 vezes.

Castellote *et al.* (2009) estudaram a microestrutura de pastas de CP submetidas a diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>, desde amostras carbonatadas naturalmente (0,03%) a amostras carbonatadas em câmara (3%, 10% e 100%). A concentração de 3% foi a única que não alterou drasticamente a microestrutura da pasta em comparação com a carbonatação natural.

Com isso, esses estudos são apenas alguns exemplos que na exposição à carbonatação acelerada pequenas variabilidades no material são capazes de produzir diferenças expressivas na sua resistência à carbonatação,

Além disso, estima-se que as emissões de CO<sub>2</sub> do CSS são de 72 kg/t, representando apenas 8,7% das emissões do cimento Portland (SUN *et al.*, 2022b). Além disso, o CSS utiliza resíduos industriais e subprodutos em sua composição, como a escória de alto forno e o fosfogesso (fonte de sulfato de cálcio).

Sendo assim, o presente estudo é justificado pela necessidade de compreender o processo de carbonatação do CSS, podendo auxiliar na sequência de pesquisas realizadas sobre o tema.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 CARBONATAÇÃO

O processo de carbonatação está relacionado à durabilidade dos materiais cimentícios em exposição ao  $\text{CO}_2$ , sendo mundialmente estudado, em virtude do agente depreciativo estar presente na atmosfera e qualquer estrutura estar sujeita ao efeito da carbonatação em algum momento de sua vida útil.

A carbonatação ocorre lentamente do exterior para o interior da estrutura, ela diminui o pH da pasta de cimento hidratada e no concreto armado pode prejudicar a proteção das armaduras, como pode-se observar na Figura 1. Além do mais, se a profundidade da carbonatação ultrapassar a espessura do cobrimento no concreto armado, acontecerá a entrada de  $\text{CO}_2$  e umidade, iniciando o processo de corrosão e despassivação das armaduras, causando manifestações de expansão, fissuração e lascamento do cobrimento (FELIX E CARRAZEDO, 2021).

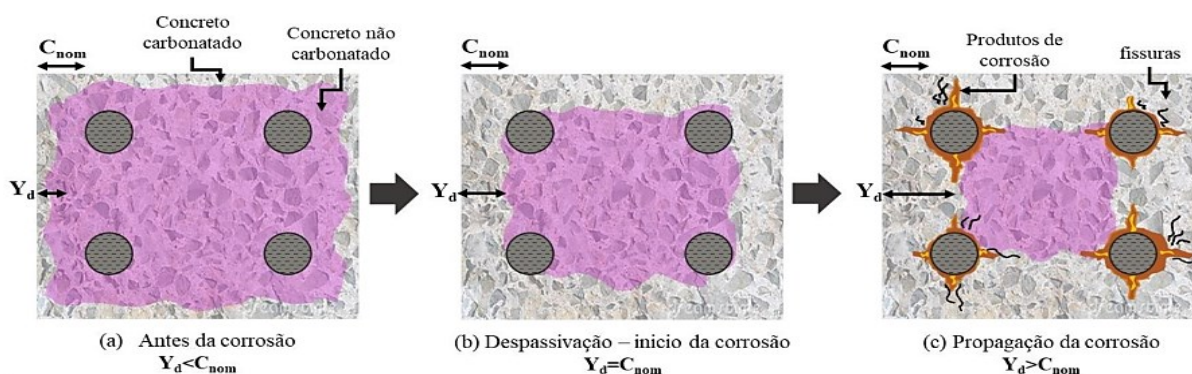
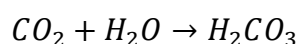
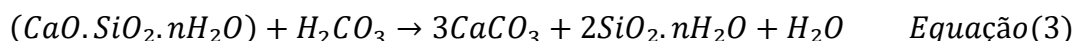
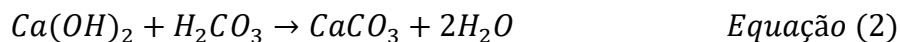


Figura 1 - Representação do avanço da carbonatação (FELIX E CARRAZEDO, 2021).

A ocorrência da carbonatação em materiais cimentícios, da mesma forma que a velocidade da reação, está relacionada às condições ambientais que o material está exposto e suas propriedades estruturais. O processo de carbonatação ocorre com a difusão de  $\text{CO}_2$  através dos poros da matriz cimentícia, em seguida o  $\text{CO}_2$  é dissolvido em fase aquosa (Equação 1), reagindo com compostos hidratados como hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), precipitando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como produto, conforme Equações 2 e 3, respectivamente. (XIE *et al.*, 2022; PAPADAKIS; FARDIS; VAYENAS, 1992; CASTELLOTE *et al.*, 2009).



Equação(1)



A ocorrência de carbonatação do  $\text{Ca(OH)}_2$  é abordada como a principal reação química da atividade de carbonatação, tendo em vista a maior quantidade deste hidróxido presente na pasta cimentícia de cimento Portland (normalmente compõem aproximadamente 25% da massa total da pasta de cimento endurecida) (PINTO *et al.*, 2020a).

No início, os compósitos cimentícios apresentam alcalinidade alta, entre 12,5 a 13,5, em razão da dissolução dos compostos com o  $\text{Ca(OH)}_2$  na solução dos poros, que quando entra contato com  $\text{CO}_2$ , neutraliza a solução intersticial dos poros, reduzindo o pH da solução para aproximadamente 9, conseqüentemente podendo ocorrer a despassivação da armadura (ANGST *et al.*, 2020).

A portlandita e o silicato de cálcio hidratado são as principais fontes de íons de cálcio para a carbonatação. Porém, também ocorre a carbonatação da etringita, sendo consumida muito mais rapidamente se comparada com a carbonatação da portlandita, sendo que as reações de ambas acontecem de forma simultânea (XIE *et al.*, 2022).

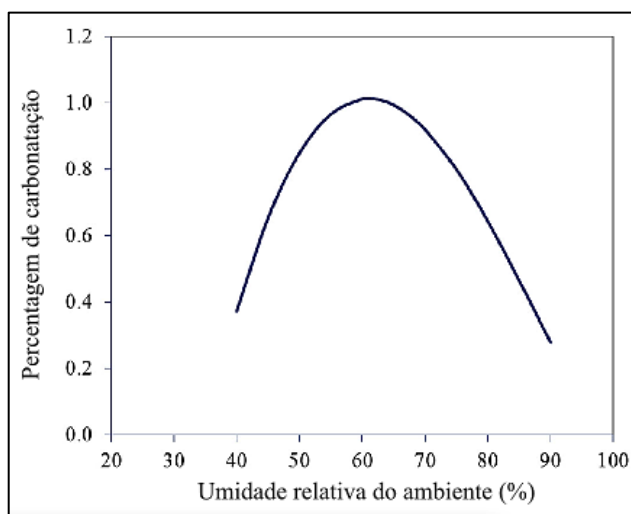
A decomposição da etringita pelo  $\text{CO}_2$  geralmente produz gesso, carbonatado de cálcio, gel de alumina e água. A taxa da reação de carbonatação depende da temperatura, teor de  $\text{CO}_2$  e da umidade relativa do ar, podendo levar a carbonatação acelerada (STEINER *et al.*, 2020).

### 2.1.1 Variáveis que influenciam na carbonatação

A intensificação do avanço da carbonatação do concreto tem relação com a capacidade que o  $\text{CO}_2$  encontra para se espalhar na estrutura, diretamente afetada por variáveis próprias do cimento, fator interno, e condições ambientais, fator externo, ao qual o concreto será exposto.

**Condições Ambientais:** A temperatura é um fator que influencia nas reações químicas, relacionada à agitação das moléculas. Com o aumento de temperatura há o aumento da velocidade da reação, sendo que no inverno a velocidade da carbonatação é menor, pois as baixas temperaturas retardam a atividade da reação química, ainda, temperaturas em torno de 18 a 25°C apresentam pouca atividade da reação (EKOLU, 2018).

De acordo com Ekolu (2018), a umidade relativa do ar, quando está acima de 70%, aumenta-se a saturação dos poros da matriz cimentícia com água, dificultando a entrada de  $\text{CO}_2$  e diminuindo o processo de carbonatação. Com valores de umidade relativa entre 50 e 65% ocorre a velocidade máxima de carbonatação, vista na Figura 2, abaixo de 50% a reação é reduzida devido à falta de água para formar o ácido carbônico. Contudo, percebe-se que a carbonatação ocorre com maior facilidade em estruturas protegidas de intempéries, mas, sob ação do ar úmido, do que em estruturas a céu aberto.



**Figura 2 - Umidade relativa do ambiente x percentual de carbonatação (Adaptado EKOLU, 2018)**

As estruturas em condições protegidas sofrem um processo de carbonatação mais rápido do que as estruturas não protegidas, isso ocorre porque em condições abrigadas os poros capilares da matriz cimentícia ficam parcialmente saturados permitindo maior penetração de  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, em estruturas expostas a céu aberto, a entrada de  $\text{CO}_2$  é dificultada em períodos chuvosos, pois os poros capilares superficiais ficam totalmente saturados com a água da chuva. No entanto, a exposição de estruturas a céu aberto é influenciada não só pela chuva, mas por fatores como a orientação estrutural e a radiação solar (QIU, 2020).

A concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera é provinda de processos industriais e emissões de veículos automotores. Com isso, normalmente a concentração atmosférica deste gás é de aproximadamente 300ppm (partes por milhão), mas em áreas industriais ou de tráfego pesado pode atingir 1000 ppm de  $\text{CO}_2$ , ainda em ambientes urbanos a concentração do gás pode ser 10 vezes maior que em ambientes

rurais. Ademais, com a concentração de CO<sub>2</sub> passando de 300ppm para 600ppm pode aumentar a taxa de carbonatação do concreto em até 5 vezes (EKOLU, 2018).

De acordo com Qiu (2020) para que ocorra a difusão do CO<sub>2</sub> no concreto é necessário existir uma diferença de concentração de CO<sub>2</sub> entre o ambiente externo (atmosfera) e interno (matriz cimentícia). A carbonatação pode ocorrer em concentrações atmosféricas normais, porém para a reação acontecer o CO<sub>2</sub> precisa atravessar a camada carbonatada até atingir a zona de reação.

**Propriedades do Concreto:** O tipo de aglomerante influencia nas propriedades físicas e mecânicas do concreto, tendo em vista sua composição química, que no processo de hidratação apresentam diferentes características. Com o desenvolvimento de novos tipos de cimentos, pode-se obter melhora em algumas propriedades, mas outras podem ser prejudicadas (EKOLU, 2018).

Dando sequência, segundo Qiu (2020) cimentos com adições minerais possibilitam o aumento da carbonatação no concreto, pois ocorre a redução do teor de clínquer substituído por adições. Com isso, menores são as quantidades de produtos de hidratação formados, afetando o preenchimento dos poros iniciais na mistura e a atividade pozolânica, dos cimentos com adições, necessitando-se de uma cura mais longa em condições saturadas em comparação ao cimento Portland.

Em contrapartida, com a inserção de materiais cimentícios suplementares (MCS), ocorre a interação vítrea da pozolana com o hidróxido de cálcio, formando silicato de cálcio hidratado, responsável também pelo ganho de resistência mecânica do concreto. Este efeito físico está relacionado ao refinamento da matriz cimentícia, fornecendo maior densidade e compacidade ao preencher os vazios entre os grãos de cimento, resultando em uma menor porosidade (COSTA, 2021).

Pode ocorrer a redução da intensidade de carbonatação em compósitos cimentícios com maior quantidade de clínquer em sua composição, pois aumenta-se a reserva alcalina, resultantes das propriedades dos produtos de hidratação dos mesmos, precisando de maior quantidade de CO<sub>2</sub> para consumo e diminuição do avanço da carbonatação (CADORE; ANGULSKI DA LUZ; MEDEIROS, 2019).

O processo de cura deve ter uma atenção especial, pois é este procedimento que promove a hidratação do cimento e conseqüentemente o ganho de resistência e durabilidade. Quanto maior o grau de hidratação do cimento menor será a permeabilidade e porosidade, contendo o avanço da carbonatação. Ainda, a carbonatação pode ser reduzida significativamente com um equilíbrio entre a umidade



da superfície do concreto e umidade externa, por produzir melhor hidratação desta área, assim reduzindo a porosidade e melhorando a resistência (EKOLU, 2018).

De acordo com Xie *et al.* (2022) a relação água/cimento (a/c) afeta diretamente a porosidade do concreto, influenciando sua correlação com a durabilidade e propriedades mecânicas, de modo que ao ser aumentada a relação a/c conseqüentemente tem-se um aumento da porosidade, propiciando a difusão de CO<sub>2</sub> nos poros da matriz cimentícia, alterando a profundidade da carbonatação.

Por fim, dentre os aspectos físicos citados, a porosidade tem grande influência sobre a carbonatação. Independente do aglomerante utilizado, todas as propriedades do concreto que permitam uma estrutura mais compacta, com menor relação a/c, ou que sejam afetadas por ela, como aumento da resistência mecânica, facilitam para uma maior resistência à carbonatação.

Para análise da resistência à carbonatação de materiais cimentícios os ensaios podem ocorrerem de forma acelerada ou natural. De modo natural, as amostras podem ser deixadas em estacionamentos, garagens ou laboratórios (local externo, externo protegido ou interno), onde a concentração de CO<sub>2</sub>, umidade relativa do ar e temperatura variam ao longo do ano, devido as mudanças climáticas, ou seja, são condições condizentes com uma aplicação real da estrutura de concreto.

A velocidade da reação de carbonatação ocorre lentamente, em virtude da dificuldade do gás penetrar na superfície endurecida do material cimentício, devido à concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera ser considerada baixa, sendo que a estimativa da média global para o ano de 2020 foi de 413 ppm, o que equivale a 0,04% (DLUGOKENCKY E TANS, 2020). Com isso, ensaios na forma natural, dependendo do aglomerante utilizado, podem demorar um longo tempo expostos à carbonatação para demonstrarem resultados significativos.

Pela indisponibilidade de tempo que a grande maioria das pesquisas enfrenta, normalmente são realizados ensaios de carbonatação na forma acelerada, que possibilita a obtenção de resultados em um curto prazo de tempo. Desta forma, as amostras são submetidas à uma câmara de carbonatação, na qual é aplicada uma maior concentração de CO<sub>2</sub> e a temperatura e umidade relativa do ar também são mantidas constantes, isto é, condições do ambiente totalmente controladas.

A maioria dos testes de carbonatação acelerada esperam obter amostras parcialmente carbonatadas ao longo do estudo. Com isso, através deste método é possível obter resultados pertinentes da resistência à carbonatação em diferentes

aglomerantes, entretanto, é preciso atenção em virtude das situações não realistas de exposições do ensaio.

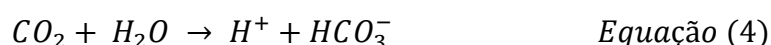
Perardt (2021) avaliou a resistência à carbonatação do cimento álcali ativado com o uso de adições em ensaio acelerado e natural. Desta forma, verificou-se que o teste de carbonatação acelerada foi consideravelmente mais agressivo que o teste natural. No teste de carbonatação acelerado, todas as amostras sofreram carbonatação total com 4 semanas de teste. Ainda o coeficiente de carbonatação acelerado foi de no mínimo 15 vezes maior que o coeficiente de carbonatação natural.

Ainda Malysz *et al.* (2022) analisaram a resistência à carbonatação natural e acelerada de concretos com agregado graúdo reciclado. Os resultados da carbonatação natural seguiram a mesma tendência do teste de carbonatação acelerada. O coeficiente de carbonatação natural do concreto RCA foi 1,1 a 1,5 vezes maior que o dos concretos de referência com agregado natural.

## 2.2 CARBONATAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND

Em princípio, os processos físico-químicos da carbonatação consistem de reações de dissolução gasosa e precipitação de sólidos. Em concreto de cimento Portland simples, sem armaduras, a carbonatação pode ser benéfica, pois, o  $\text{CaCO}_3$  precipitado na reação possui maior volume que os produtos hidratados consumidos, sucedendo a um preenchimento dos poros e até aumentando a resistência mecânica do concreto (EKOLU, 2018).

O  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera, em fase gasosa, penetra nos poros da matriz cimentícia e posteriormente se dissolve na solução dos poros, de acordo com as reações das Equações 4 e 5. A dissolução do  $\text{CO}_2$  causa diminuição da concentração de íons  $\text{OH}^-$  na solução dos poros, reduzindo o pH (PERARDT, 2021).



O hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), também chamado de portlandita (CH), produto sólido formado nas reações de hidratação do cimento, é dissolvido na água dos poros restabelecendo a alcalinidade, conforme Equação 6 e na sequência sofre difusão das áreas com maior alcalinidade para as de alcalinidade menor. Desta forma, enquanto

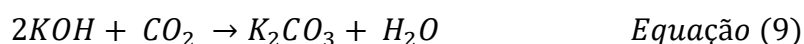
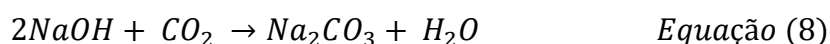
a portlandita não desaparecer por completo, o pH não será reduzido (VARZINA *et al.*, 2020).



Conforme Varzina *et al.* (2020) a carbonatação da portlandita, é a principal e a que se inicia primeiramente, visto que é o composto hidratado com maior quantidade na pasta de cimento. Desta maneira, a portlandita dissolvida na solução reage com o CO<sub>2</sub>, precipitando CaCO<sub>3</sub> (Equação 7).



Assim, o ácido carbônico ao reagir com a portlandita da origem ao carbonato de cálcio, este ácido também reage com hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), formando carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), de acordo com as reações apresentadas nas Equações 8 e 9 (PERARDT, 2021).

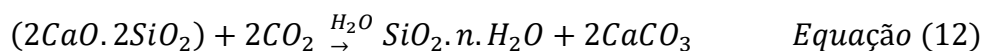
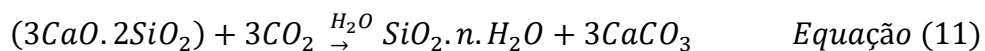
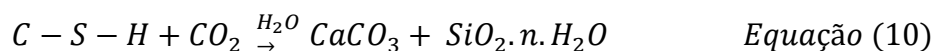


Apesar disso, como os compósitos são menos estáveis que o CaCO<sub>3</sub>, ocorre a realcalinização, reação do carbonato de potássio e carbonato de sódio com o hidróxido de cálcio, formando o CaCO<sub>3</sub> e os hidróxidos NaOH e KOH, novamente. Desta forma, o ciclo de consumo de portlandita só chega ao fim quando a mesma não estiver mais presente na matriz cimentícia (VARZINA *et al.*, 2020).

A carbonatação da portlandita é influenciada pela umidade relativa do ar, a taxa de reação e o grau de conversão do Ca(OH)<sub>2</sub> aumentam com o aumento da umidade relativa do ar. A dissolução de Ca(OH)<sub>2</sub> na superfície adsorvida à água pode controlar a reação de carbonatação, pois em ambiente seco, é difícil estabelecer um filme de água suficientemente espesso e contínuo, que retarda ou impede a reação (STEINER *et al.*, 2020).

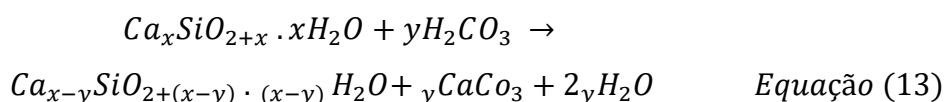
A reação do C-S-H com o CO<sub>2</sub> leva a descalcificação das fases do C-S-H, resultando na polimerização do silicato e finalmente, na formação de um gel amorfo de SiO<sub>2</sub> modificado por cálcio e carbonato de cálcio, conforme reação demonstrada

na Equação (10). Ainda, as fases anidras (C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S) também podem ser acometidas, de acordo com Equações 11 e 12, respectivamente (PERARDT, 2021).

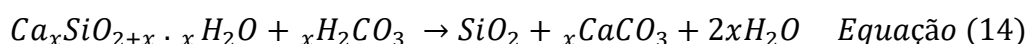


A carbonatação da portlandita e do C-S-H ocorrem simultaneamente, apesar da taxa da portlandita ser superior. Porém, ao longo do tempo a carbonatação da portlandita desacelera e para de ocorrer, isso acontece porque a mesma fica cada vez menos acessível a carbonatação em virtude da formação de CaCO<sub>3</sub> em seu entorno. Desta forma, o grau de carbonatação e os produtos de carbonatação são influenciados pelas condições ambientais (temperatura, umidade relativa do ar e concentração de CO<sub>2</sub>) e relação de Ca/Si, sendo que a decomposição do C-S-H aumenta com a diminuição da relação Ca/Si (STEINER *et al.*, 2020).

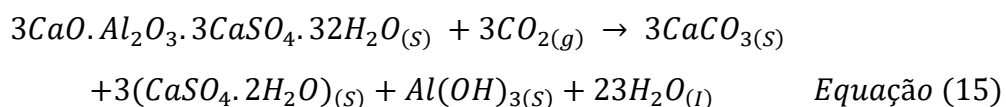
A reação da portlandita reduz o pH dos fluídos dos poros do cimento para abaixo de 12 e desencadeia a dissolução do C-S-H, conforme Equação 13 (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2021).



Em seguida, de acordo com a Equação 13 ocorre a descalcificação progressiva do C-S-H cuja relação Ca/Si diminui do valor inicial de x para x - y, com x > y. Após a conclusão da reação, (y = x), o C-S-H se decompõe completamente em sílica amorfa e carbonato de cálcio de acordo com a Equação 14 (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2021).



Outras fases do cimento hidratado, como a etringita e os monossulfatos de Ca-Al-Fe, são decompostos por CO<sub>2</sub> aquoso de forma semelhante às reações da Equação 13 e Equação 14, com a formação de CaCO<sub>3</sub> e um gel, resíduo amorfo de Al, Fe (III) e/ou oxi-hidróxidos de sílica (Equação 15) (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2021).



A água produzida durante as reações de carbonatação dos produtos de hidratação dificulta a difusão do CO<sub>2</sub> pelos poros da pasta de cimento, diminuindo assim a taxa de carbonatação, que é definida como a profundidade de carbonatação por tempo de exposição. Ainda, tem-se o aumento do volume dos poros, causando um aumento de massa da matriz cimentícia, resultando em um acréscimo de resistência à compressão de amostras com cimento Portland após carbonatação (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2021).

Rocha *et al.* (2021) avaliaram o efeito da carbonatação na substituição do cimento Portland por resíduos agroindustriais como cinza do bagaço da cana de açúcar (SCBA), cinza de casca de arroz (RHA) e o metacaulim (MK), sem e com adição da cal (hidróxido de cálcio), na argamassa do concreto autoadensável, nas idades de 0, 3, 7, 14 e 28 dias de exposição a carbonatação acelerada.

Após a carbonatação, no traço de referência houve uma diminuição dos picos de portlandita e os picos de C-S-H se mantiveram. Os traços com SCBA, com e sem adição da cal, demonstraram uma redução dos picos de portlandita e carbonatação dos aluminatos hidratados. Nos traços com RHA, com e sem adição da cal, houve pouca intensidade dos picos de portlandita e formação do silicoaluminato de cálcio hidratado em virtude da reatividade pozolânica do RHA, já os picos de C-S-H sumiram após a carbonatação devido ser o principal produto hidratado da matriz cimentícia (ROCHA *et al.*, 2021).

Ainda, os traços com MK, com e sem adição de cal, apresentaram poucos picos de portlandita, indicando a pozolanicidade desta adição, com isso o C-S-H é consumido sendo convertido em calcita. Ademais, foi constatado que a cal favorece na carbonatação. Em todos os traços com adições houve consumo da portlandita, elevação do carbonato de cálcio e diminuição dos picos de C-S-H, após os 28 dias de carbonatação (ROCHA *et al.*, 2021).

Sena Costa *et al.* (2018) estudaram a carbonatação em matriz de cimento Portland em ambientes supercríticos e saturados, por um período de 30 dias em autoclave. Na autoclave 4 amostras foram colocadas saturadas/submersas em água combinadas com o CO<sub>2</sub>, nomeadas de SAT, e 4 amostras foram colocadas somente

em exposição ao CO<sub>2</sub>, identificadas na figura por SUP. Através de um software de cálculo foi possível quantificar a porcentagem das áreas carbonatadas e não carbonatadas, como pode-se visualizar na Figura 3.

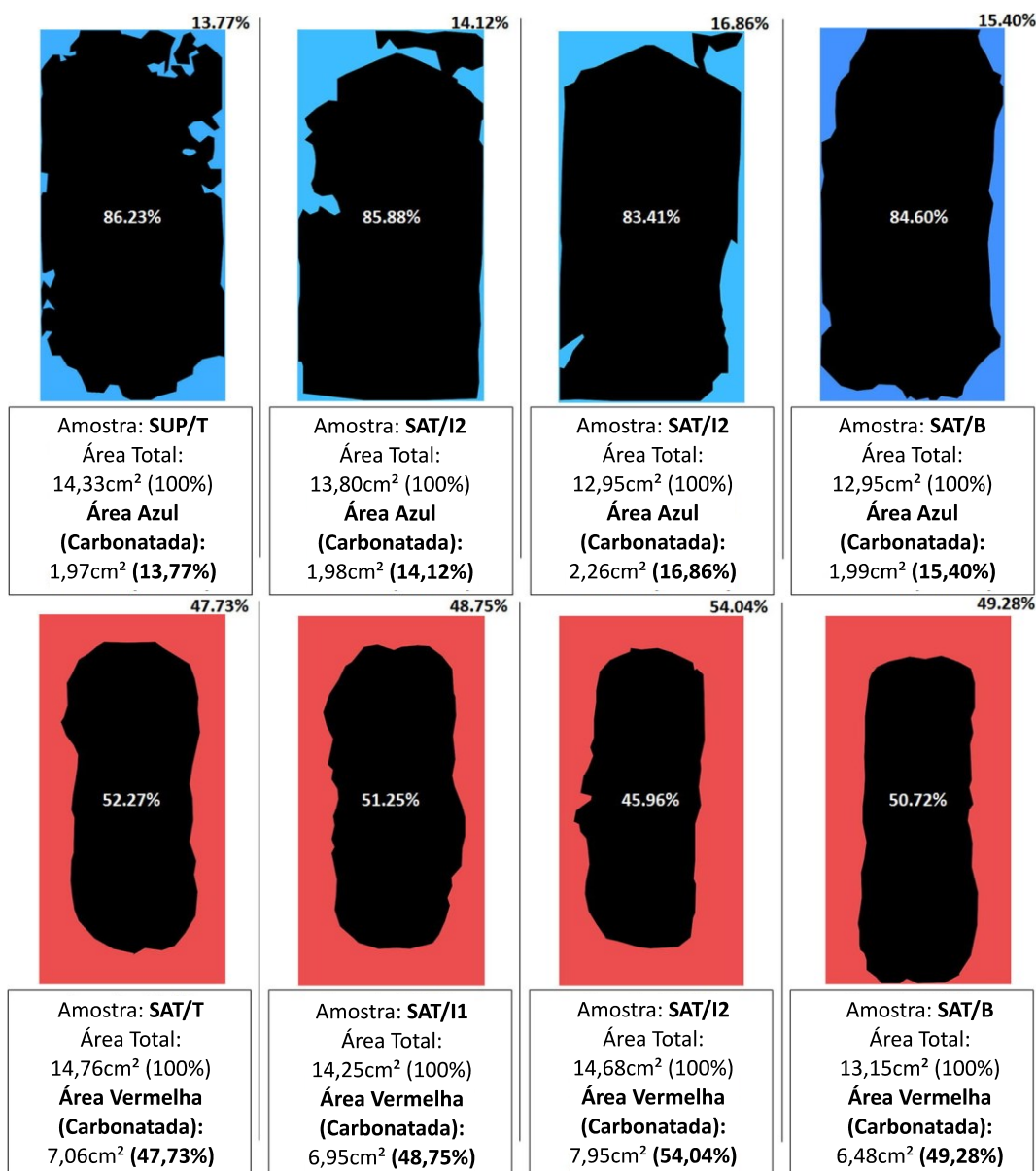


Figura 3 - Porcentagem de áreas carbonatadas e não carbonatadas (SENA COSTA *et al.*, 2018)

Ainda segundo Sena Costa *et al.* (2018), percebe-se que a área carbonatada (azul) das amostras que estavam na parte superior da autoclave (SUP) apresentaram um valor em média de 15%, já as amostras que estavam submersas (SAT) apresentaram área carbonatada (vermelho) de aproximadamente 50%. Esse resultado explica-se pelo fato, de no meio saturado/submerso possuir alta disponibilidade de moléculas de água (H<sub>2</sub>O) e CO<sub>2</sub>, viabilizando a reação de carbonatação e tornando o meio ácido.

No estudo de Lollini e Redaelli (2021) foi analisado a carbonatação natural em 24 concretos feitos com cimento Portland e diferentes materiais cimentícios suplementares em diferentes proporções, ou seja, 15 e 30% de calcário, 30% de cinzas volantes, 30% de pozolana natural e 70% de escória de alto-forno granulada moída, com tempo de cura e relação a/c diferentes e expostos há mais de 12 anos em condições abrigadas.

Ademais, como resultado os concretos produzidos com cimento Portland apresentaram o menor coeficiente de carbonatação (CC) para cada relação água/aglomerante e cada tempo de cura, nos concretos com 15% de calcário o CC foi 1,5 vezes maior e os demais concretos obtiveram CC 2 vezes maior em comparação aos concretos com Portland. Nos concretos pozolânicos e hidráulicos, este comportamento foi principalmente conduzido pelo consumo de hidróxido de cálcio não mais disponível para a reação de carbonatação. Por outro lado, nos concretos calcários, o comportamento dependeu do aumento da porosidade, devido à presença do calcário que atua principalmente como constituinte inerte (LOLLINI; REDAELLI, 2021).

### 2.3 CIMENTO SUPERSULFATADO

O cimento supersulfatado (CSS) é um tipo de material cimentício verde/alternativo que foi desenvolvido pela primeira vez em 1908, quando Hans Kühn descobriu que as propriedades hidráulicas das escórias de alto-forno solidificadas em estado vítreo poderiam ser ativadas por materiais básicos como o hidróxido de cálcio e também por materiais sulfúricos como a gipsita (ZHOU *et al.* 2021).

O CSS é composto de 70-90% de escória de alto forno granulada, 10-20% de sulfato de cálcio (forma de gesso desidratado ou anidrita) e até 5% de um ativador alcalino, como o hidróxido de cálcio ou de potássio e até mesmo o cimento Portland. Sendo assim, é considerado um aglomerante livre, ou quase livre, de clínquer Portland (CABRERA-LUNA *et al.*, 2018). A norma europeia EN 15743 (2010) estabelece os teores para os componentes principais e complementares do CSS, de acordo com Tabela 1, utilizando cimento Portland como ativador alcalino.

**Tabela 1 – Composição do cimento supersulfatado**

<b>Constituintes Principais</b>	<b>Constituintes Adicionais</b>
---------------------------------	---------------------------------

Escória de alto forno	Sulfato de cálcio	Cimento Portland	Outros
> 75%	5 < SC < 20%	0 < K < 5%	3 < A < 5%

Obs: Minerais inorgânicos de origem natural ou inorgânicos derivados do processo de produção de cimento.

Fonte: Adaptado EN 15753 (2010)

Segundo Zhou *et al.* (2021) os CSS estão despertando interesse pela possibilidade de uso em aplicações industriais, apesar de possuírem baixa resistência nas idades precoces, com cura adequada podem se equiparar com o cimento Portland aos 28 dias, possuem baixo calor de hidratação, e boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos, onde há presença de sulfatos, por exemplo, águas do mar.

Os CSS apresentam maior porosidade indicando uma maior propensão à carbonatações na matriz sólida, ocasionando a decomposição de etringita, pois, quanto maior e mais conectada for a estrutura de poros, maior será o espaço disponível para a difusão do CO<sub>2</sub>. No entanto, isso pode ser evitado por meio de uma cura adequada (por exemplo, através de cura úmida), ou usando aditivos tais como dispersões de polímeros (PINTO *et al.*, 2020a).

Conforme Pinto *et al.* (2020a) a relação a/c tem impacto na profundidade de carbonatação nas matrizes cimentícias com CSS. No cimento Portland há uma redução da porosidade em virtude do preenchimento dos poros pelo carbonato de cálcio, enquanto no CSS, ocorre uma redução do volume total de sólidos na matriz, devido ao menor teor de Ca(OH)<sub>2</sub> disponível, intensificando a carbonatação da etringita e C-S-H. Além disso, valores de relação a/c mais baixos tendem a diminuir os efeitos negativos da carbonatação em matrizes cimentícias.

Outra vantagem do CSS, segundo Rubert *et al.* (2018) é na imobilização de resíduos com presença de metais pesados. Em razão da grande quantidade das fases hidratadas de etringita e de C-S-H, as quais podem contribuir na mobilização dos resíduos. Ainda, de acordo com Rubert *et al.* (2018) quando aferido com o cimento Portland, as matrizes sólidas de CSS precisam de uma quantidade maior de água de amassamento ocasionando assim uma alta porosidade, promovendo a permeabilidade.

Devido ao aumento das exigências ambientais e a necessidade de redução da emissão de gases poluentes principalmente na produção do cimento Portland, o CSS voltou a despertar interesse como opção para cumprimento dos objetivos, como

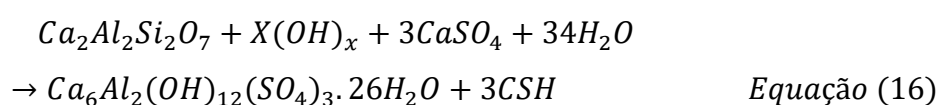


redução das emissões de CO<sub>2</sub>, uso de resíduos de processos industriais e preservação dos recursos naturais (SONEBI *et al.*, 2020).

### 2.3.1 Processo de hidratação e materiais componentes

No processo de hidratação do CSS, além de uma fonte alcalina (ex. clínquer), a ativação se dá também pela fonte de sulfato de cálcio. Quando usado cimento Portland como ativador, em contato do CSS com a água do amassamento, inicia-se o processo de hidratação, liberando hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>). Com o aumento da alcalinidade da mistura, há o rompimento das ligações dos compostos presentes na escória (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – C<sub>5</sub>S<sub>3</sub>A) (RUBERT *et al.*, 2018).

Quando ocorre a reação simplificada na presença de água, demonstrada na Equação 16, os componentes alcalinos presentes no CSS promovem a dissolução da escória aumentando a concentração de íons de Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, enquanto o sulfato de cálcio dissolve os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup>. Como resultado, a reação interiônica produz géis de etringita (responsável pelo ganho de resistência inicial) e passados dois ou três dias de reação começa a formação dos silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) com crescimento progressivo em virtude da hidratação, necessário para o aumento constante da resistência mecânica do CSS em idades tardias (SUN *et al.*, 2022a; YU *et al.*, 2023).



Ainda de acordo com Beutler, Angulski da Luz e Bonini (2020) pode ocorrer a formação de produtos que não são considerados principais na hidratação como a gipsita (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), hidrotalcita (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O) que pode ocorrer rapidamente e em grande quantidade se íons Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> estiverem disponíveis simultaneamente em solução ou lentamente e em pequena quantidade se a relação de íons Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> não estiver próxima a 3:1, e monossulfato (AFm ([Ca<sub>2</sub>(AlFe)(OH)<sub>6</sub>]), que sua formação ocorre pela conversão da etringita após o esgotamento da fonte de sulfato.

Desta forma, os principais produtos de hidratação formados pela interação entre os íons provenientes da dissolução da escória e a fonte de sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) são a etringita (C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub>) e o C-S-H, ambos fundamentais para o

desenvolvimento da resistência mecânica do CSS (BEUTLER, ANGULSKI DA LUZ E BONINI, 2020). Ademais, destaca-se que tanto as características das matérias-primas quanto as proporções utilizadas na confecção do CSS influenciam diretamente nas reações de hidratação e na quantidade de produtos formados.

De acordo com Rubert *et al.* (2018) o tipo e o teor do ativador alcalino utilizado no CSS influenciam a formação de etringita na hidratação, por exemplo, CSS utilizando KOH promoveram um maior consumo de anidrita e aumento da formação de etringita, principalmente aos sete dias. Com isso, há indicativo do aumento da solubilidade da escória, mesmo com apenas 0,2% de ativador, pois quando optou-se pelo uso do  $\text{Ca(OH)}_2$ , necessitou-se de mais ativador alcalino para promover o consumo de anidrita e formação de etringita. Isso ocorre, pois o teor de ativador alcalino implica na disponibilidade de anidrita na matriz sólida de cimento, sendo que a anidrita que deveria ser utilizada para formação de etringita, quando muito solúvel, promove uma maior formação da fase hidratada gipsita.

A finura dos compostos pode influenciar no calor liberado pelo CSS, mas normalmente se encontra aproximadamente em 200 J/g, resultado muito menor se comparado aos valores de calor de hidratação do cimento Portland. Ademais, o calor de hidratação pode ser influenciado pelo tipo de ativador alcalino utilizado e também pelo teor do mesmo (RUBERT *et al.*, 2018).

Um dos constituintes do CSS é a escória de alto forno, que segundo Shang *et al.* (2021) é um subproduto gerado da produção do ferro gusa, ferro usado na construção civil, obtida após a liquefação de todos os materiais sólidos no alto forno. Quando está em estado líquido, a escória se acumula sobre o ferro gusa, por ter densidade menor, facilitando a separação entre esses dois produtos. A mesma possui na sua composição química similar uma mistura de óxidos e silicatos metálicos, componentes diretamente ligados ao desenvolvimento das propriedades mecânicas do cimento.

A finura e composição química da escória afeta diretamente a reação de hidratação do CSS. Angulski da Luz e Hooton (2019) observaram que a composição da escória influenciou o tipo e a quantidade de fases formadas, quando a escória de baixa alumina foi usada o CSS formou menos etringita e mais gesso, tendo correlação com a relação a/c também.

O sulfato de cálcio é encontrado na natureza em várias formas, de acordo com seu grau de hidratação e é utilizado em diversas aplicações, como uso industriais,

produtos médicos, cuidados com o solo, artesanatos e em materiais para a construção civil.

A gipsita, obtida de fontes naturais, é um sulfato de cálcio di-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que apresenta habilidade de desidratação e rehidratação. Já o fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes, adquirido através da produção de ácido fosfórico, por meio da reação entre o ácido sulfúrico e a apatita (PINTO *et al.*, 2020b).

A solubilidade de cada fase do sulfato de cálcio é diretamente influenciada pela temperatura, sendo que a solubilidade é extremamente importante para a formação dos compostos hidratados iniciais no cimento. Ainda Rubert *et al.* (2018) descreve que para a utilização na composição do cimento supersulfatado a fase anidra do sulfato de cálcio é a mais indicada.

O uso do sulfato de cálcio da forma di-hidratada pode provocar expansão e dissolução mais rápida, afetando diretamente o estado endurecido, causando pega instantânea. Ainda, pode ocorrer a formação de bastonetes de etringita em torno dos grãos de cimento e não nos poros, como acontece normalmente usando a fase anidra (QOKU; BIER; SCHMIDT, 2022).

Ademais, a solubilidade da fase hemihidratada é considerada instável em água, pois, sua curva de solubilidade não apresenta equilíbrio termodinâmico entre o material e a solução. Quando ocorre um aumento de temperatura a solubilidade da fase hemihidratada diminui, assim como da anidrita (QOKU; BIER; SCHMIDT, 2022).

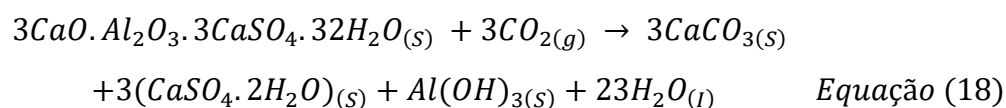
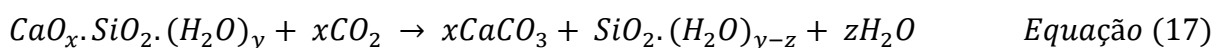
No cimento supersulfatado é necessário utilizar um ativador alcalino para elevar o pH da solução. Quando usado o cimento Portland como ativador alcalino, o mesmo sofre uma hidratação inicial para oferecer hidróxido de cálcio promotor da ativação da escória. (RUBERT *et al.*, 2018). Ainda, na composição do CSS a quantidade de ativador alcalino comumente não excede 5% do total dos materiais.

## **2.4 CARBONATAÇÃO EM CIMENTO SUPERSULFATADO**

O cimento supersulfatado possui uma menor resistência à carbonatação em relação ao cimento Portland, devido a menor quantidade de clínquer presente em sua mistura, conseqüentemente redução do teor de portlandita. Além disso, o teor de CaO reativo presente na pasta de cimento também é menor, necessitando menor volume de  $\text{CO}_2$  dissolvido. Contudo, a difusão do  $\text{CO}_2$  no CSS promove a decomposição da

etringita e do C-S-H, que são as fases contribuintes para a resistência mecânica (PINTO *et al.*, 2020a).

A menor resistência do CSS à carbonatação está relacionada ao seu comportamento de hidratação e a decomposição dos produtos de hidratação. Conforme Yu *et al.* (2023) os álcalis utilizados para ativar a escória reduzem a alcalinidade da solução dos poros, tornando o CSS mais suscetível à carbonatação. O teor de  $(Ca(OH)_2)$  nos produtos de hidratação é baixo e o pH do sistema hidratado está entre 11,5 e 12, neste pH os produtos de hidratação, gel C-S-H e etringita, reagem diretamente com o  $CO_2$ , conforme descrito nas Equações 17 e 18, respectivamente. Observa-se que a decomposição da etringita, resulta na formação de gipsita e gel alumina, descrita por Pinto *et al.* (2020a). A presença do  $CO_2$  e umidade na matriz cimentícia pode causar carbonatação, como citado, levando a decomposição das fases hidratadas.



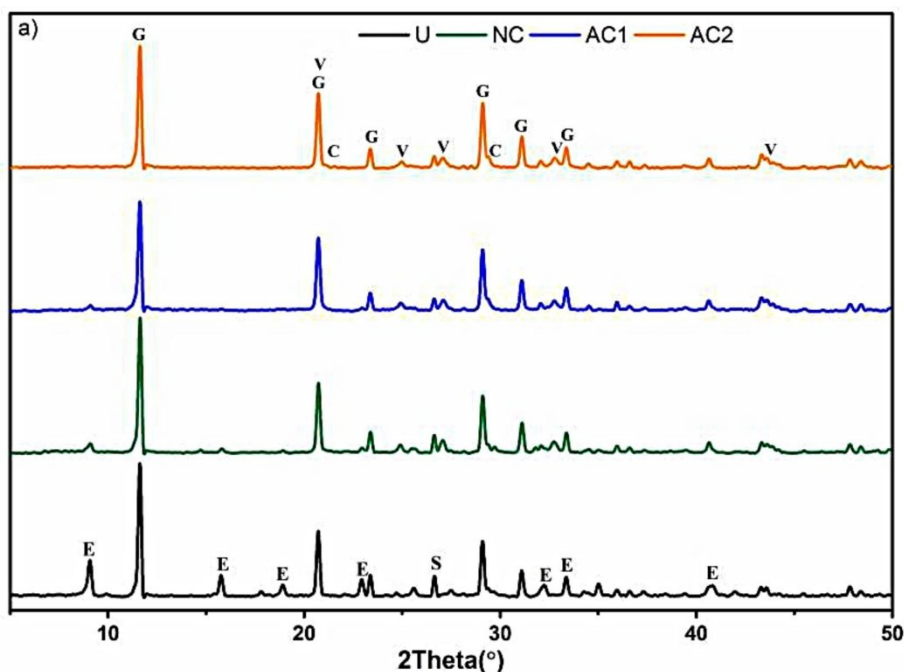
Desta forma, Brahim *et al.* (2023) relataram que a carbonatação da etringita leva a formação de carbonato de cálcio, água, gesso e possivelmente hemihidrato, bem como hidróxido de alumínio ou gel de alumina. Ainda, o polimorfo de carbonato de cálcio que se forma inicialmente é a vaterita e posteriormente a aragonita, passando ser a fase predominante.

Ainda Steiner *et al.* (2020) trouxeram que o aumento da temperatura, concentração de  $CO_2$  e umidade relativa do ar levam a uma carbonatação acelerada da etringita. Deste modo, diferentes resultados são relatados sobre a natureza dos produtos de carbonatação, particularmente sobre os polimorfos de carbonato de cálcio, dependendo das condições ambientais e propriedades do concreto.

O estudo de Xie *et al.* (2022) analisou a estrutura de pastas de CSS com fosfogesso carbonatadas em 3 concentrações de  $CO_2$  ( $CO_2$  atmosférico (NC), 5% de  $CO_2$  (AC1) e 20% de  $CO_2$  (AC2)) após 60 dias, com a proporção de 50% de escória de alto forno, 46% de fosfogesso e 4% de cimento Portland PII. Nas amostras de referência não carbonatadas as principais composições cristalinas foram etringita e

fosfogesso não reagido devido ao alto teor de fosfogesso, não foi observado picos de portlandita devido à baixa proporção de ativador alcalino (inferior a 5%).

O resultado do difratograma, demonstrado na Figura 4, após a carbonatação indica a decomposição das fases de etringita e a formação de vaterita e calcita. Picos próximos a 9° em NC e AC1 mostram que a etringita não foi totalmente consumida, diferente das amostras em AC2 que foi totalmente consumida (XIE *et al.*, 2022).



**Figura 4 – DRX das pastas de CSS antes e após carbonatação (E: Etringita; G: Gipsita, C: Calcita e V: Vaterita) (XIE *et al.*, 2022)**

Além disso, as amostras carbonatadas indicaram a decomposição das fases de etringita, uma fase chamada terceiro aluminato hidratado (TAH), sendo um produto do hidrato de aluminato de cálcio ligado a géis de C-S-H, sua decomposição substancial ocorre a 70°C e eliminação a 90°C, e a formação de carbonatado de cálcio (vaterita e calcita) e géis C-S-H em baixa proporção de cálcio para silício, como pode-se visualizar na Figura 5, sendo que as amostras expostas na concentração de 20% de CO<sub>2</sub> a etringita foi totalmente consumida, indicando que a taxa de carbonatação afeta significativamente a taxa de carbonatação dos produtos de hidratação. Ainda, a intensidade dos géis de C-S-H enfraquece e a do gesso se fortalece com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> (XIE *et al.*, 2022).

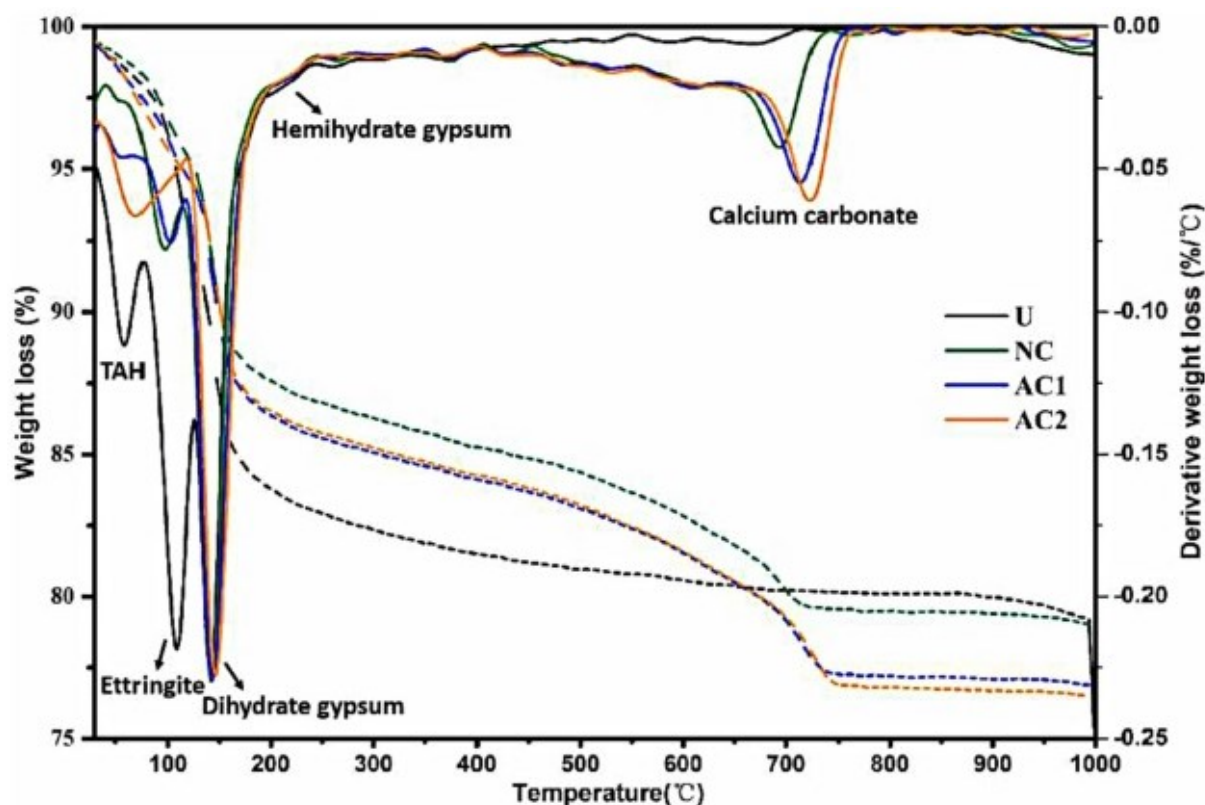


Figura 5- Curvas de TG e DTG antes e depois da carbonatação (XIE *et al.*, 2022)

Por fim, Xie *et al.* (2022) concluíram que a carbonatação de amostras em diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$  resulta em um grau progressivo de carbonatação, sendo que na concentração de 5% de  $\text{CO}_2$  tem uma decomposição dos produtos de hidratação mais semelhante à carbonatação natural. A microestrutura da pasta de CSS torna-se significativamente mais frágil devido à ausência de hidróxido de cálcio após a carbonatação, a decomposição da etringita e a descalcificação dos géis reduzem o volume da fase sólida para aumentar a porosidade e engrossar o tamanho dos poros da pasta.

Yu *et al.* (2023) avaliaram o comportamento de duas formulações de concreto com CSS, sendo SSC-1 (Grau C30) e SSC-2 (Grau C50), ambos com a proporção de 82% de escória de alto forno, 15% de fosfogesso neutralizado com cal e 3% de clínquer de cimento Portland, expostos à carbonatação natural, em ambiente não protegido, após 8 anos em comparação com concreto convencional (OPC). O resultado dos ensaios demonstrou que após 8 anos de exposição a média das profundidades de carbonatação foram de 8,1mm (SSC-1) e 4,3mm (SSC-2), como pode ser visto na Figura 6, sendo que os coeficientes de carbonatação para SSC-1,

SSC-2 e OPC foram calculadas em 1,02 mm/ano, 0,54 mm/ano e 0,17 mm/ano, respectivamente.

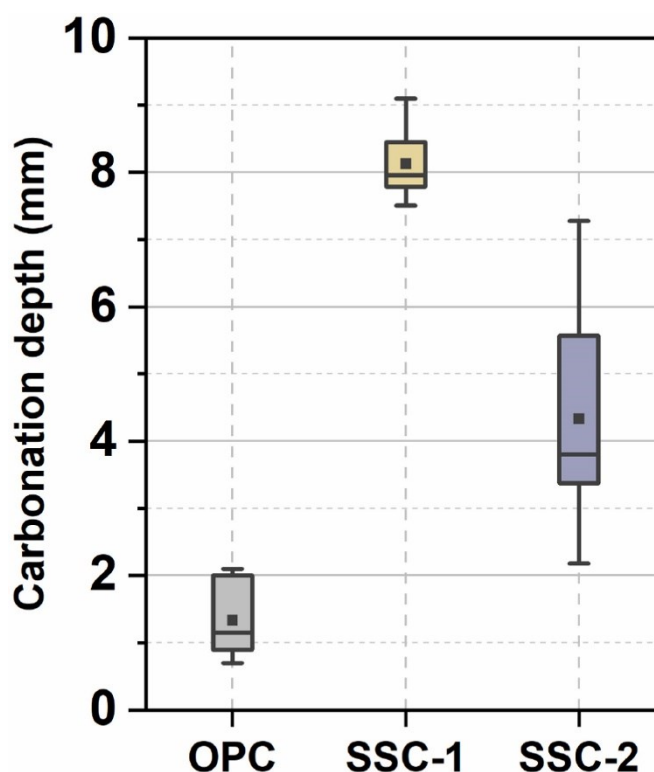


Figura 6 – Blox Plot para distribuição da profundidade de carbonatação dos concretos após 8 anos de exposição natural (YU *et al.*, 2023)

A taxa de carbonatação do concreto SCC-2 foi de aproximadamente 3,2 vezes maior que do concreto OPC em amostras do mesmo grau de resistência, tendo em vista que o menor teor alcalino no CSS resultou em uma geração mínima de Portlandita e qualquer Portlandita formada era consumida na hidratação da escória, conseqüentemente, a falta deste produto de hidratação deixava a etringita e o C-S-H mais vulnerável à decomposição por carbonatação. A camada superficial apresentou pH de 9,0 (SSC-1) e 9, 5 (SSC-2), enquanto a camada superficial do concreto OPC manteve um pH de alta alcalinidade de 11,6. Essa diferença de pH pode estar relacionada ao tipo de produtos de hidratação envolvidos na carbonatação em OPC e SSC (YU *et al.*, 2023).

Ademais, a Figura 7 apresenta as curvas de TG e DTG, sendo possível observar que no primeiro pico em aproximadamente 90°C houve a desidratação da etringita e C-S-H, além do terceiro aluminato hidratado (TAH) nas amostras de CSS. Na faixa de temperatura de 100 a 150°C o pico identificado foi atribuído ao processo de desidratação do gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), onde o composto perde moléculas de água

e faz transição para anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Nas amostras de CSS o pico característico das fases hidrotalcita e monossulfato (AFm) aparecem na faixa de temperatura de 450 a 500°C, a formação da hidrotalcita resultou na reação entre a fase de magnésio presente na escória e os aluminatos. Além disso, a descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$  foi tipicamente caracterizado na faixa de temperatura de 600 a 800°C (YU *et al.*, 2023).

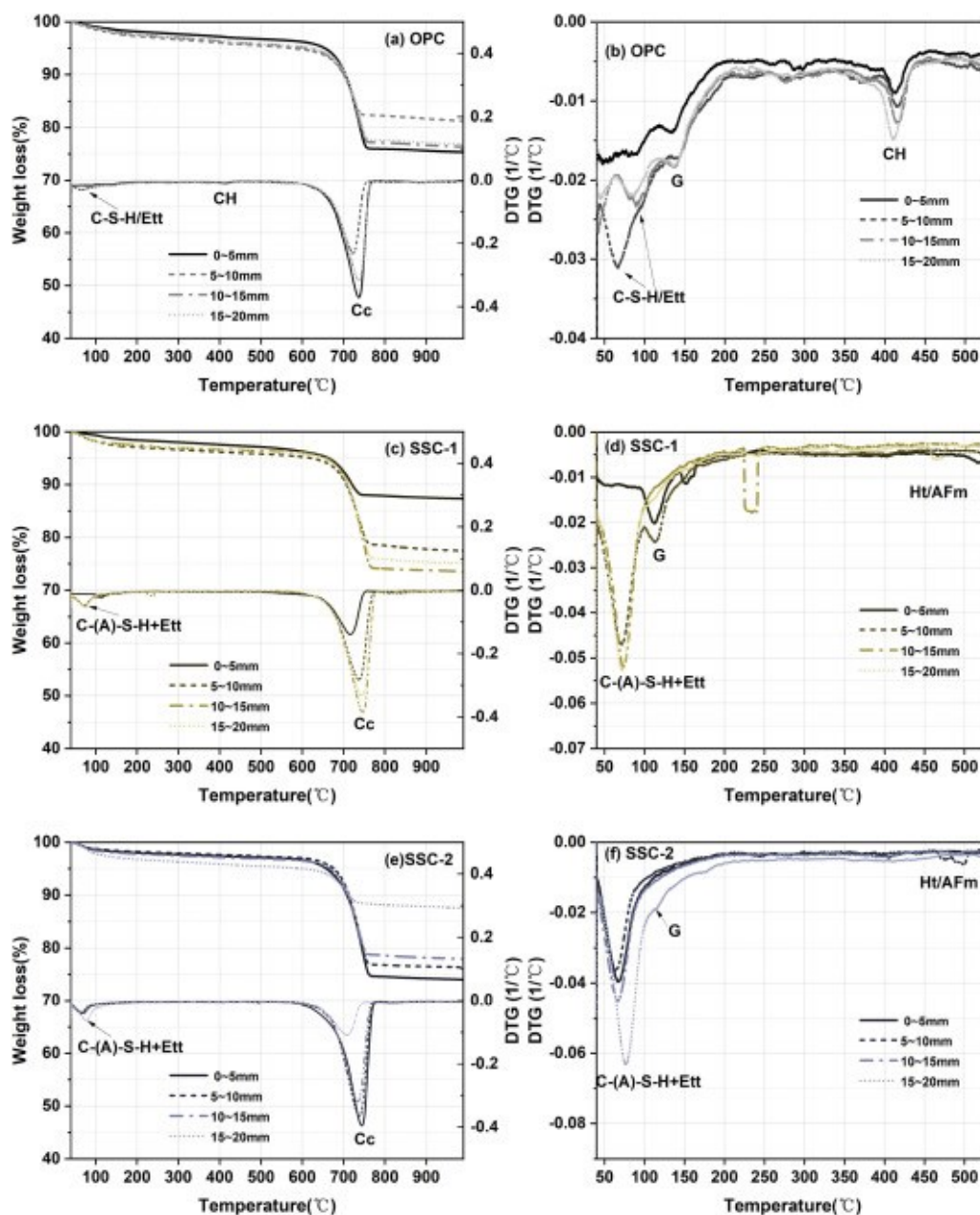


Figura 7 – Curvas de TG e DTG das amostras após carbonatação (Ett: Etringita, CH: Portlandita; Cc: Carbonatos de cálcio; G: Gesso; Ht: Hidrotalcita e AFm: Monossulfato) (YU *et al.*, 2023)

Contudo, na amostra SSC-1 a decomposição do C-S-H resultou no aumento nos poros capilares (poros mais grossos) e na porosidade geral de 2,5% em



comparação a zona não carbonatada. Ainda, com o valor de pH menor houve um impacto no crescimento de cristais de etringita, sendo que aragonita foi o principal polimorfo presente na amostra. Também, o gel C-S-H na camada superficial sofreu descalcificação severa, com uma relação de Ca/Si de 0,24 (YU *et al.*, 2023).

Poggere Pinto (2021) verificou a instabilidade da etringita no CSS (80% de escória de alto forno, 20% de sulfato de cálcio (gipsita) e 5% de CP V-ARI) levando em consideração ambientes de cura dos corpos de prova (CPs), sendo submersos e não-submersos. Em ambientes submersos nas condições de cura 1 os CPs estavam submersos em solução com cal hidratada à 25°C e na cura 2 os CPs estavam submersos em água destilada à 25°C. Ainda, em meios de cura não-submersos, na cura 3 a umidade relativa (U.R.) do sistema estava em 95-100% e os CPs estavam envoltos em um filme plástico não tendo contato direto com o ar, também com temperatura controlada de 25°C e na cura U.R. em 95-100%, CPs expostos ao ar, com temperatura de 25°C.

Segundo Poggere Pinto (2021) o aparecimento da fase calcita em amostras de pastas com CSS pode ser um indicativo do início do processo da carbonatação, fenômeno que altera o pH das soluções, ainda a carbonatação da etringita leva a formação de hemihidrato. Além disso, concluiu-se que o ambiente de cura não influenciou significativamente o comportamento do CSS, indicando uma grande suscetibilidade deste cimento à carbonatação.

Outrossim, entre as idades de 28 e 90 dias houve uma diminuição da resistência a compressão, causada pela instabilidade da etringita. Ademais, nos resultados dos ensaios de microestrutura DTG (Figura 8) e DRX (Figura 9) em 58 dias mostraram claramente a instabilidade da etringita, apresentando perda de massa referente ao hemihidrato e ao C-S-H, onde as amostras não possuíam picos de etringita e gipsita nesta idade, justificando a perda de resistência mecânica (POGGERE PINTO, 2021).

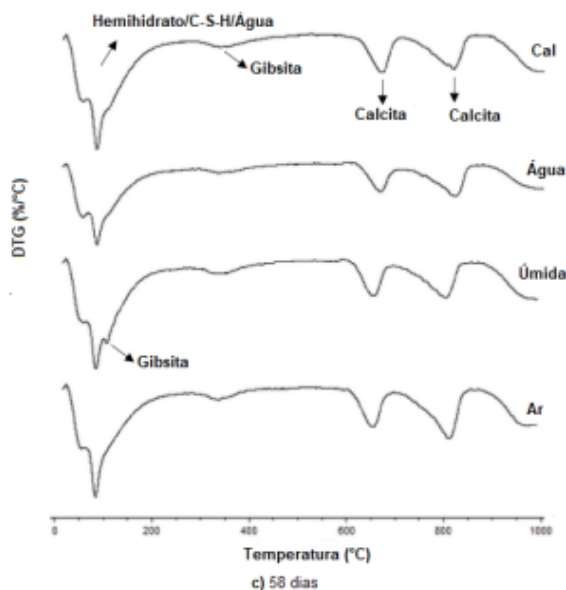


Figura 8 – DTG das amostras aos 58 dias de hidratação (POGGERE PINTO, 2021)

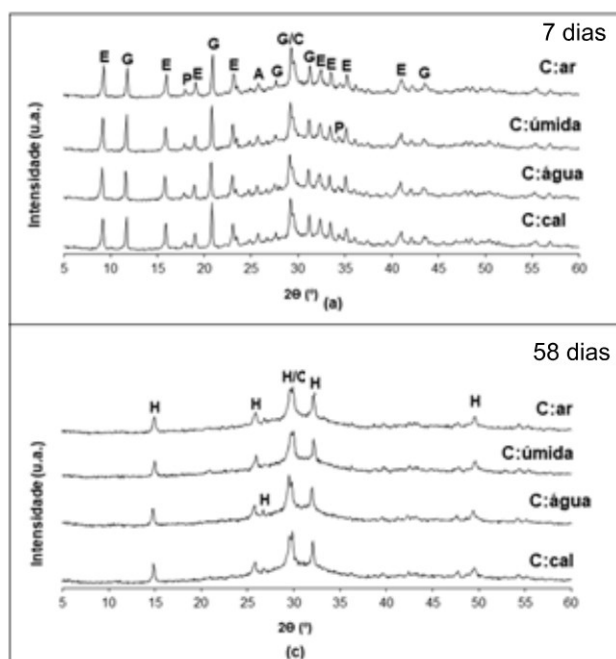
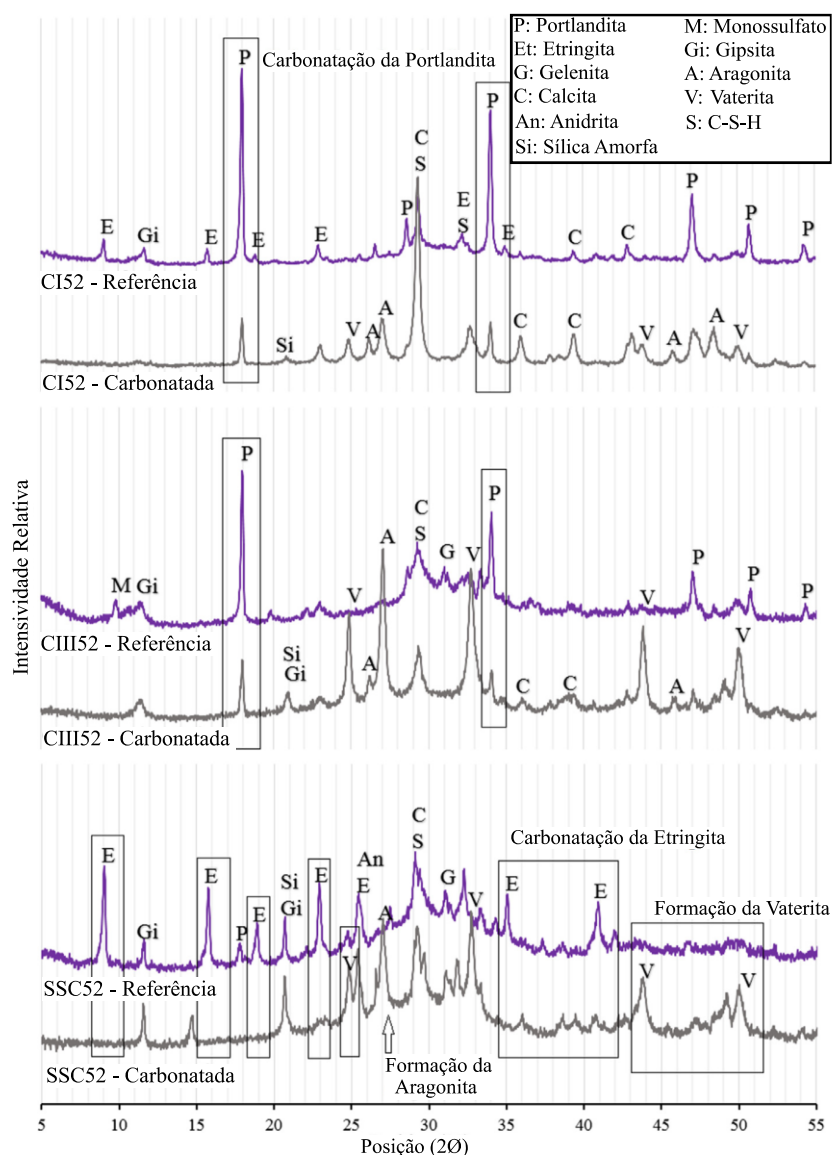


Figura 9 – Difratoograma das pastas de CSS submetidas a diferentes tipos de cura aos 7 e 58 dias (E: Etringita; G: Gipsita; C: Calcita; H: Hemihidrato; A: Anidrita; P: Portlandita) (POGGERE PINTO, 2021)

No estudo de Pinto *et al.* (2020a) foi analisada a resistência de CSS a base de fosfogesso, proporção de 78,70% de escória de alto forno, 13,89% de fosfogesso e 7,41% de CP V-ARI, à carbonatação e à entrada de cloretos usando diferentes valores de relação a/c. Para o teste de carbonatação acelerada, após 91 dias de cura úmida, com temperatura de  $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa acima de 95%, e 14 dias de período de pré-condicionamento com temperatura de  $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa acima de

60± 2%, os CPs foram colocados na câmara de carbonatação com condições controladas, sendo umidade relativa de 65 ± 2%; teor de CO<sub>2</sub> de 5 ± 1%; e temperatura de 30 ± 2 °C. As amostras foram retiradas da câmara de carbonatação em cada idade de avaliação (28, 56 e 84 dias).

No difratograma das amostras carbonatadas e não carbonatadas após 84 dias de exposição ao CO<sub>2</sub>, visto na Figura 10, percebe-se que em amostras de CSS são encontrados predominantemente C-S-H e etringita como produtos de hidratação (PINTO *et al.*, 2020a).



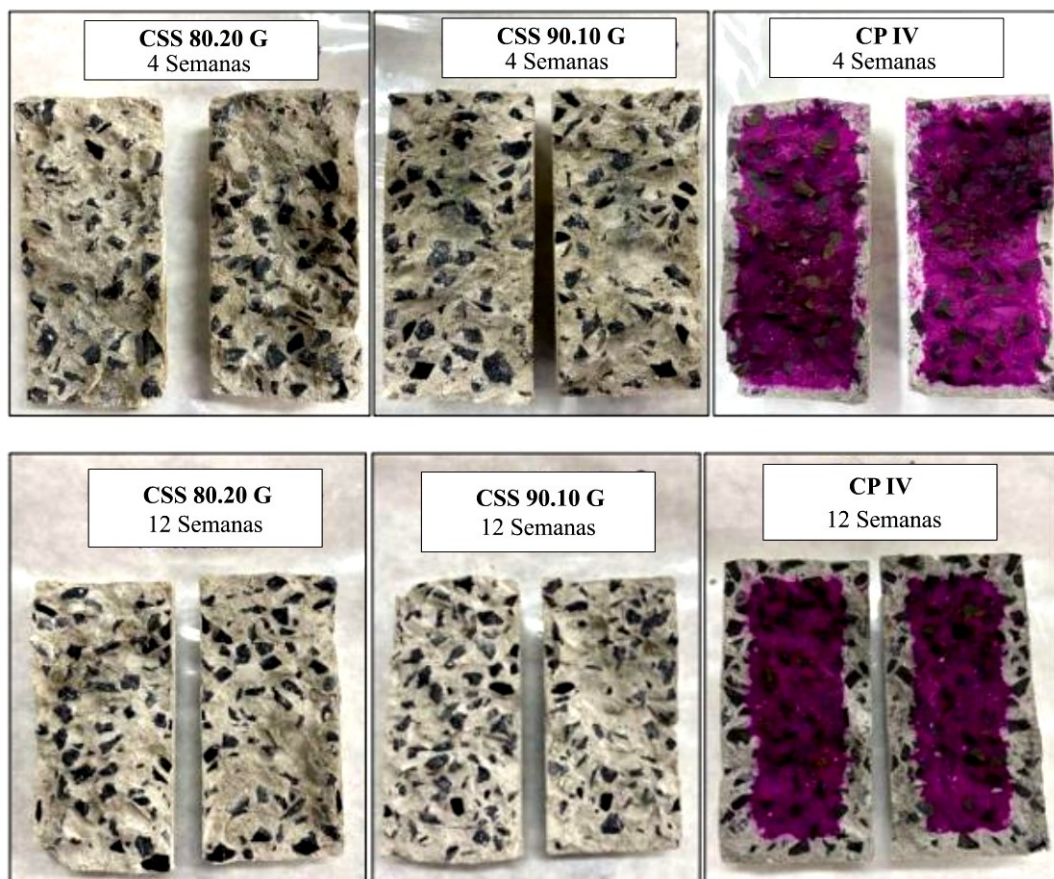
**Figura 10 - Difratograma de amostras não carbonatadas e carbonatadas após 84 dias de exposição ao CO<sub>2</sub> (Adaptado PINTO *et al.*, 2020a)**

Por outro lado, as amostras possuem baixo ou nenhum conteúdo de portlandita, sendo que a carbonatação da mesma ocorre mais lentamente, porém de forma

prioritária e duradoura. Já o C-S-H e etringita, responsáveis pelo desenvolvimento e ganho de resistência mecânica, apresentam alta velocidade de carbonatação, justificando a menor resistência a carbonatação do CSS em comparação ao cimento Portland. Percebeu-se também, que uma relação a/c maior tem-se o aumento da profundidade de carbonatação, no caso do CSS com o passar dos dias em exposição o efeito da relação a/c torna-se preponderante (PINTO *et al.*, 2020a).

Magro (2021) avaliou o comportamento de duas formulações de CSS, sendo 80.20G (80% de escória de alto forno e 20% de sulfato de cálcio) e 90.10G (90% de escória de alto forno e 10% de sulfato de cálcio) ambos com 5% de CP V-ARI, em exposição à carbonatação acelerada, em idades de 2, 4, 8 e 12 semanas. Passado o período de cura úmida, as amostras de pastas e concretos foram colocadas em câmara climatizada, com temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e com umidade relativa de 60%, até que as massas permanecem constantes, período de 15 dias, na sequência, as amostras foram envoltas por um plástico filme, para homogeneizar a umidade interior por um período de 14 dias. Após este processo as amostras foram submetidas à câmara de carbonatação acelerada, com temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ , concentração de  $\text{CO}_2 \pm 3\%$  e umidade relativa em  $65 \pm 2\%$ , sendo estas condições controladas e constantes.

Na Figura 11 conforme Magro (2021) é possível perceber, através da aplicação de fenolftaleína, que as amostras de concreto com CSS estão completamente carbonatadas em apenas 4 semanas do ensaio de carbonatação acelerado, considerando-se como a medida da profundidade a medida do raio da amostra que é 25 mm. Já as amostras de concreto com CP IV tiveram uma frente de carbonatação gradativa, sendo possível mensurá-las em todas as semanas chegando a um valor máximo de 10,2 milímetros (mm) em 12 semanas.



**Figura 11 - Amostras de concreto com aplicação de fenolftaleína após 4 e 12 semanas de exposição à carbonatação acelerada (MAGRO, 2021)**

Ademais, foi constatado que os resultados de formulações de CSS atingiram grandes taxas de carbonatação e perderam entre 25 e 35% de resistência mecânica, não atingindo valores de 20MPa em comparação às amostras de cimento CP IV. Pelos ensaios de microestrutura, analisou-se que quantidade maiores de sulfato de cálcio, intensificam a formação de carbonatos e de gipsita precipitada na matriz, aumentando a ação da carbonatação na estrutura (MAGRO, 2021).

Nas análises de DRX do CSS 80.20G, visto na Figura 12, identificou-se que em apenas 2 semanas do ensaio as pastas já apresentaram picos intensos de calcita e vaterita na matriz cimentícia. Não houve presença de picos de etringita na análise, significando que esta fase sofreu descalcificação na carbonatação acelerada para formação de carbonatos. Em 4 semanas, já não apresentou mais picos de portlandita e C-S-H, depois das 4 semanas é possível perceber que todos os elementos se mantem com intensidade constante até o final do ensaio. Outrossim, na DRX das pastas de CSS 90.10G demonstrado na Figura 13, foi possível perceber que desde

as 2 semanas de carbonatação até o fim do ensaio não houve nenhuma diferença brusca na intensidade dos elementos identificados (MAGRO, 2021).

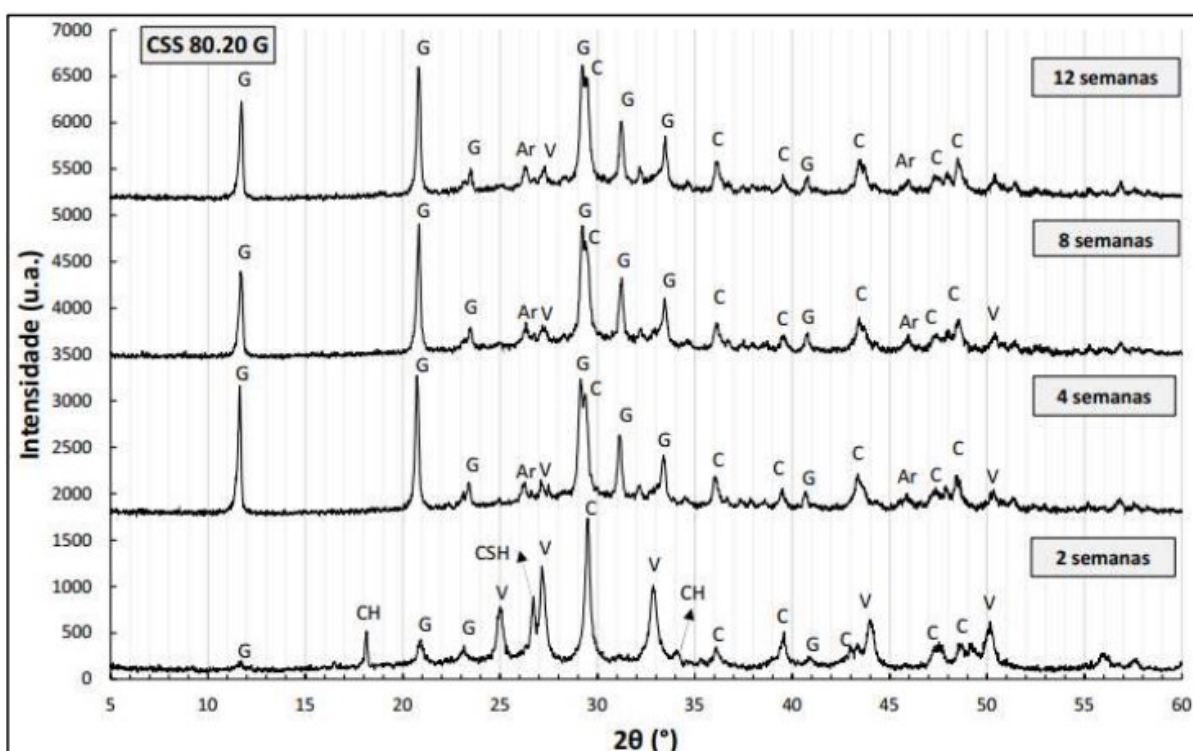


Figura 12 – DRX das pastas de CSS 80.20G após carbonatação (G: Gipsita; C: Calcita; V: Vaterita; CH: Portlandita; Ar: Aragonita; C-S-H: Silicato de cálcio hidratado) (MAGRO, 2021)

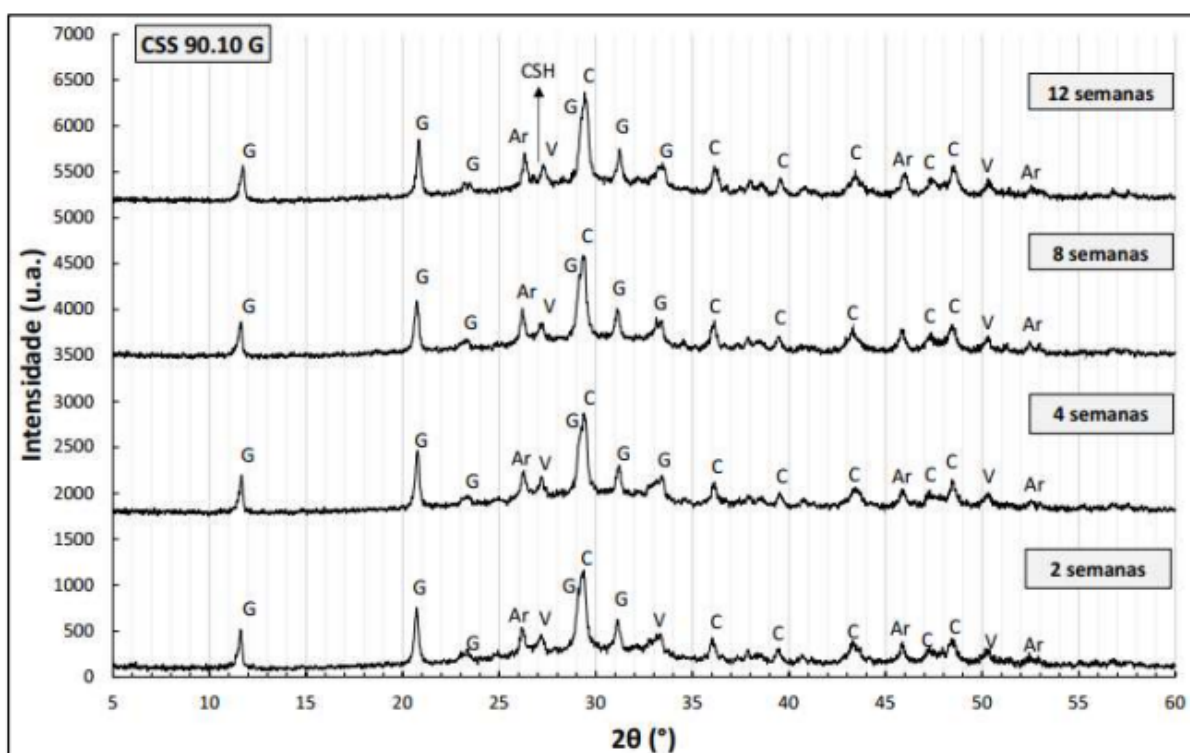


Figura 13 – DRX das pastas de CSS 90.10G após carbonatação (G: Gipsita; C: Calcita; C-S-H: Silicato de cálcio hidratado; V: Vaterita) (MAGRO, 2021)

De maneira geral, ambas as formulações de CSS apresentaram como produto da carbonatação a formação de calcita e gipsita, apenas o que os diferencia é a intensidade. O CSS com mais teor de sulfato de cálcio, 20% de gipsita, apresenta os picos desses compostos com maior intensidade, sendo capaz de a formação de gipsita superar a calcita (MAGRO, 2021).



### 3 METODOLOGIA

O programa experimental do presente estudo tem como objetivo avaliar a resistência de pastas e concretos produzidos com cimento supersulfatado frente à ação da carbonatação natural. Para isso, foram adotados procedimentos (de confecção de amostras e ensaio) normatizados, nacional e internacionalmente, ou já consagrados na literatura.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Escória de alto forno

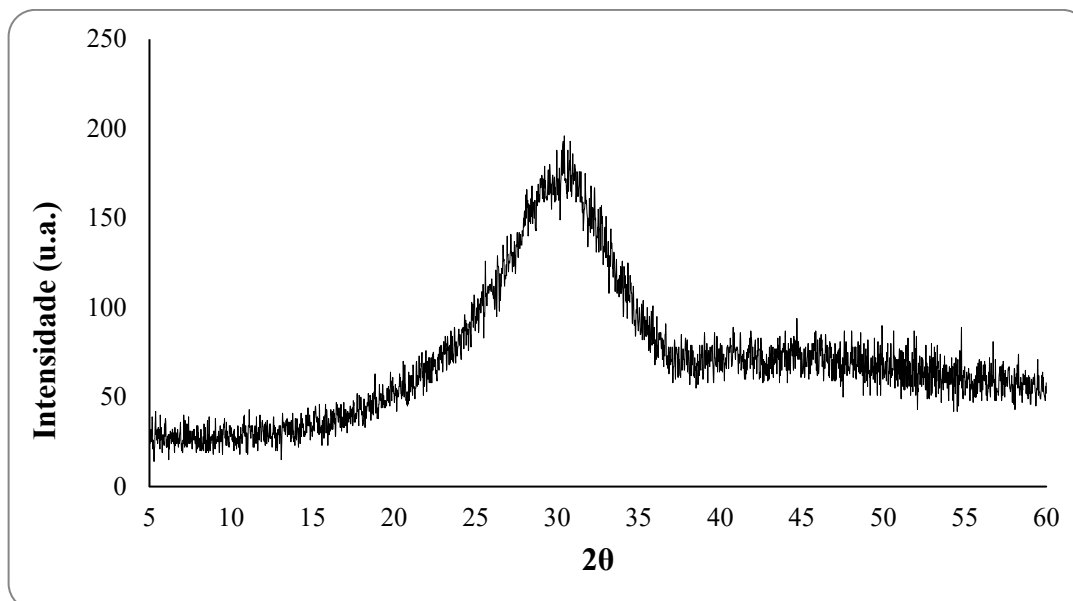
Este material passou pelo processo de moagem durante 5 horas no moinho de bola, demonstrado na Figura 14.



**Figura 14 - Escória de alto forno após moagem (AUTOR, 2023)**

A Figura 15 apresenta a análise de difração de raio-X (DRX) desta escória para identificação das fases cristalinas. O equipamento empregado para ensaio foi o difratômetro MiniFlex 600, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV), faixa de varredura de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $3^\circ/\text{min}$ . A composição química do material especificada pelo fornecedor está apresentada na Tabela 2.





**Figura 15 - DRX da escória granulada de alto forno (AUTOR, 2023)**

De acordo com o resultado da difratometria de raio X este material não apresentou picos definidos sendo descrito como predominantemente amorfo. Analisando a composição química escória de alto forno, segundo a classificação da norma EN 15743:2010, a soma  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2$  é maior do que 66,7 e a relação  $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$  é maior do que 1, desta forma, esta escória é classificada como básica, podendo ser utilizada na produção de CSS.

**Tabela 2 - Composições química e caracterização da escória de alto forno**

Elementos	Variação percentual	EN 15473:2010
CaO	42,3	-
SiO <sub>2</sub>	39,0	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7	-
MgO	5,5	-
MnO	1,5	-
SO <sub>3</sub>	0,9	-
TiO <sub>2</sub>	0,6	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	-
K <sub>2</sub> O	0,5	-
SrO	0,2	-
Perda ao fogo	-0,41	-
CaO+MgO+SiO <sub>2</sub>	86,8	≥ 66,7
CaO+MgO/SiO <sub>2</sub>	1,23	≥1
Massa específica = 2,79 g/cm <sup>3</sup>		
Superfície específica (método de Blaine) = 3128 cm <sup>2</sup> /g		

Fonte: AUTOR, 2023

### 3.1.2 Sulfato de cálcio

A origem da fonte de sulfato de cálcio utilizado é o produto do processo da calcinação da gipsita moída de fórmula química  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . O material foi peneirado até atingir granulometria passante na peneira com malha de 150 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e realizado o processo de calcinação em mufla com temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 60 minutos e taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , para que atingisse sua forma anidra.

No difratograma do material apresentado na Figura 16, pode-se observar o desaparecimento dos picos de gipsita e a formação de picos característicos de anidrita, o que corresponde à transição do material da fase di-hidratada para a fase anidra (Figura 17) de sulfato de cálcio, sem a presença de água.

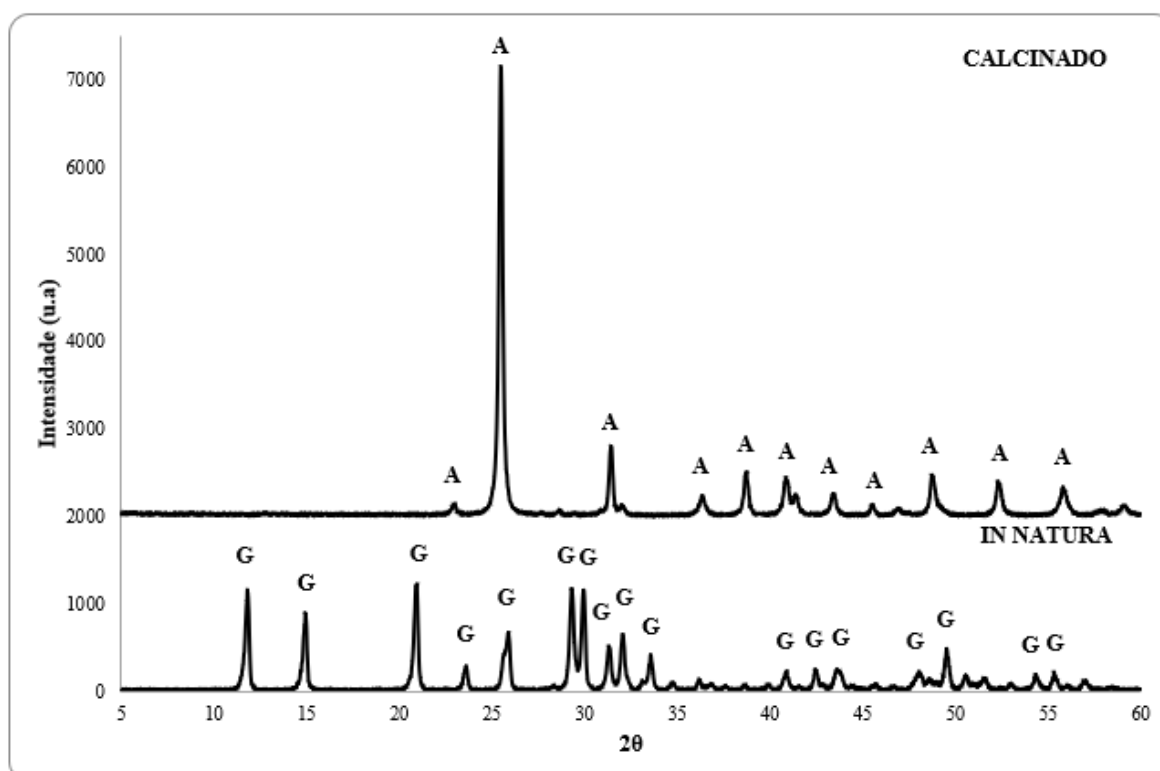


Figura 16 - DRX do sulfato de cálcio in natura e calcinado a  $650^\circ\text{C}$  (AUTOR, 2023)



**Figura 17 - Gipsita em sua forma anidra (Anidrita) depois do processo de calcinação (AUTOR, 2023)**

A composição química desse material é apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3 - Composição química da fonte de sulfato de cálcio**

<b>Elementos</b>	<b>Varição percentual</b>
SO <sub>3</sub>	55,0
CaO	43,2
SiO <sub>2</sub>	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
MgO	0,1
SrO	0,1
Perda ao fogo	0,97

**Fonte: Autor (2023)**

### 3.1.3 Ativador Alcalino

O ativador alcalino usado para as formulações do CSS foi o cimento CP V-ARI (cimento Portland de alta resistência inicial) da marca Nacional, que possui menor teor de adições e maior quantidade de clínquer, produzindo maior teor de portlandita auxiliando na manutenção do pH alcalino, necessário para a dissolução da escória, sua caracterização química está apresentada na Tabela 4 e laudo técnico disponível no item 8 - Apêndice.

De acordo com a NBR 16697 (2018), o teor máximo de trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) para cimentos de alta resistência inicial é de 4,5%. Dessa forma, o CP V-ARI utilizado como ativador alcalino atendeu a norma.

**Tabela 4 - Composição química do CP V-ARI**

<b>Elementos</b>	<b>Teores (%)</b>
CaO	65,0
SiO <sub>2</sub>	14,9
SO <sub>3</sub>	5,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0
MgO	1,6
K <sub>2</sub> O	0,9
Na <sub>2</sub> O	0,4
SrO	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,3
Cl	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2
MnO	0,1
Residual insolúvel	0,77
Perda ao fogo	4,77
Equivalente alcalino	0,52
Massa específica = 2,92 g/cm <sup>3</sup>	
Superfície específica (método de Blaine) = 4634 cm <sup>2</sup> /g	

**Fonte: Fornecedor / Autor, 2023**

### 3.1.4 Cimento Portland IV-32 RS

Este tipo de cimento foi usado na composição das amostras de comparação com o CSS. A composição química do CP IV-32 RS (cimento Portland, tipo IV, com resistência característica aos 28 dias de 32 MPa e resistente a sulfatos) da marca Itambé é apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5 - Composição química do CP IV-32 RS**

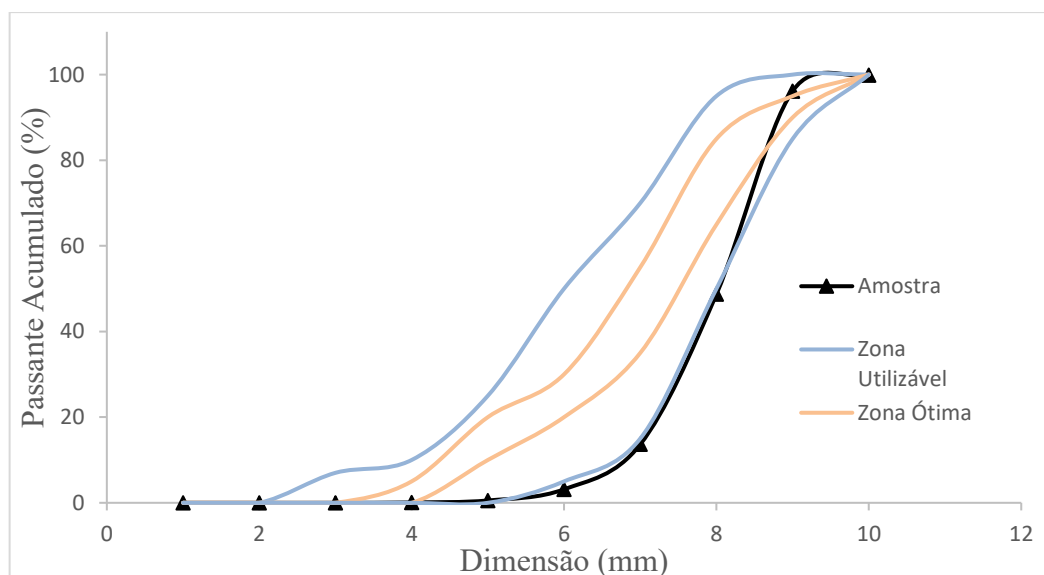
<b>Elementos</b>	<b>Teores (%)</b>
CaO	51,5
SiO <sub>2</sub>	24,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
SO <sub>3</sub>	3,1
K <sub>2</sub> O	1,4
MgO	1,1
TiO <sub>2</sub>	0,5
Na <sub>2</sub> O	0,4
SrO	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2

Perda ao fogo	5,54
Massa específica = 2,75 g/cm <sup>3</sup>	
Superfície específica (método de Blaine) = 4259 cm <sup>2</sup> /g	
Fonte: AUTOR, 2023	

O CP IV-32 RS é um cimento com adições de pozolana na composição, capaz de reduzir o calor de hidratação e tornar argamassas e concretos mais impermeáveis, e ainda por ser resistente a sulfatos possui resistência a meios agressivos.

### 3.1.5 Agregado miúdo

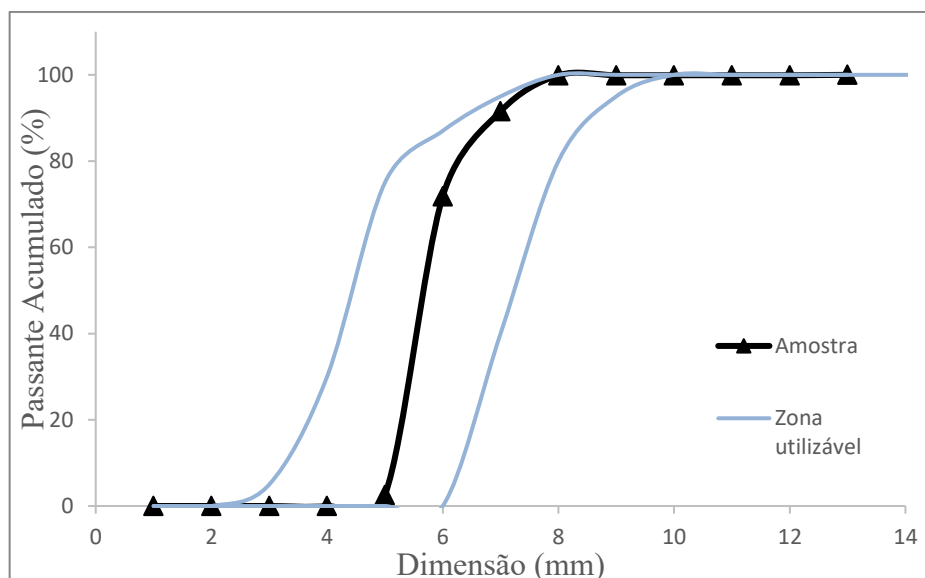
O agregado miúdo utilizado nessa pesquisa é a areia natural, que possui módulo de finura igual a 1,62, diâmetro máximo de 1,2 mm e massa específica igual a 2,62g/cm<sup>3</sup>, observa-se que a areia encontra-se bastante próxima ao limite inferior da zona utilizável especificada pela NBR 7211 (2022). A distribuição granulométrica desse material está apresentada na Figura 18, segundo procedimento da NBR 17054 (2022).



**Figura 18 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo de acordo com os limites da NBR 7211(2022) (AUTOR, 2023)**

### 3.1.6 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado nessa pesquisa é a brita basáltica 0, que possui massa específica igual a 2,81g/cm<sup>3</sup>, diâmetro máximo de 9,5 mm e módulo de finura igual a 5,94. A distribuição granulométrica desse material está apresentada na Figura 19.



**Figura 19 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo de acordo com os limites da NBR 7211 (2022) (AUTOR, 2023)**

### 3.2 MÉTODOS

Este tópico traz os métodos utilizados para avaliar o CSS quanto a sua resistência a carbonatação, comparando em relação aos teores diferentes de sulfato para as formulações deste cimento, de modo que seja uma pesquisa com dados de carbonatação de forma natural. Na Tabela 6 é demonstrado quais ensaios foram moldados em pasta e em concreto e qual a finalidade dos mesmos.

**Tabela 6 - Resumo dos ensaios**

Traços	Estado	Ensaio	Objetivo dos ensaios
Concreto	Não carbonatado	Resistência à compressão	Analisar a resistência mecânica, propriedade que o concreto tem de resistir a uma tensão.
		Índice de vazios	Relacionado a porosidade, um baixo índice de vazios, conseqüentemente, pode melhorar a resistência mecânica, permeabilidade e durabilidade.
	Carbonatado	Resistência à compressão	Analisar a resistência mecânica, propriedade que o concreto tem de resistir a uma tensão.
		Profundidade de carbonatação	Analisar a profundidade da difusão do CO <sub>2</sub> na amostra.

Pasta	Não carbonatado	DRX	Identificar de forma semi-quantitativa as fases cristalinas.
		TG/DTG	Identificar por meio de picos de perda de massa, quais compostos foram formados ou se decompuseram.
		Resistência à compressão	Analisar a resistência mecânica, propriedade que a pasta tem de resistir a uma tensão.
	Carbonatado	DRX	Identificar de forma semi-quantitativa as fases cristalinas.
		TG/DTG	Identificar por meio de picos de perda de massa, quais compostos foram formados ou se decompuseram.
		Resistência à compressão	Analisar a resistência mecânica, propriedade que a pasta tem de resistir a uma tensão.

Fonte: Autor (2023)

### 3.2.1 Definição das formulações e confecção das amostras

Visando comparar de forma geral o comportamento do CSS com um tipo de cimento Portland, foram definidos como aglomerantes principais desta pesquisa o cimento Portland CP IV RS e o CSS com duas formulações conforme Magro (2021), sendo CSS 75:20 e CSS 85:10, conforme exemplifica Tabela 7.

**Tabela 7 – Composições dos traços de CSS**

	Escória de alto forno (%)	Sulfato de cálcio (%)	Ativador alcalino (%)
<b>CSS 75:20</b>	75	20	5
<b>CSS 85:10</b>	85	10	5

Fonte: Autor (2023)

#### 3.2.1.1 Pasta

Tendo em vista os ensaios de microestrutura, optou-se pela confecção de amostras em pasta, ou seja, sem a adição de agregados, para evitar a presença de picos relativos ao quartzo que poderiam interferir na avaliação dos demais picos

identificados. Para a confecção das pastas foi usado o traço unitário igual a 1:0,45 (aglomerante: água), mesmas proporções usadas por Magro (2021). Segue-se um roteiro para preparação das amostras, primeiramente mistura-se todos os materiais secos e acrescenta a água durante 30 segundos, faz a homogeneização por mais 30 segundos, espera-se mais 2 minutos e 30 segundos e homogeneiza pela última vez por mais 30 segundos, realizou-se a mistura manual por se tratar de pequenas quantidades de material.

Em seguida, coloca-se a mistura fresca em moldes cúbicos de 3cm (Figura 20), coberta por um plástico filme e armazena-se em um recipiente com tampa e uma lâmina de água ao fundo, visando manter a umidade relativa em torno de 95%. Passado 24 horas, deve-se retirar as amostras da forma e colocá-las em cura submersa de água saturada com cal e temperatura controlada de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  até a idade de ensaio (28 dias) (MAGRO, 2021).



Figura 20 - Moldes cúbicos 3cm (AUTOR, 2023)

### 3.2.1.2 Concreto

Para avaliar a profundidade de carbonatação foi desenvolvido amostras em concreto, tendo em vista que a reação de carbonatação pode prejudicar significativamente estruturas em concreto armado, desencadeando o processo de corrosão, comprometendo a segurança e a durabilidade da estrutura.

Na confecção do concreto foi utilizado o traço unitário de 1:2:3:0,5 (aglomerante: agregado miúdo: agregado graúdo: água), mesmo traço utilizado por Magro (2021) e para o processo de mistura e adensamento do concreto seguiu-se as especificações da NBR 7215 (2019). O procedimento de mistura é realizado em uma argamassadeira mecânica, iniciando em baixa velocidade com a mistura do cimento



e água por 30 segundos, adiciona-se o agregado miúdo gradualmente durante 30 segundos, em velocidade alta homogeneiza-se por mais 30 segundos, voltando a velocidade baixa acrescenta-se o agregado graúdo gradualmente por 30 segundos, em velocidade alta novamente mistura-se por mais 30 segundos, deixa-se a mistura descansar por 90 segundos coberta com um pano úmido e para finalizar mistura-se por 60 segundos em velocidade alta.

Na sequência, após realizar a mistura mecânica a moldagem das amostras realizou-se em moldes cilíndricos com diâmetro de 5cm e altura de 10cm, corpos de prova usualmente utilizados para argamassa. Ainda, o processo de desmoldagem e cura úmida seguiu-se o mesmo modo realizado nas amostras de pasta. A Tabela 8 traz o consumo de materiais por metro cúbico.

**Tabela 8 – Consumo de materiais**

Materiais (kg/m <sup>3</sup> )	Concreto de CSS	Concreto de cimento Portland
Cimento	374	371
Areia	748	742
Brita	1123	1113
Água	187	185

**Fonte: Autor, 2023**

### 3.2.2 Ensaio no estado endurecido

Para melhor compreensão da influência desses cimentos nas propriedades das pastas e concretos, amostras foram submetidas a processos de ensaio para determinação de suas características. Na Tabela 9 são apresentados os ensaios realizados para pastas e concretos das formulações de CSS 75:20, CSS 85:10 e CP IV.

**Tabela 9 - Tabela de ensaios realizados e respectivas quantidades de amostras para caracterização dos cimentos antes de serem submetidos à carbonatação natural**

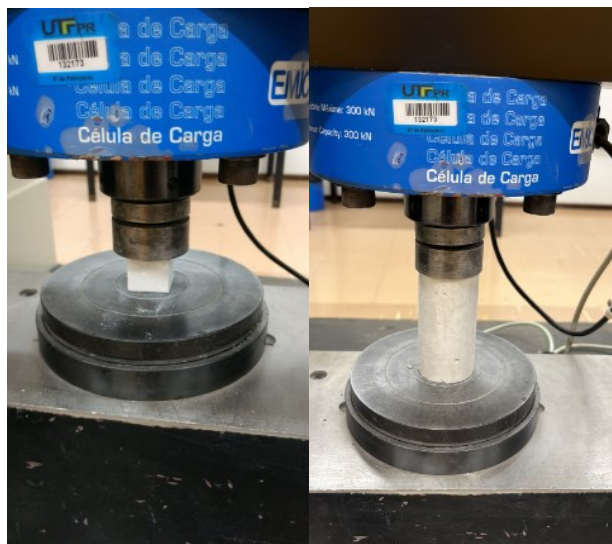
		Pastas	Concretos
<b>Antes da carbonatação</b>	Resistência à compressão	Amostras	3
		Idade	28 dias
	Índice de vazios	Amostras	3
		Idade	28 dias

**Fonte: Autor, (2023)**

#### 3.2.2.1 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão das amostras de pasta e concreto foi realizado na prensa hidráulica EMIC DL – 10000 do Laboratório de Materiais da

UTFPR – Pato Branco, conforme Figura 21, seguindo a ABNT NBR 7215 (2019). Para o ensaio são necessárias 3 amostras para cada idade do ensaio em cada uma das composições do cimento. As pastas e os concretos passaram por ensaio de resistência antes e após o processo de carbonatação.



**Figura 21 - Prensa hidráulica para ensaio de resistência à compressão (AUTOR, 2023)**

As amostras de concreto necessitaram ser retificadas antes do ensaio, com o intuito de obter uma superfície regular para melhor distribuição da carga durante o ensaio. Como o molde cúbico fornece duas faces regulares e sem imperfeições, não há necessidade de corrigir as superfícies da amostra de pasta.

### 3.2.2.2 Índice de vazios

Para o ensaio do índice de vazios das amostras de concreto segue-se as especificações da ABNT NBR 9778 (2009), ensaio realizado antes das amostras serem expostas ao ensaio de carbonatação natural, o mesmo foi realizado aos 28 dias de cura e necessitou de 3 amostras de cada composição.

### 3.2.2.3 Quantidade de amostras necessárias

No caso de amostras de concreto, para cada semana de ensaio são necessários 3 corpos de prova para determinação da resistência à compressão e 1 corpo de prova para determinação da profundidade de carbonatação. Como foram quatro semanas em estudo de carbonatação natural (0, 4, 12 e 28 semanas) totaliza-se assim, 16 corpos de prova de concreto e 12 corpos de prova de pastas para cada formulação.

No caso de amostras de pasta, para cada semana em estudo são necessários 3 corpos de prova para determinação da resistência à compressão e os mesmos após ensaio foram utilizados para amostras de DRX e TG. Sendo assim, como são três formulações em estudo (CSS 75:20, CSS 85:10 e CP IV), para os concretos totalizou 54 amostras moldadas e para as pastas 36 amostras moldadas.

Além disso, foram moldadas amostras extras das formulações CSS 75:20 e CSS 85:10, sendo 9 CPs de pastas e 9 CPs de concreto, de cada formulação, no qual as amostras foram deixadas submersa em água com cal hidratada, no mesmo ambiente que as demais amostras foram colocadas, evitando a carbonatação das mesmas, com a finalidade de verificar a resistência à compressão em 0, 4 e 12 semanas, para comparar com as amostras que foram expostas à carbonatação natural.

#### 3.2.2.4 Exposição à carbonatação

Após o período de cura (28 dias) as amostras foram submetidas ao ensaio de carbonatação natural, foco principal deste estudo, sendo colocadas em ambiente do Laboratório de Materiais da UTFPR – Bloco J do Câmpus Pato Branco (Figura 22).



**Figura 22 - Amostras condicionadas à carbonatação natural (AUTOR, 2023)**

Este local foi escolhido, devido a constatação de maior concentração de CO<sub>2</sub>, em comparação com demais locais da universidade. A concentração de CO<sub>2</sub> foi medida por meio do detector de CO<sub>2</sub> portátil AZ 7755, medindo em média 537ppm (0,000537), como pode ser visto na Figura 23, normalmente a concentração atmosférica deste gás é de aproximadamente 300ppm (partes por milhão), mas em áreas industriais ou de tráfego pesado pode atingir 1000 ppm de CO<sub>2</sub>, ainda em ambientes urbanos a concentração do gás pode ser 10 vezes maior que em ambientes rurais (EKOLU, 2018). As amostras permaneceram neste local pelos períodos de exposição de 0, 4, 12 (utilizadas por Perardt (2021)) e 28 semanas, com início em outubro de 2022 até maio de 2023.



Figura 23 – Medidor de CO<sub>2</sub> (AUTOR, 2023)

O local onde as amostras foram deixadas possui um ar condicionado regulado em 23°C, para constatação de variação ou não de temperatura e também registrar a umidade relativa do ar naquele ambiente, foi usado o registrador Datalogger AKSO AK 170, o gráfico com os resultados pode ser visto no item 8 – Apêndice. A temperatura variou entre 25,2°C e 17,4°C, temperatura máxima e mínima, respectivamente, e a umidade do ar máxima registrada foi de 99,9% e a mínima de 49%.

### 3.2.2.5 Profundidade de carbonatação

A análise das medidas de profundidade de carbonatação foram realizadas no período pré-estabelecidos, em 0, 4, 12 e 28 semanas. O procedimento utilizado é descrito por RILEM CPC 18 (56-MHM, 1988), onde os corpos de prova primeiramente devem ser rompidos diametralmente, na sequência, com auxílio de um borrifador aspergir um indicador ácido-base, nesse caso uma solução de fenolftaleína, sobre a superfície da amostra recém fraturada e com isso é possível visualizar regiões com cores distintas, percebendo a diferença de pH da região mais externa da amostra com a parte mais interna da mesma. Assim, regiões não carbonatadas adquirem coloração rosa/roxa e regiões carbonatadas permanecem na coloração natural do concreto.

A solução de fenolftaleína utilizada, consistem na diluição de 10g de fenolftaleína, com 700ml de álcool etílico e posterior adição de 300ml de água destilada. Após a solução do indicador ter se estabilizado na superfície, devem ser realizadas as medidas com o auxílio de um paquímetro, da região em que o concreto não ficou rosa/roxo, indicando que foi carbonatada. Deve-se efetuar medidas igualmente espaçadas na direção da altura do corpo de prova, diametralmente opostas e nas duas partes da amostra, com exemplifica a Figura 24, assim tem-se 12 medidas por corpo de prova.

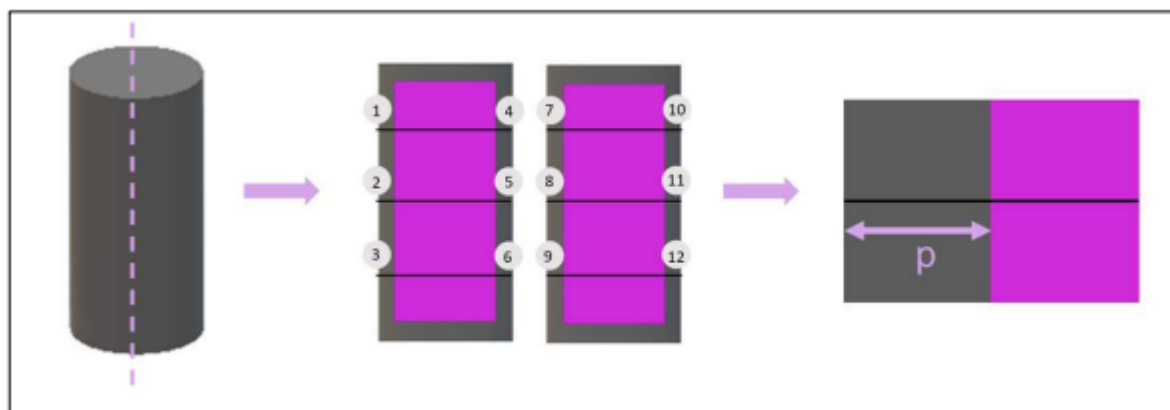


Figura 24 - Ilustração da medida de profundidade de carbonatação (MAGRO, 2021)

### 3.2.3 Análise de microestrutura

Visando um melhor entendimento do processo de carbonatação foram realizadas análises de microestrutura, difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTG) em amostras carbonatadas e não carbonatadas.

### 3.2.3.1 Preparação das amostras

Para a realização das análises de microestrutura, as amostras devem passar por um processo de interrupção da hidratação do material. Para isso, fragmentos das amostras de pastas rompidas no ensaio de resistência à compressão são coletados e submersos em álcool isopropílico por 24 horas. Após esse período, os fragmentos são retirados do álcool e, com o auxílio de um filtro de Buchner e uma bomba de vácuo, o líquido restante é removido. Após a secagem, a amostra precisa ser triturada manualmente com o auxílio de um almofariz até atingir a granulometria passante na peneira 150  $\mu\text{m}$ .

Foram encaminhadas amostras para DRX e TG/TDG nas 4 idades de carbonatação em estudo, ou seja 0, 4, 12 e 28 semanas, das formulações de CSS 75:20, CSS 85:10 e CP IV.

### 3.2.3.2 Difratomia de raio X (DRX)

O ensaio de DRX tem o intuito de identificar de forma semi-quantitativa as fases cristalinas das amostras (picos), principalmente a presença do hidróxido de cálcio e a formação de carbonato de cálcio. Desta maneira, é possível utilizá-la para caracterização de possíveis fases reagentes e produtos formados durante o processo de carbonatação que as amostras foram submetidas.

As análises foram realizadas na Central de Análises da UTFPR – Câmpus Pato Branco utilizando os seguintes parâmetros:

- Comprimento de onda igual a 1,54 Å;
- Leitura dos dados no intervalo de 5° a 60° ( $2\theta$ );
- Velocidade de varredura de 3°/min; 0,5°/s;
- Radiação de Cu K $\alpha$ ;
- Passo de medidas a cada 0,02°.

### 3.2.3.3 Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TG e DTG)

A TG/DTG é uma análise térmica utilizada para identificar por meio de picos de perda de massa, quais compostos foram formados ou se decompuseram no processo em que foram submetidas as amostras (carbonatação natural).

As análises foram realizadas Central de Análises da UTFPR – Câmpus Pato Branco utilizando os seguintes parâmetros:

- Massa da amostra em pó de aproximadamente 10 mg;
- Intervalo de temperatura de 30 a 1000°C;
- Atmosfera de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>);
- Fluxo do gás de 100 mL/min;
- Taxa de aquecimento de 10°C/min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS

#### 4.1.1 Índice de vazios

Na Tabela 10, está demonstrado os resultados quanto ao índice de vazios, média, desvio padrão e coeficiente de variação dos concretos CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20 após 28 dias de cura.

**Tabela 10 - Índice de vazios dos concretos à base de CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20 aos 28 dias**

Identificação	Índice de vazios (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Coeficiente de variação (%)
<b>REF CP IV</b>	13,35	13,40	0,076	0,6%
	13,37			
	13,49			
<b>CSS 85:10</b>	14,45	14,75	0,258	1,8%
	14,87			
	14,92			
<b>CSS 75:20</b>	14,54	14,74	0,332	2,3%
	15,12			
	14,55			

Fonte: Autor (2023)

O índice de vazios das formulações de CSS 85:10 (14,75%) e CSS 75:20 (14,74%) foram bem semelhantes, sendo 10,1% maior que o índice de vazios das amostras de CP IV (13,40%). Desta forma, as formulações de CSS possuem uma quantidade maior de poros e vazios no concreto que podem influenciar no aumento da propagação da carbonatação, pois é por estes vazios que ocorre a difusão do CO<sub>2</sub> para dentro do concreto. Como pode-se observar na Figura 25, estatisticamente as amostras são diferentes, com isso a porcentagem de índice de vazios dos concretos com CSS é maior em comparação com a amostra de CP IV.

Ademais, Magro (2021) obteve uma diferença maior entre as formulações de CSS e CP IV, com a média do índice de vazios de ambos os traços de CSS (CSS 80.20 G e CSS 90.10 G) de 18,42%, resultando em 13,5% maior que o índice de vazios do CP IV (16,24%).



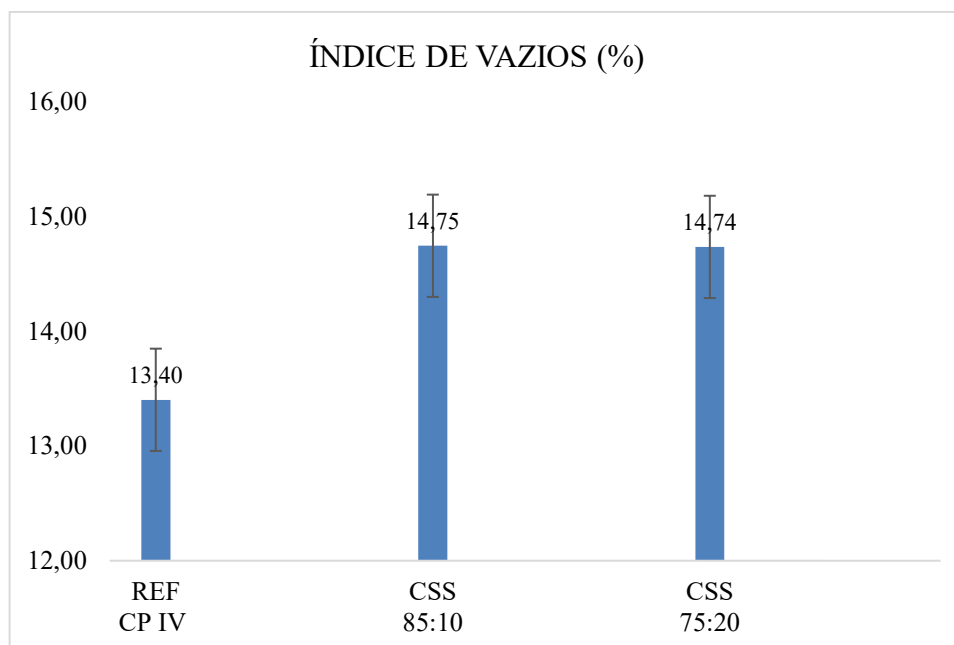


Figura 25 – Índices de vazios aos 28 dias (AUTOR, 2023)

#### 4.1.2 Resistência à compressão

Na Tabela 11 são apresentados os valores de resistência à compressão aos 28 dias de cura, média e desvio padrão das três formulações de pasta e concreto.

Tabela 11 - Resistência à compressão (MPa) de pastas e concretos à base de CP IV, CCS 85:10 e CSS 75:20 aos 28 dias de cura em água e cal

Formulações	Pasta	Média	Desvio padrão	Concreto	Média	Desvio padrão
<b>CP IV</b>	29,93	33,80	3,807	36,54	36,18	3,962
	37,54			32,05		
	33,93			39,95		
<b>CSS 85:10</b>	25,37	27,12	1,813	22,5	19,79	2,700
	28,99			17,1		
	27,01			19,77		
<b>CSS 75:20</b>	13,7	13,11	0,522	18,99	19,58	1,221
	12,72			18,76		
	12,9			20,98		

Fonte: Autor (2023)

Conforme a NBR 6118 (2014) a classe de concreto mínima para garantir durabilidade é C20 (20 MPa de resistência em 28 dias) em ambientes com fraca agressividade. Com isso, tendo como base esta norma, é possível dizer que as formulações de CSS, atingiram 20 MPa aos 28 dias, podem ser usados lugares com pouca agressividade, já o CP IV que atingiu mais de 35 MPa em 28 dias, se

enquadrando na classe C35, pode ser utilizado em locais com agressividade considerada forte.

O valor médio de resistência à compressão das pastas de CSS 85:10 (27,12 MPa) foi maior em comparação ao resultado obtido por Magro (2021), enquanto o resultado da média da resistência à compressão das pastas de CSS 75:20 (13,11 MPa) foi bem inferior, considerando a mesma formulação e condições de cura, não demonstrando o mesmo comportamento.

#### 4.1.2.1 Resistência à compressão das amostras submersas

Foram confeccionadas amostras extras de concreto e pasta CSS 85:10 e CSS 75:20 com o intuito de deixá-las submersas em água com cal hidratada evitando a penetração de  $\text{CO}_2$ , como pode ser visto na Figura 26 e Figura 27 as amostras não sofreram carbonatação.

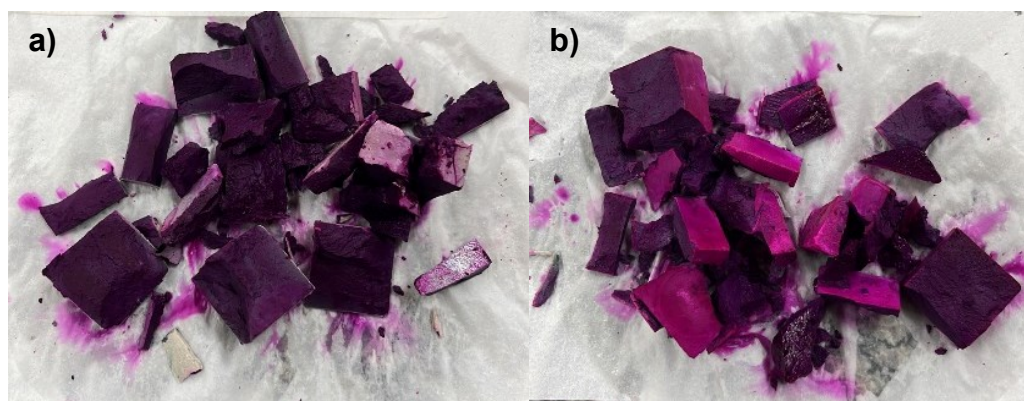


Figura 26 - Amostras de pasta CSS submersas após 12 semanas (a) 85:10; b) 75:20) (AUTOR, 2023)

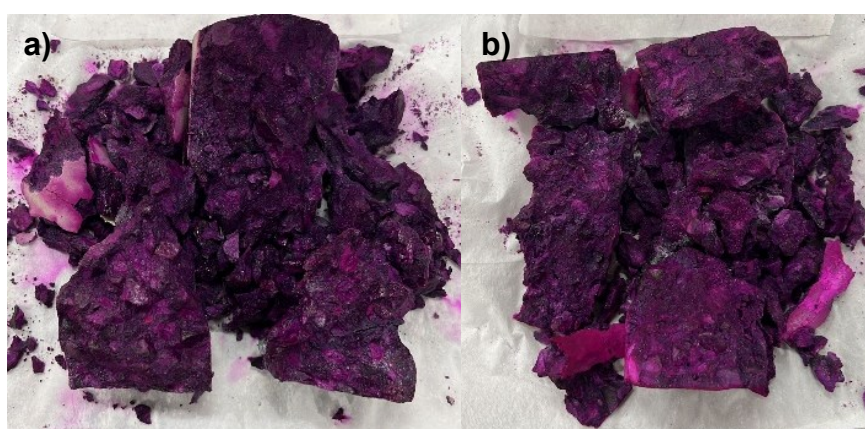


Figura 27 – Amostra de concreto CSS submersas após 12 semanas (a) 85:10; b) 75:20) (AUTOR, 2023)

Ademais, realizou a verificação da resistência à compressão nas mesmas idades usadas nas amostras expostas a carbonatação, demonstrada na Figura 28 e Figura 29.

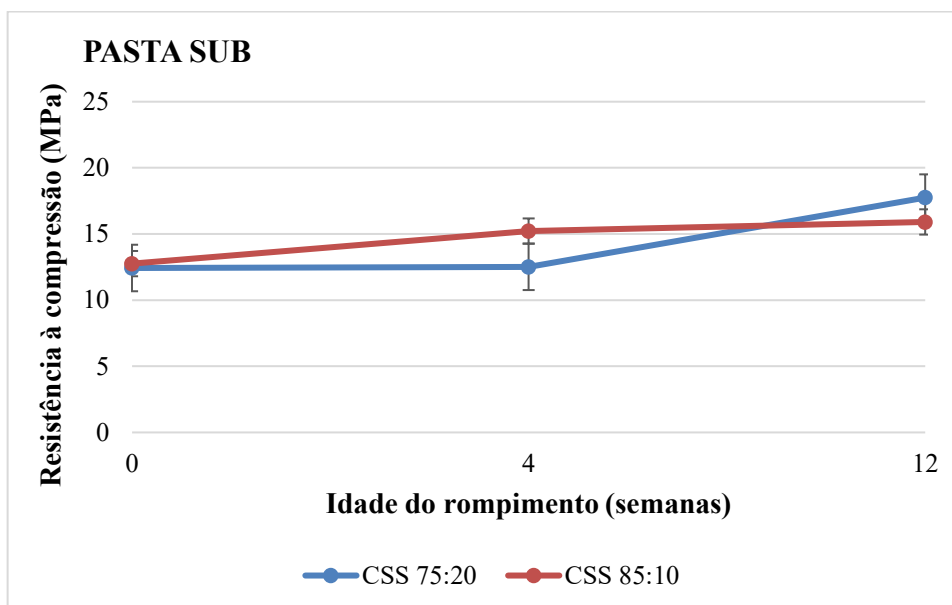


Figura 28 – Resistência à compressão das amostras de pasta submersas (AUTOR, 2023)

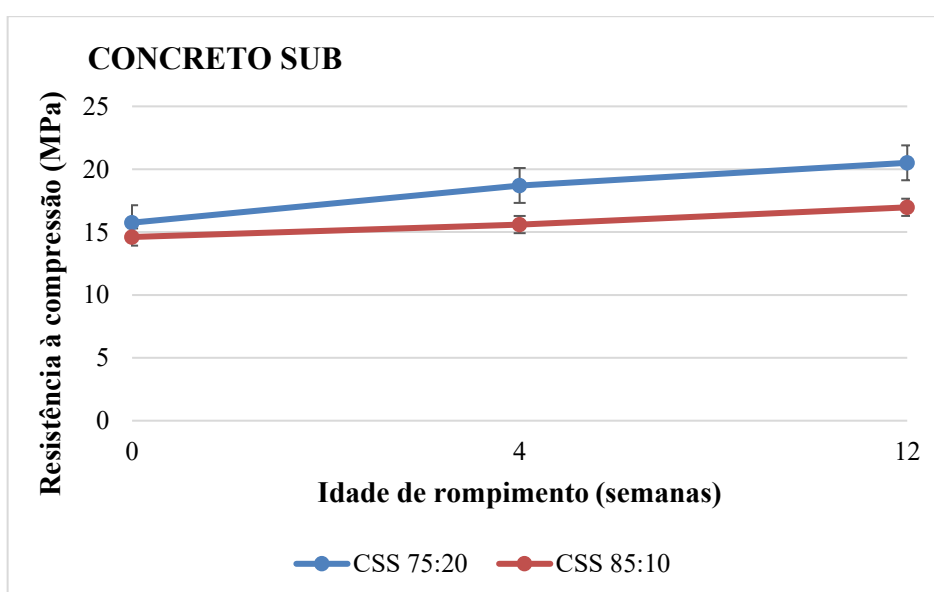


Figura 29 - Resistência à compressão das amostras de concreto submersas (AUTOR, 2023)

Nota-se que apesar da resistência à compressão em 28 dias, 0 semanas de exposição, para ambos os traços não ter atingido a mesma resistência das amostras que foram expostas a carbonatação, as amostras submersas de concreto e pasta também ganharam resistência com o passar do tempo e não sofreram carbonatação.

#### 4.1.3 Comportamento dos concretos e pastas sujeitos à carbonatação natural

Na Figura 30 e Figura 31 está demonstrado os gráficos do desenvolvimento da resistência à compressão das pastas e concretos dos traços de CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20 ao longo do período de exposição à carbonatação natural.

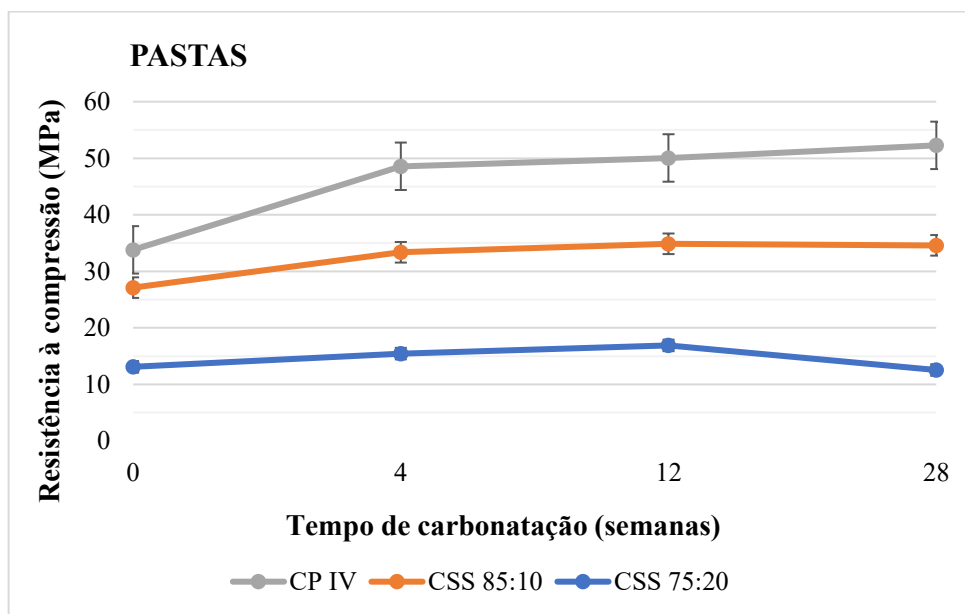


Figura 30 – Resistência à compressão das pastas ao longo do tempo (AUTOR, 2023)

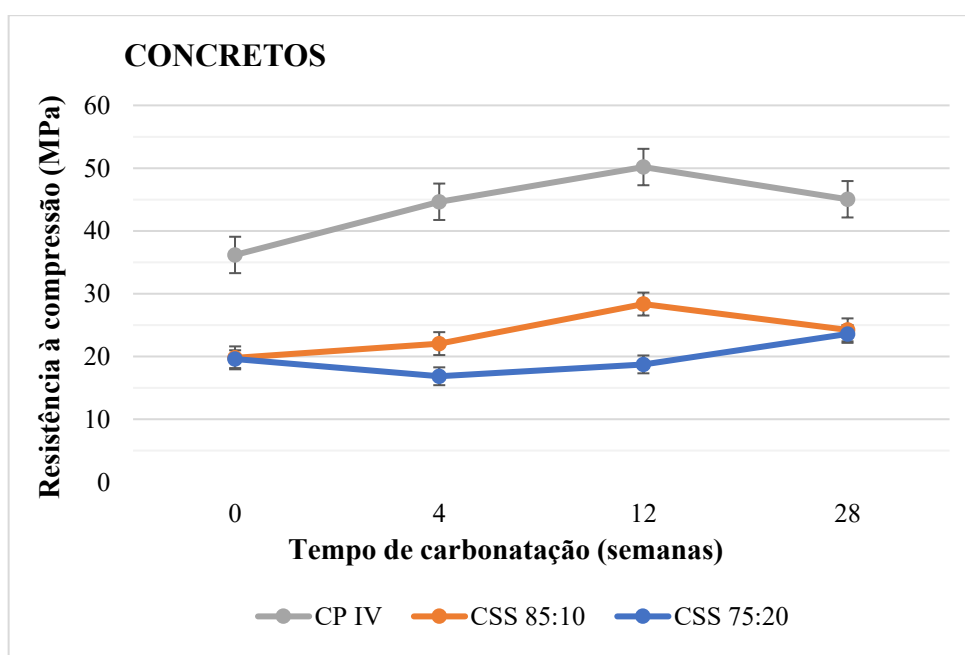


Figura 31 - Resistência à compressão dos concretos ao longo do tempo (AUTOR, 2023)

O traço CP IV, atingiu resistência semelhante para pasta e concreto, ganhando resistência ao longo do tempo até as 12 semanas de exposição, 50,18MPa para o concreto e 50,05MPa para a pasta, e com 28 semanas foi registrado uma pequena perda de resistência do concreto (45,05MPa), apesar de não ter sido verificado

presença de carbonatação na amostra após aspersão da solução de fenolftaleína. Os valores de resistência do concreto CP IV equivalem a 46% e 48% maior que os traços de CSS 85:10 e CSS 75:20, respectivamente, e para as pastas 34% e 76%, na mesma ordem citada.

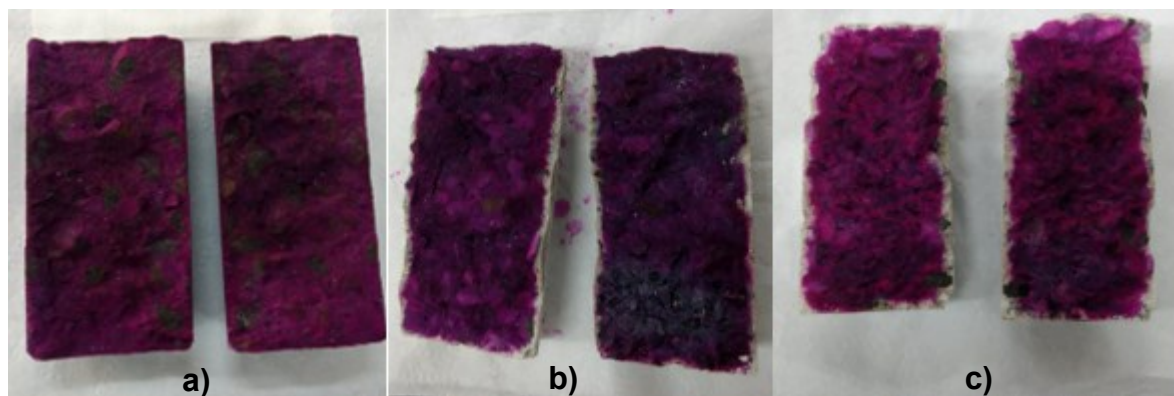
O traço CSS 85:10 obteve o mesmo comportamento do traço referência CP IV ganhando resistência ao longo do tempo, mesmo sofrendo carbonatação, devido ao preenchimento dos poros com a reação do  $\text{CO}_2$ . As pastas tiveram resistência maior que os concretos atingindo 34,87MPa em 12 semanas de exposição, enquanto os concretos atingiram 28,36MPa, no mesmo período. Em 28 semanas devido o avanço da carbonatação ter sido maior no concreto, o mesmo perdeu resistência (24,25MPa) e a pasta como não sofreu tanto com a carbonatação permaneceu praticamente com a mesma resistência de 12 semanas, sendo 34,6MPa.

As pastas do CSS 75:20 em 12 semanas de exposição atingiram 16,9MPa e após perderam resistência em 28 semanas (12,55MPa), mesmo comportamento dos demais traços. Já o concreto perdeu resistência em 4 semanas de exposição (16,86MPa) e ganhou resistência em 12 e 28 semanas de exposição, atingindo 18,75MPa e 23,6MPa, respectivamente.

Nota-se que o resultado das pastas e dos concretos, em ambos os traços de CSS, não seguiram o mesmo padrão. Em 28 dias, 0 semanas de exposição à carbonatação, os traços de concreto CSS 85:10 e CSS 75:20, se equipararam no resultado de resistência com 19,79MPa e 19,58MPa, respectivamente, mas ao passar das semanas os resultados foram divergindo. Já as pastas desde o primeiro ensaio apresentaram grande diferença nos resultados, sendo de 27,12MPa para o CSS 85:10 e 13,11MPa para o CSS 75:20.

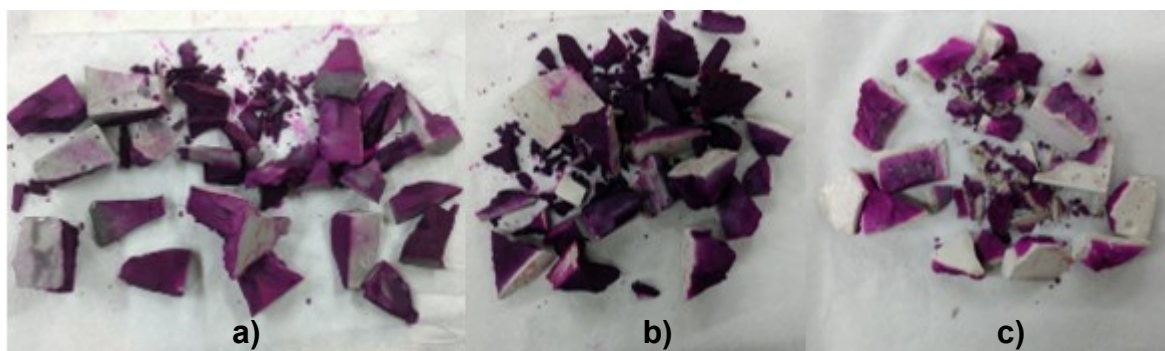
#### 4.1.4 Profundidade de carbonatação

Nas 4 primeiras semanas de ensaio de exposição à carbonatação natural a amostra de concreto de CSS 85:10 atingiu a média de 2,26 mm, CSS 75:20 atingiu 3,23 mm enquanto nas amostras de CP IV não foi constatado nenhuma medida de carbonatação, como pode ser visualizado na Figura 32.



**Figura 32 - Amostras de concreto (h = 10cm) com aplicação de fenolftaleína após 4 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20 (AUTOR, 2023)**

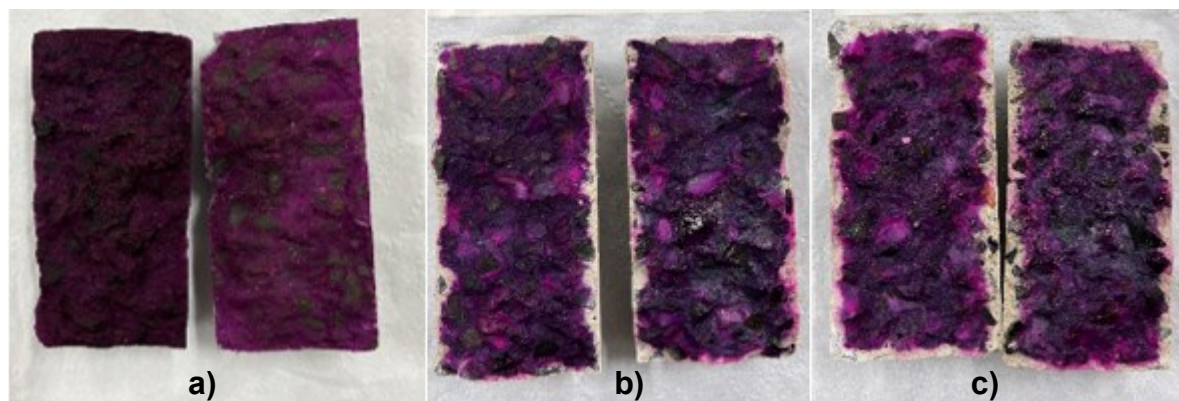
Na Figura 33 está demonstrado as amostras de pastas após 4 semanas do ensaio de exposição à carbonatação, assim como foi verificado nas amostras de concreto, as formulações de CSS de pasta também apresentaram o avanço da carbonatação.



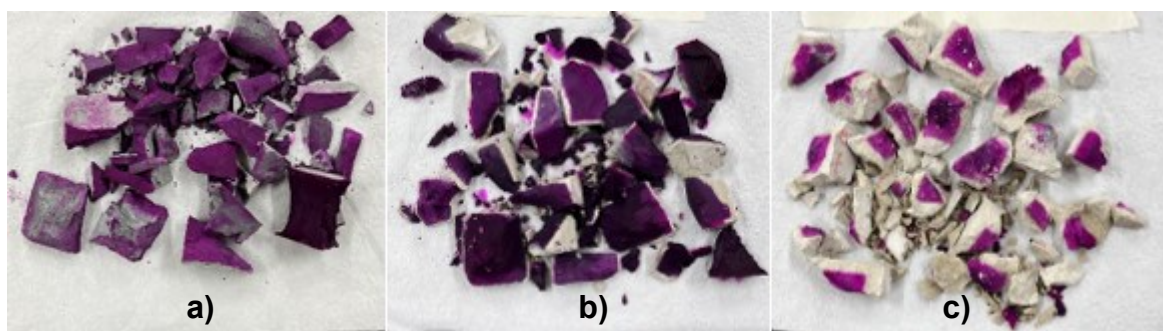
**Figura 33 - Amostras de pasta com aplicação de fenolftaleína após 4 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20 (AUTOR, 2023)**

Percebe-se que houve um leve aumento da profundidade de carbonatação de 4 para 12 semanas de ensaio nas amostras de CSS, como pode ser visto na Figura 34. Para as amostras de CSS 85:10 a profundidade de carbonatação aumentou 2,65%, atingindo a média de 2,32mm e no traço de CSS 75:20 constatou-se um aumento de 14,3% com a média da medida de profundidade de 3,69mm. Já o traço de CP IV, não apresentou nenhum indício do avanço da carbonatação. Ainda, a Figura 35 apresenta as pastas na mesma idade de ensaio após aspensão da solução de fenolftaleína.



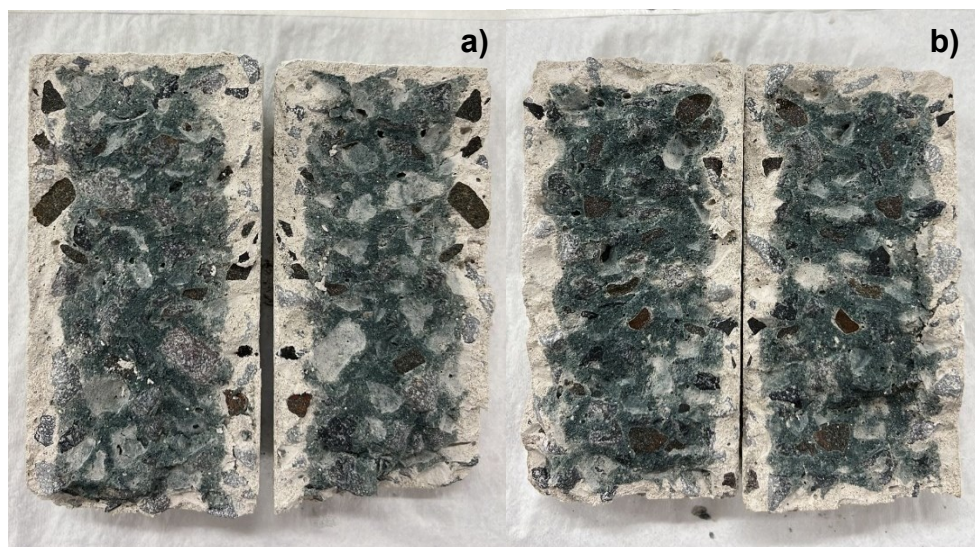


**Figura 34 - Amostras de concreto (h = 10cm) com aplicação de fenolftaleína após 12 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) (AUTOR, 2023)**



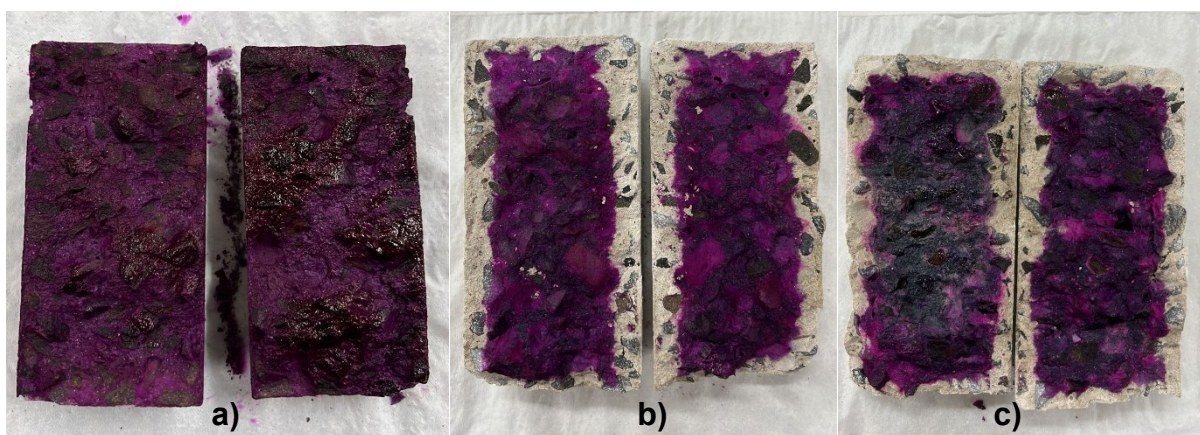
**Figura 35 - Amostras de pasta com aplicação de fenolftaleína após 12 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20) (AUTOR, 2023)**

A Figura 36 traz as amostras de concreto de CSS 85:10 e CSS 75:20 após 28 semanas de exposição à carbonatação natural antes da aplicação do indicador ácido-base, pode-se verificar a diferença de coloração entre a parte interna (sem carbonatação) e externa (já carbonatada) da amostra, sendo que a parte mais escura após a aspersão da fenolftaleína adquiriu coloração rosa/roxa indicando que não houve carbonatação.



**Figura 36 - Amostras de concreto (h = 10cm) antes da aplicação de fenolftaleína após 28 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CSS 85:10; b) CSS 75:20 (AUTOR, 2023)**

Na Figura 37 e Figura 38 está exposto as amostras de concreto e pasta dos traços de CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20 após 28 semanas de exposição à carbonatação com aplicação da solução de fenolftaleína.



**Figura 37 - Amostras de concreto (h = 10cm) com aplicação de fenolftaleína após 28 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20 (AUTOR, 2023)**





Figura 38 - Amostras de pasta com aplicação de fenolftaleína após 28 semanas de exposição à carbonatação natural (a) CP IV; b) CSS 85:10; c) CSS 75:20 (AUTOR, 2023)

Nota-se que a amostra de concreto CP IV não apresentou nenhuma medida de profundidade de carbonatação. Ademais, a amostra de CSS 85:10 apresentou um aumento de 216% na profundidade de carbonatação de 12 para 28 semanas, resultando em uma média de 7,33mm. Já a amostra de CSS 75:20 obteve uma medida de profundidade de carbonatação de 5,96mm, sendo um aumento de 62% de 12 para 28 semanas.

Ainda, as amostras de pasta do CSS 75:20 não seguiram o mesmo comportamento do concreto, sendo que após a aspersão de fenolftaleína as mesmas não adquiriram coloração rosa/roxa demonstrando que estão completamente carbonatadas. Desta forma, percebe-se que a reação do CO<sub>2</sub> com os produtos de hidratação de cada amostra aconteceu de forma diferente em ambos os traços.

Os valores de profundidade de carbonatação obtidos nas idades definidas, são apresentados na Figura 39.

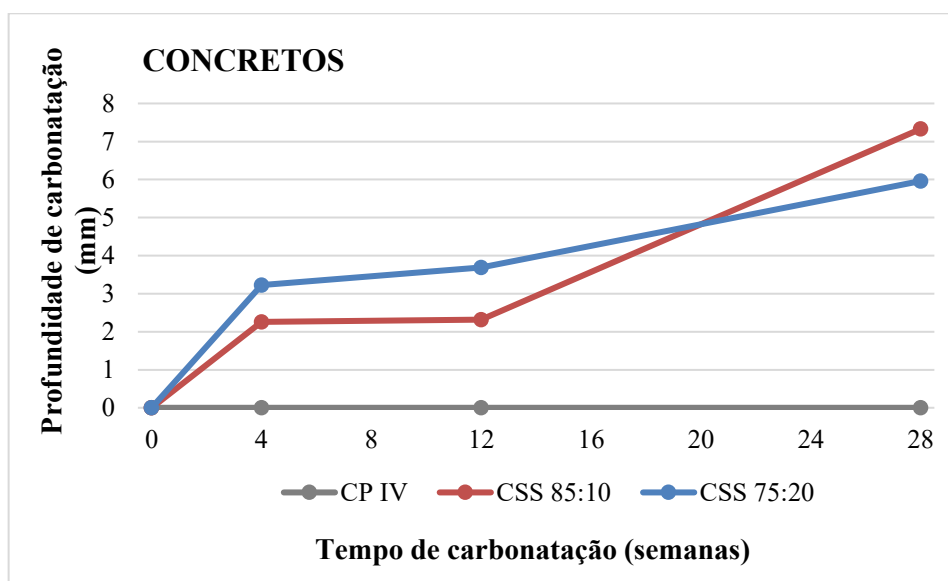


Figura 39 – Profundidade de carbonatação dos concretos (AUTOR, 2023)

Na Figura 40 é demonstrado a linearização das profundidades de carbonatação das amostras.

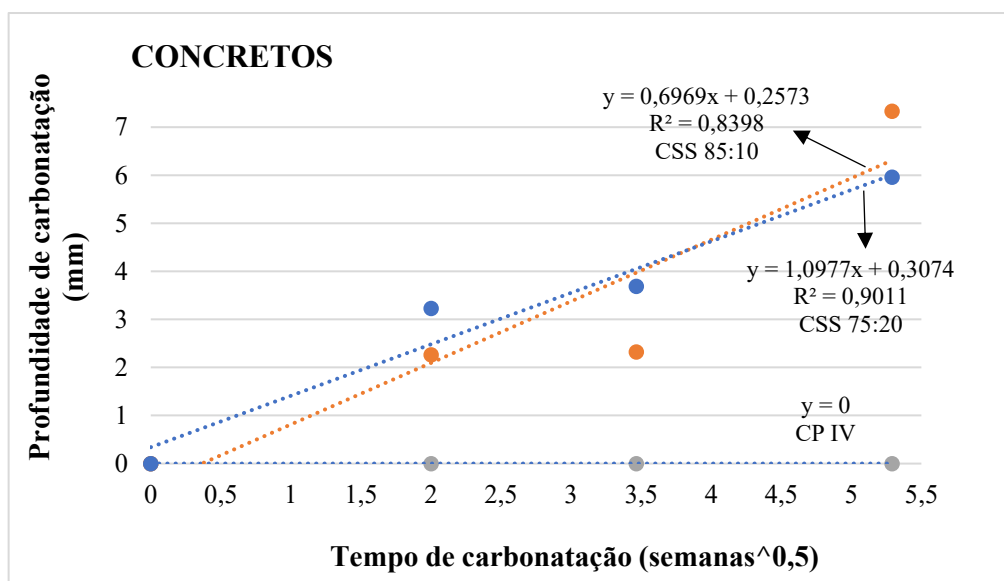


Figura 40 – Linearização das profundidades de carbonatação em função do tempo com os coeficientes de carbonatação dos traços (AUTOR, 2023)

Na linearização dos pontos de profundidade foi possível obter, por meio do coeficiente angular das equações geradas, a taxa de carbonatação das formulações estudadas. Desta maneira, a taxa de carbonatação do concreto CSS 85:10 e CSS 75:20 não se assemelharam, com taxas de 0,69 e 1,09, respectivamente. Levando em consideração que quanto maior a taxa de carbonatação menos resistente a essa condição o concreto é, as formulações de CSS apresentam comportamento diferente frente ao avanço da carbonatação.

## 4.2 ANÁLISE DE MICROESTRUTURA

Para as análises de microestrutura foram coletadas amostras das 4 idades de carbonatação em estudo neste trabalho.

### 4.2.1 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas da análise de DRX das pastas para identificação dos produtos formados no processo de carbonatação natural do CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20 são apresentados a seguir na Figura 41, Figura 43 e Figura 44, respectivamente. Nesse estudo, os principais polimorfos de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) identificados nessas análises foram: calcita, vaterita e aragonita.

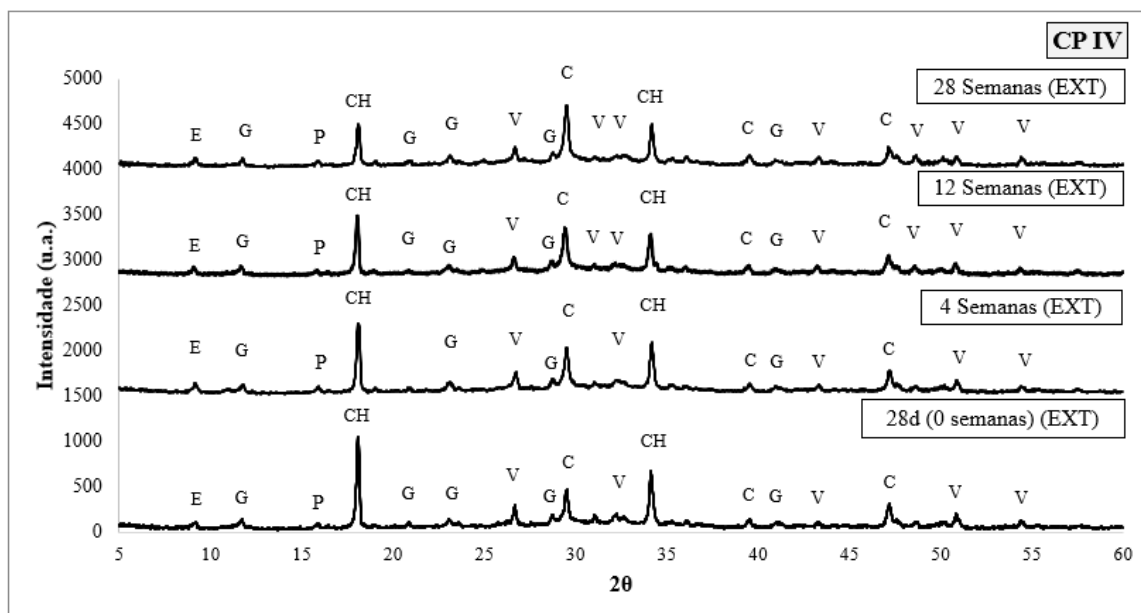


Figura 41 – DRX das pastas de CP IV em 0, 4, 12 e 28 semanas (E: Etringita; G: Gipsita; P: Gesso; CH: Portlandita; V: Vaterita; C: Calcita) (AUTOR, 2023)

No difratograma das pastas de CP IV é identificado picos de calcita e vaterita desde os 28 dias, 0 semanas de exposição. O pico de portlandita demonstra redução de intensidade com o passar do tempo em exposição à carbonatação, como é demonstrado na Figura 42, mesmo que no ensaio de profundidade de carbonatação não foi constatado nenhuma medida.

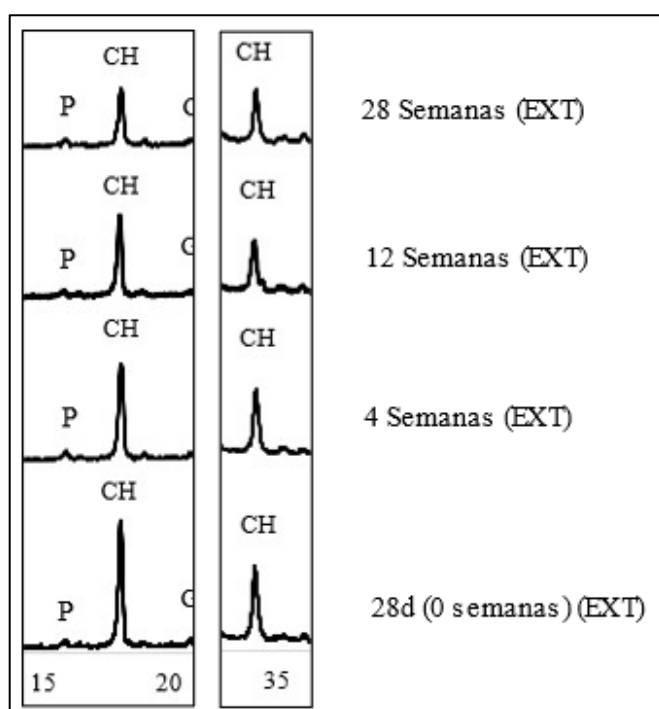
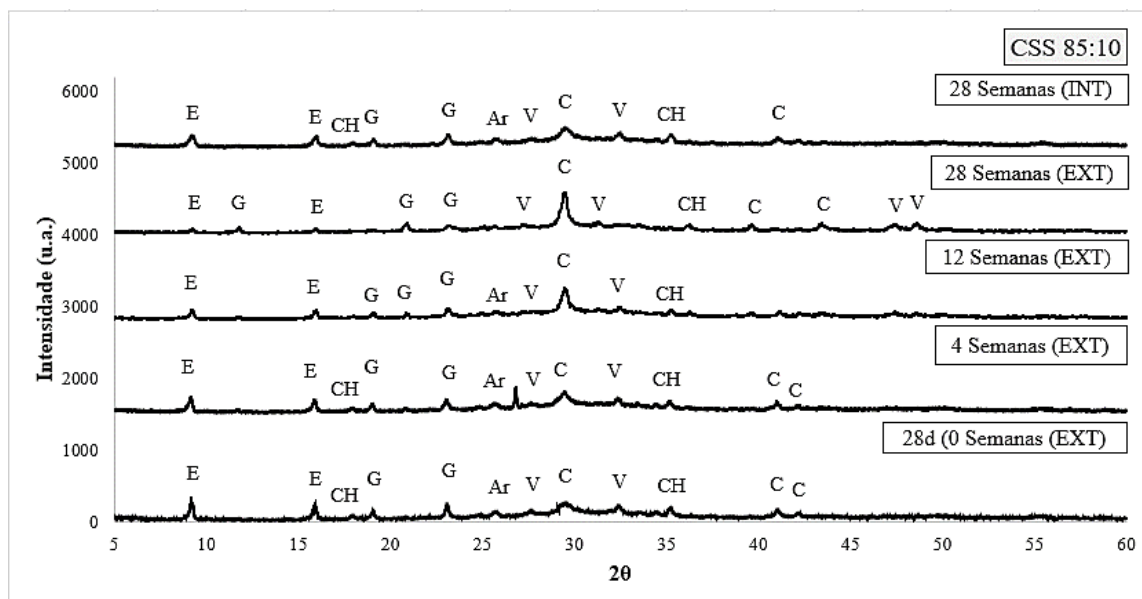


Figura 42 – Detalhe do difratograma demonstrando a redução da intensidade dos picos de Portlandita (CH) ao longo das semanas (AUTOR, 2023)



**Figura 43 - DRX das pastas de CSS 85:10 em 0, 4, 12 e 28 semanas (E: Etringita; G: Gipsita; CH: Portlandita; V: Vaterita; Ar: Aragonita; C: Calcita) (AUTOR, 2023)**

Na análise de DRX da parte externa das amostras de CSS 85:10 é possível perceber que com o passar das semanas em exposição à carbonatação os picos de etringita, produto responsável pelo ganho de resistência, foi diminuindo a intensidade, enquanto os picos de calcita tiveram um aumento da intensidade, comprovando o avanço da carbonatação nas amostras.

A baixa intensidade de picos de etringita na análise, significa que praticamente não há mais a presença desse tipo de produto hidratado na matriz, ou seja, foi ela quem sofreu a descalcificação na carbonatação acelerada para a formação de carbonatos.

Ademais, em 28 semanas, retirou-se fragmentos da parte interna das amostras da pasta do CSS 85:10, para realização da análise de DRX. Desta maneira, em virtude dessa região não ter sofrido carbonatação ainda, verificou-se que as intensidades dos picos identificados foram semelhantes aos picos identificados em 28 dias, 0 semanas de exposição, evidenciando a presença de portlandita e intensidade maior de etringita e gipsita.

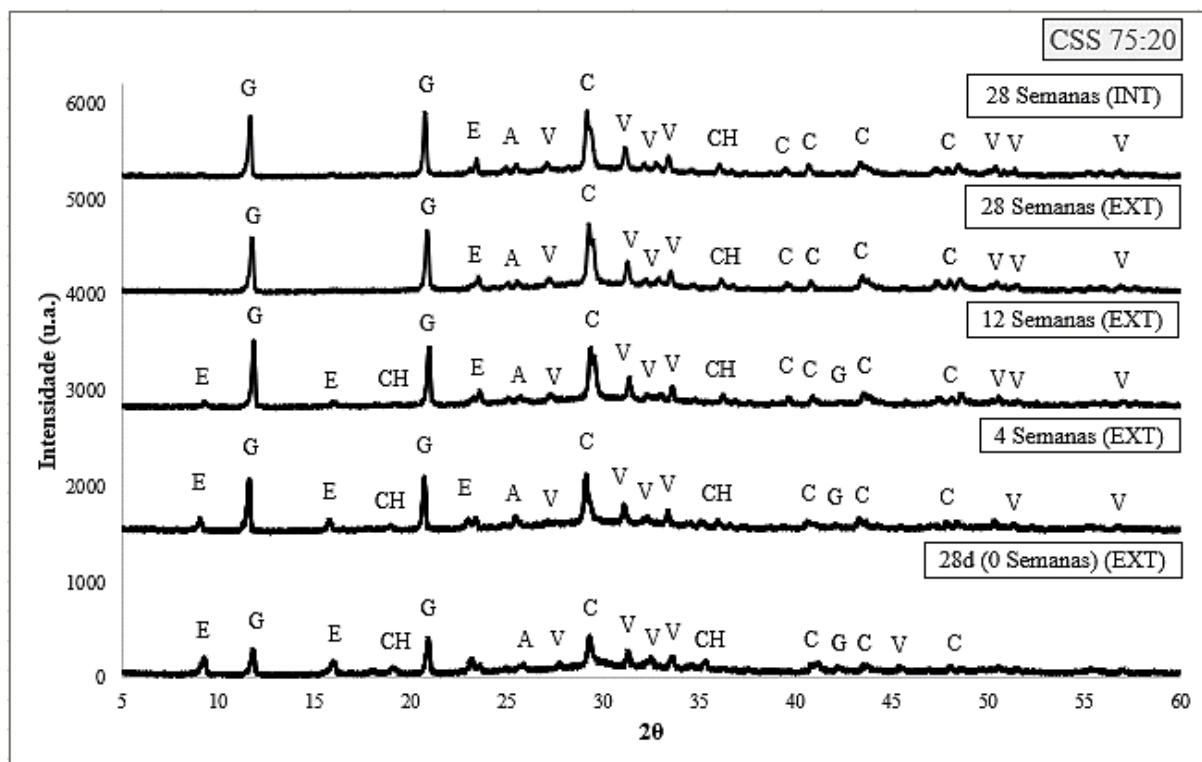


Figura 44 - DRX das pastas de CSS 75:20 em 0, 4, 12 e 28 semanas (E: Etringita; G: Gipsita; CH: Portlandita; V: Vaterita; A: Anidrita; C: Calcita) (AUTOR, 2023)

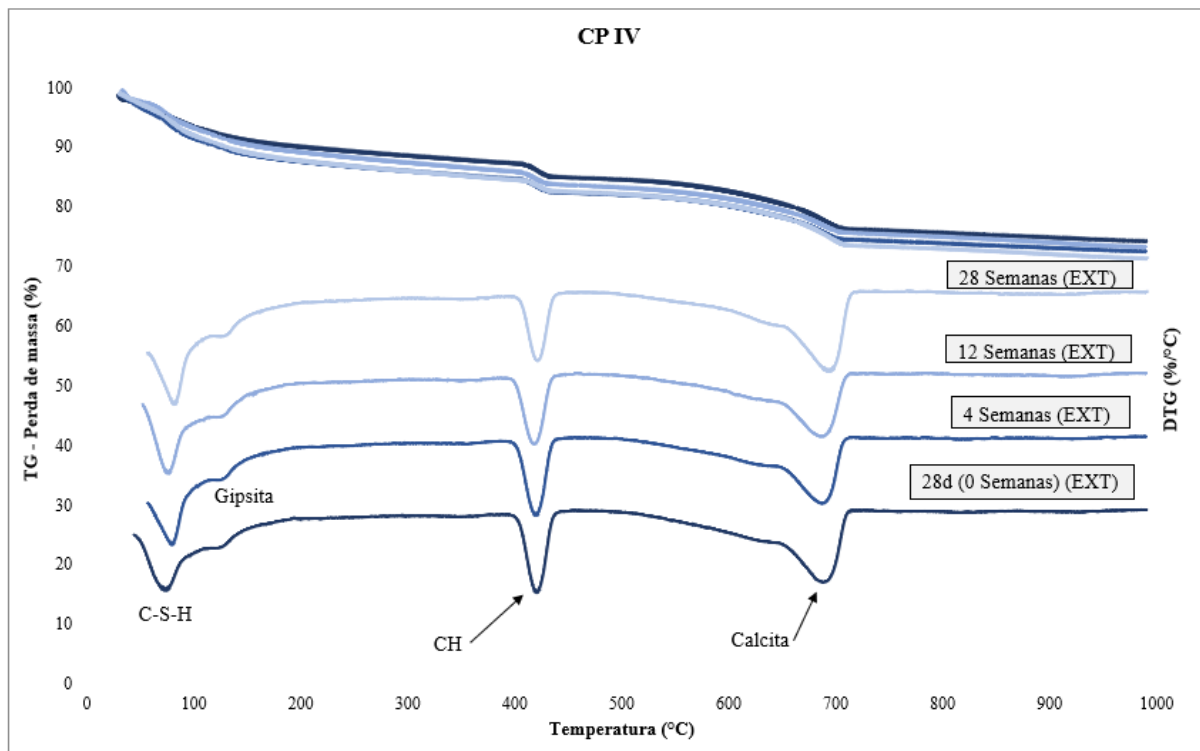
Na análise da DRX das amostras de CSS 75:20, também pode-se visualizar uma diminuição dos picos de etringita, até desaparecer com 28 semanas de ensaio, já os picos de gipsita aumentaram a intensidade com o passar das semanas, estando relacionado com o alto teor de sulfato de cálcio (20%) presente na formulação deste cimento, formando maior quantidade de etringita, que após descalcificação, há formação de gipsita e calcita como produtos da carbonatação. Ainda os polimorfos de carbonatado de cálcio, calcita e vateria, gradativamente tiveram suas intensidades aumentada com o passar das semanas.

Contudo, o resultado da análise do CSS 75:20 da parte interna da amostra em 28 semanas, apresentou o mesmo comportamento da análise da parte externa no mesmo período, tendo em vista que após a aspersão de fenolftaleína as amostras não apresentaram mudança de coloração para rosa/roxa, indicando que toda a amostra foi carbonatada totalmente, por isso a semelhança dos resultados da análise de DRX.

#### 4.2.2 Análise térmica (TG/DTG)

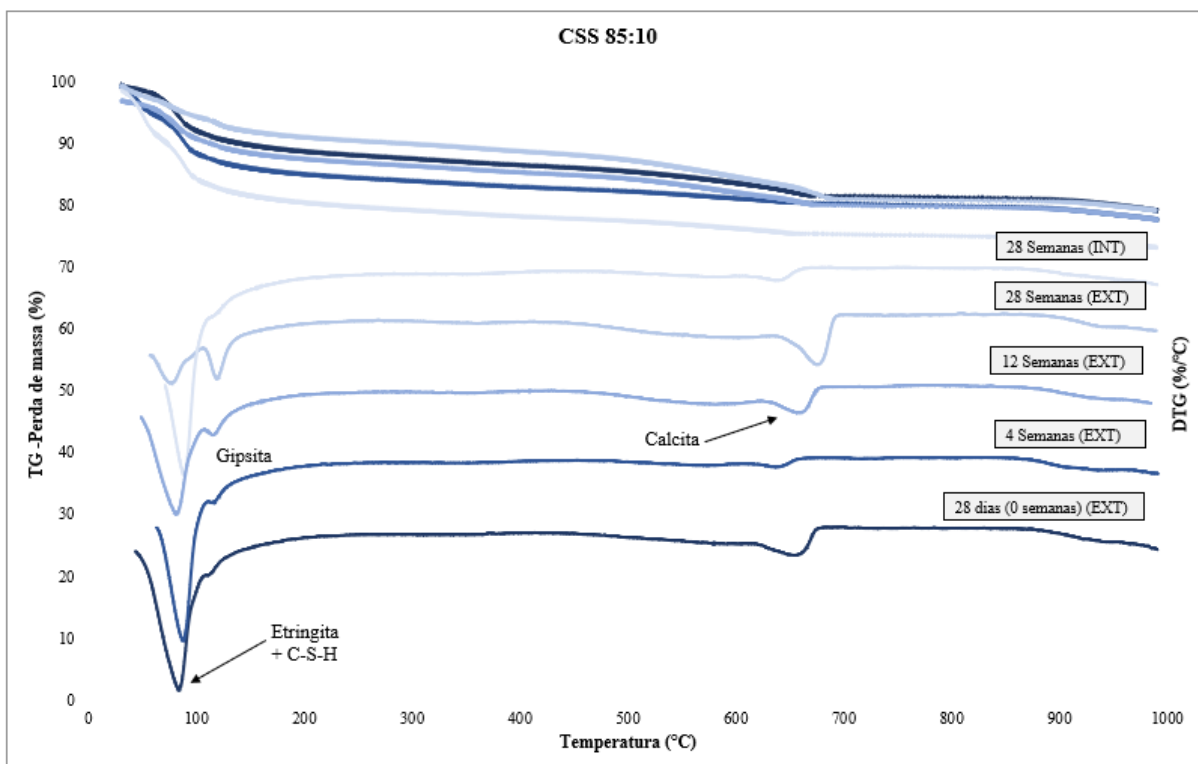
Nas análises térmicas foi possível identificar os compostos formados, com o intuito de correlacionar com os resultados de resistência a compressão e os picos

obtidos na análise de DRX. Na Figura 45, Figura 46 e Figura 47 são apresentadas as curvas de análise térmica das formulações em estudo nesse trabalho CP IV, CSS 85:10 e CSS 75:20.



**Figura 45 – Análise termogravimétrica das pastas de CP IV (AUTOR, 2023)**

O resultado da análise do CP IV, apresentou picos de C-S-H e portlandita, produtos responsáveis pelo ganho de resistência mecânica, e também apresentou pico de calcita, assim como os resultados encontrados na DRX, em virtude da quantidade de fíler calcário (até 10%) presente no CP IV e também podendo ser um indicativo da presença de carbonatação na amostra.



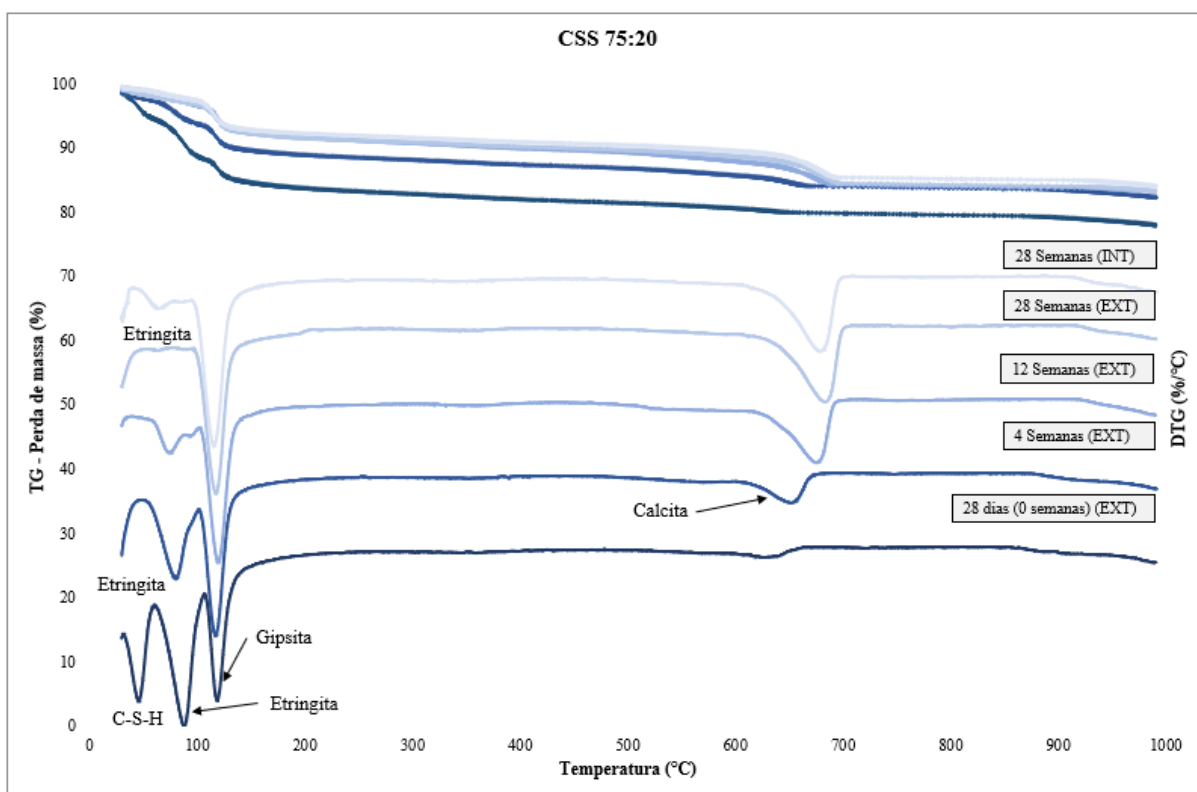
**Figura 46 - Análise termogravimétrica das pastas de CSS 85:10 (AUTOR, 2023)**

Nas amostras de CSS 85:10 em 28 dias, 0 semanas de exposição, foi identificado a presença de C-S-H e etringita sobrepostos, formando um só pico, próximos a 100°C. A partir de 4 semanas o pico de gipsita vai ficando mais intenso. Em 12 semanas há um pico mais intenso de calcita, devido à carbonatação da etringita. Em 28 semanas, última semana de ensaio, percebe-se uma diminuição do pico de etringita e aumento da intensidade do pico da calcita. Ainda em 28 semanas, foram coletados fragmentos da parte interna da amostra, onde a qual ainda não teria sido afetada pela carbonatação, com isso analisando este resultado verifica-se que a curva obteve o mesmo comportamento da análise de 4 semanas.

Na análise das amostras de CSS 75:20 em 28 dias, 0 semanas de exposição, foi identificado a presença de C-S-H, de maneira menos intensa entre 0 e 100°C, na sequência nas outras semanas os picos de C-S-H e etringita se sobrepuseram, formando um só pico. Ademais, percebe-se que o pico de gipsita mostrou-se mais intenso em comparação ao traço CSS 85:10, tendo em vista o maior teor de sulfato de cálcio usado na formulação deste cimento. Identificou-se a presença de C-S-H e etringita, semelhante ao resultado da análise do CSS 85:10.

Outrossim, em 4 semanas de exposição, há um pico com relativa intensidade de calcita, aumentando em 12 semanas, corroborando com os resultados da DRX que

evidenciam a presença de carbonatação nas amostras. Ainda, em 28 semanas parte externa da amostra, não foi identificado a presença de etringita, somente de gipsita e calcita, demonstrando que esta fase foi totalmente consumida pela carbonatação. Com isso, a análise da parte interna da amostra, apresentou o mesmo comportamento da parte externa, exceto com a identificação de um pico com baixa intensidade de etringita, tendo em vista que após aspersão de fenolftaleína na amostra, a mesma não adquiriu coloração rosa/roxa.



**Figura 47 - Análise termogravimétrica das pastas de CSS 75:20 (AUTOR, 2023)**

De maneira geral, ambas formulações de CSS apresentaram picos de etringita, gipsita e calcita, diferenciando apenas pela intensidade do produto formado. Com isso, as elevadas taxas de carbonatação dos cimentos supersulfatados, estão extremamente ligadas com o tipo de produto que é atacado na carbonatação, sendo que a etringita e o CSH são os principais produtos descalcificados sob ação da carbonatação.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliado o comportamento de pastas e concreto confeccionados com cimento supersulfatado, nas formulações CSS 85:10 (85% de escória de alto forno, 10% de sulfato de cálcio e 5% de CP V-ARI) e CSS 75:20 (75% de escória de alto forno, 20% de sulfato de cálcio e 5 de CP V-ARI), em comparação com amostras produzidas com CP IV, expostas a concentração natural de CO<sub>2</sub>, ou seja, carbonatação natural.

Comparando os resultados da resistência à compressão das amostras de concreto de CSS com o traço de referência CP IV, as mesmas atingiram 20MPa aos 28 dias, podendo ser usadas em ambientes com pouca agressividade. Ademais, pode-se concluir que as formulações de CSS 85:10 e CSS 75:20 possuem baixa resistência à carbonatação, atingindo profundidade de carbonatação de 7,33mm e 5,96mm, respectivamente, em 28 semanas de ensaio, mesmo com condições ambientais menos favoráveis a reação, principalmente com relação a temperatura que se manteve entre 25,2°C e 17,4°C.

De acordo com as taxas de carbonatação obtidas por linearização, é possível concluir que a frente de carbonatação atinge maiores profundidades no CSS de acordo com o tempo. Quanto aos diferentes teores de sulfato de cálcio utilizados nos traços de CSS sob ação de carbonatação, eles influenciam na medida que, quanto maior a quantidade de sulfato de cálcio, maior a quantidade de etringita formada, com isso, após ocorrência da carbonatação, maior a intensidade de carbonatos formados e de gipsita precipitada na matriz.

As análises microestruturais realizadas comprovam que o CSS tem os principais produtos fornecedores de resistência mecânica atacados pela carbonatação, o que traz um grande prejuízo na capacidade de resistência a compressão com o passar do tempo sob ação dessa reação. Desta forma, a etringita e o CSH, responsáveis pelo ganho de resistência mecânica, são os produtos descalcificados dessas formulações, passam por esse processo de forma rápida. Assim, o CP IV, que tem como principal produto descalcificado a portlandita, não obteve nenhuma medida de carbonatação, pois a portlandita passa pelo processo de carbonatação de maneira mais lenta.

Ademais, se comparando os resultados dos ensaios obtidos neste trabalho do comportamento do CSS sujeito a carbonatação natural com os resultados de

pesquisas com o método acelerado, como Magro (2021), a tendência dos resultados foi a mesma, apresentando o mesmo comportamento. De modo geral, com o intuito de complementar estudos anteriores que foram tidos como base de comparação de resultados, este trabalho foi de extrema importância para compreender como o cimento supersulfatado se comporta sob a ação da carbonatação natural.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento do CSS sujeito à carbonatação natural em condições não protegidas (a céu aberto);
- Analisar o comportamento do CSS exposto a carbonatação usando outras proporções de escória e sulfato de cálcio;
- Estudar o efeito de diferentes tipos e teores de ativadores alcalinos na durabilidade de concretos com cimento supersulfatado;
- Realizar a avaliação do efeito da carbonatação na resistência à compressão de concretos com cimento supersulfatado com diferentes relações  $a/c$  e investigar a estrutura de poros.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

56-MHM, R. T. Cpc-18 measurement of hardened concrete carbonation depth. *Materials and Structures*, RILEM Publications SARL, v. 21, p. 453–455, 1988.

ANDREW, R. M. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production. **Earth System Science Data Discussions**, p. 1–52, 2019.

ANGULSKI DA LUZ, C, HOOTON, R. D. Influence of Supersulfated Cement Composition on Hydration Process. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 6, p. 2–7, 2019.

ANGST, U. *et al.* Corrosion of steel in carbonated concrete: mechanisms, practical experience, and research priorities – a critical review by RILEM TC 281 - CCC. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15575-1**: Edificações habitacionais – Desempenho - Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro: [s.n.], 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: [s.n.], 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6118** - Estruturas de concreto armado – Procedimentos. Rio de Janeiro: [s.n.], 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7211**: Agregados pra concreto - Requisitos. Rio de Janeiro, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 17054**: Agregados – Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio. Rio de Janeiro: [s.n.], 2022.

BEUTLER, C. S.; ANGULSKI DA LUZ, C.; BONINI, J. S. Behavior of supersulfated cement ( SSC ) obtained from blast furnace slag generated by charcoal and coke. **Revista Matéria**. v. 25, n. 1, 2020.

BRAHIM, M.-N. *et al.* Early stage ettringite and monosulfoaluminate carbonation investigated by in situ Raman spectroscopy coupled with principal component analysis. **Materials Today Communications**, v. 35, n. February, p. 105539, 2023.

CABRERA-LUNA, K. *et al.* Supersulfated binders based on volcanic raw material: Optimization, microstructure and reaction products. **Construction and Building Materials**, v. 176, p. 145–155, 2018.

CADORE, D. E.; ANGULSKI, C.; MEDEIROS, M. H. F. DE. An investigation of the carbonation of alkaline activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 117–125, 2019.

CASTELLOTE, M. *et al.* Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 42, n. 4, p. 515–525, 2009.

DENG, B. Y. *et al.* Ultra-low carbon lightweight engineered cementitious composite: Design and material characterization. **Case Studies in Construction Materials**, v. 19, n. August, p. e 02436, 2023.

DÍAZ-DÍAZ, F. *et al.* Unilateral low-field magnetic resonance measurements of carbonation depth in unsaturated and saturated Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 138, n. February, p. 106237, 2020.

DLUGOKENCKY, E.; TANS, P. Recent Global CO<sub>2</sub> Trend. 2020. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>>.

EKOLU, S. O. Model for practical prediction of natural carbonation in reinforced concrete : Part 1-formulation. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 40–56, 2018.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EM 15743:2010**, E. Supersulfated cement - Composition, specifications and conformity criteria. CEN, 2010.

FELIX, E. F.; CARRAZEDO, R. Probabilistic analysis of the useful life of reinforced concrete slabs subjected to carbonation corrosion by monte carlo simulation. **Revista Materia**, v. 26, n. 3, 2021.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, A. *et al.* Experimental analysis on the carbonation rate of Portland cement at room temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure from 1 to 51 bar. **Cement and Concrete Composites**, v. 124, n. April, 2021.

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

MAGRO, Isabel Cristina. Comportamento do cimento supersulfatado (CSS) exposto à carbonatação acelerada, 2021. 100 pg. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Civil), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento Acadêmico da Construção Civil – UTFPR, Pato Branco, 2021.

MALYSZ, G. N. et al. Natural and Accelerated Carbonation in Concrete Associated with Recycled Coarse Aggregate Treated by Air Jigging Technology. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 7, 2022.

OYEBISI, S.; ALOMAYRI, T. Cement-based concrete modified with Vitellaria Paradoxa ash: A lifecycle assessment. **Construction and Building Materials**, v. 342, n. PA, p. 127906, 2022.

PAPADAKIS, V. G.; FARDIS, M. N.; VAYENAS, C. G. Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. **Materials and Structures**, v. 25, n. 5, p. 293–304, 1992.

PINTO, S. R. *et al.* Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 120640, 2020a.

PINTO, S. R. *et al.* Durability of phosphogypsum-based supersulfated cement mortar against external attack by sodium and magnesium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 136, n. July, p. 106172, 2020b.

POGGERE PINTO, Leticia. Investigação da instabilidade da etringita no cimento supersulfatado: influência da cura. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, p. 79, 2021. Dissertação de Mestrado.

QIU, Q. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 118503, 2020.

QOKU, E.; BIER, T. A.; SCHMIDT, G. Impact of sulphate source on the hydration of ternary pastes of Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate. v. 131, n. January, 2022.

ROCHA, A. K. A. *et al.* Estudo da Carbonatação Acelerada em Argamassas do CAA com Elevados Teores de Adições Minererais. **RCT - Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 7, 2021.

RUBERT, S. *et al.* Hydration mechanisms of supersulfated cement: The role of alkali activator and calcium sulfate content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 2, p. 971–980, 2018.

SENA COSTA, B. L. *et al.* Study of carbonation in a class G Portland cement matrix at supercritical and saturated environments. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 308–319, 2018.

SHANG, W. *et al.* Production of glass-ceramics from metallurgical slags. **Journal of Cleaner Production**, v. 317, n. January, p. 128220, 2021.

SONEBI, M. *et al.* Optimisation of rheological parameters, induced bleeding, permeability and mechanical properties of supersulfated cement grouts. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120078, 2020.

STEINER, S. *et al.* Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 135, n. January, p. 106116, 2020.

SUN, H. *et al.* Utilization of circulating fluidized bed combustion ash to prepare supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 318, n. November 2021, p. 125861, 2022a.

SUN, Z. *et al.* Hydration mechanism of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement. v. 333, n. December 2021, 2022b.

SUPRIYA *et al.* Low-CO<sub>2</sub> emission strategies to achieve net zero target in cement sector. **Journal of Cleaner Production**, v. 417, n. April, p. 137466, 2023.

THWE, E.; KHATIWADA, D.; GASPARATOS, A. Life cycle assessment of a cement plant in Naypyitaw, Myanmar. **Cleaner Environmental Systems**, v. 2, n. 28, p. 100007, 2021.

TING, T. Z. H. *et al.* Recent development and perspective of lightweight aggregates based self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 763–777, 2019.

VARZINA, A. *et al.* Applied Geochemistry A new concept for pore-scale precipitation-dissolution modelling in a lattice Boltzmann framework – Application to portlandite carbonation. v. 123, n. October, 2020.

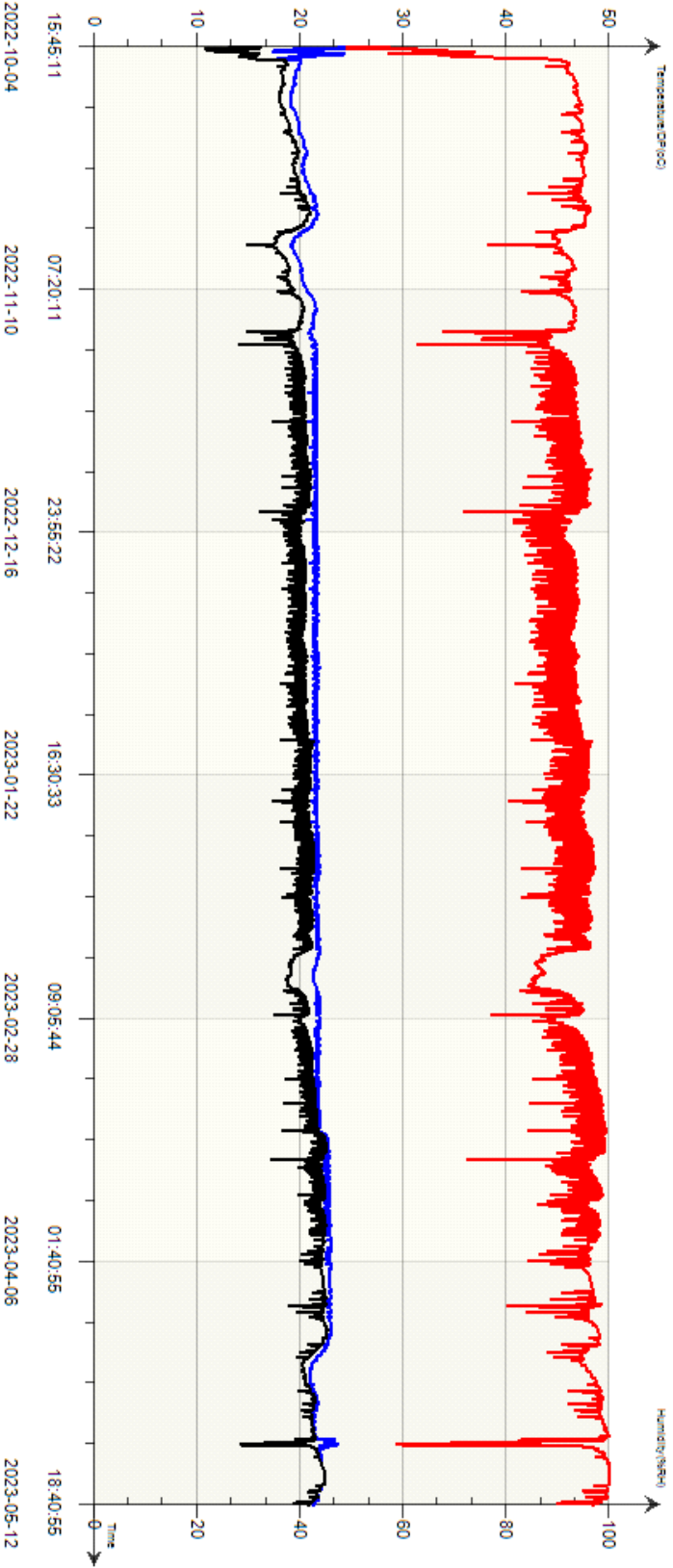
XIE, Y. *et al.* The impact of carbonation at different CO<sub>2</sub> concentrations on the microstructure of phosphogypsum-based supersulfated cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 340, n. May, p. 127823, 2022.

YU, B. *et al.* Carbonation of supersulfated cement concrete after 8 years of natural exposure. **Cement and Concrete Composites**, v. 142, n. June, p. 105165, 2023.

ZHOU, Y. *et al.* The influence of two types of alkali activators on the microstructure and performance of supersulfated cement concrete : mitigating the strength and carbonation resistance. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, n. September 2020, 2021.

ADRIELI BRUSTOLI Logs Graph (SN:H201409508)

3 sensors		LOGS LOGS		BEGIN		2022-10-04 15:45:10		END		2023-05-12 18:40:55	
■	Sensor 1	Temp(°C)	MAX	25.2	MIN	17.4	AVE	21.6			
■	Sensor 2	Humid(%)	MAX	59.9	MIN	49.0	AVE	53.4			
■	Sensor 3	Dew Point	MAX	22.6	MIN	10.9	AVE	20.4			



8 APÊNDICE



## Certificado de ensaios em cimento

### CP V-ARI MAX

Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

Maio 2022

### ABNT NBR 16697

Fábrica

Sete Lagoas | MG



#### Identificação

Responsável Técnico: Leandro Couto Soares | CRQ: 02300932 - 2ª Região  
 Endereço: Rodovia BR 040, km 474 | 35.701-970 | Zona Rural | Sete Lagoas | MG  
 Marca e embalagem comercializada: Nacional | Granel, big-bag e ensacado



#### Ensaio Químicos

ENSAIOS	METODOLOGIA	UN.	DESV.PAD.	RESULTADO	EXIGÊNCIAS
Resíduo Insolúvel - RI	ABNT NBR NM 15	%	0,01	0,77	≤ 3,5
Perda ao Fogo - PF	ABNT NBR NM 18	%	0,63	3,92	≤ 6,5
Óxido de Magnésio - MgO	ABNT NBR 14656	%	0,08	1,26	≤ 6,5
Trióxido de Enxofre - SO <sub>3</sub>	ABNT NBR 14656	%	0,09	3,96	≤ 4,5
Óxido de Sódio - Na <sub>2</sub> O	ABNT NBR 14656	%	0,00	0,07	não aplicável
Óxido de Potássio - K <sub>2</sub> O	ABNT NBR 14656	%	0,02	0,68	não aplicável
Equivalente Alcalino - Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Na <sub>2</sub> O + 0,658*K <sub>2</sub> O	%	0,01	0,52	não aplicável

#### Ensaio Físicos

ENSAIOS	METODOLOGIA	UN.	DESV.PAD.	RESULTADO	EXIGÊNCIAS
Área Específica (Blaine)	ABNT NBR 16372	cm <sup>2</sup> /g	108	4.634	não aplicável
Massa Específica	ABNT NBR 16605	g/cm <sup>3</sup>		3,11	não aplicável
Finura pela peneira 75 µm	ABNT NBR 11579	%		0,10	≤ 6,0
Finura pela peneira 45 µm	ABNT NBR 9202/85	%	0,56	1,74	não aplicável
Água de consistência da pasta	ABNT NBR 16606	%	1,5	29,1	não aplicável
Início de pega	ABNT NBR 16607	min	19	153	≥ 60
Fim de pega	ABNT NBR 16607	min	20	214	≤ 600
Expansibilidade à quente	ABNT NBR 11582	mm		0,0	≤ 5

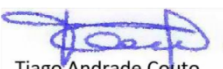
#### Ensaio Mecânicos

ENSAIOS	METODOLOGIA	UN.	DESV.PAD.	RESULTADO	EXIGÊNCIAS
Resist. à Compressão - 1 Dia	ABNT NBR 7215	MPa	1,1	28,3	≥ 14,0
Resist. à Compressão - 3 Dias	ABNT NBR 7215	MPa	0,7	41,2	≥ 24,0
Resist. à Compressão - 7 Dias	ABNT NBR 7215	MPa	0,9	48,0	≥ 34,0
Resist. à Compressão - 28 Dias	ABNT NBR 7215	MPa	1,9	60,8	não aplicável

#### Observações

Ensaio aos 28 dias não concluídos em função da idade de ruptura ser maior que a presente data.

Atualização: Quarta-feira, 8 de junho de 2022.

  
 Tiago Andrade Couto  
 Gerente de Produtos e Assessoria Técnica