

Microstructural Analysis of Carbonated Concretes Containing Mineral Admixtures

Análise Microestrutural de Concretos Carbonatados Contendo Adições Mineraias

A. DE CASTRO ^A
A. N. M. LOPES ^B
N. P. HASPARYK ^C
H. CARASEK ^D
O. CASCUDO ^E

Abstract

The aim of the study is to investigate the microstructural changes resulting from the use of mineral admixtures in portland cement as well as to assess the effect of carbonation on the hydration products formed.

Six different types of concrete were developed, constituted by binary mixtures of portland cement, each with the following contents (in partial replacement of cement) and admixtures types: silica fume 10 %, metakaolin 10 %, rice-husk ash 10 %, fly-ash 25 %, blast-furnace slag 65 % and normal portland cement (no-admixtures). After a period of 28 days in the moist room, followed by a complementary period of approximately 100 days in laboratory environment, the concretes underwent a CO₂ attack (5 % content) for two weeks and samples of these concretes were analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD).

As main results, it was verified that: among the concretes, those produced with rice-husk ash and silica fume yielded the highest relative compactness; in the morphology study, it was noted that in addition to the occurrence of calcite (main carbonation product), there was C-S-H carbonation and the formation of C-A-S-H, the latter resulting from the employment of admixtures with a high alumina content (as metakaolin, fly-ash and blast-furnace slag, for example). In the XRD analysis, the significant occurrence of the compound calcite was verified, which was not verified in some SEM analyses, which did not always clearly reveal that compound.

Keywords: carbonation; concrete; durability; microstructure; mineral admixture; scanning electron microscopy; X-ray diffraction.

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar as alterações microestruturais decorrentes da utilização de adições mineraias em concretos de cimento Portland, assim como avaliar o efeito da carbonatação sobre os produtos de hidratação formados. Foram desenvolvidos seis diferentes concretos, constituídos por misturas binárias de cimento Portland CP II F com cada um dos seguintes teores (em substituição parcial ao cimento, em massa) e tipos de adição: 10% de sílica ativa, 10% de metacaulim, 10% de cinza de casca de arroz, 25% de cinza volante, 65% de escória de alto-forno e referência (sem adição). Após um período de 28 dias em câmara úmida, seguido de um período complementar de aproximadamente 100 dias em ambiente de laboratório, os concretos foram submetidos ao ataque de CO₂ (teor de 5%) por duas semanas e amostras desses concretos foram analisadas empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX). Como resultados principais verificou-se que: dentre todos os concretos, os produzidos com cinza de casca de arroz e sílica ativa apresentaram as maiores compacidades relativas; no estudo da morfologia, observou-se que além da ocorrência de calcita (principal produto da carbonatação) também foi verificada a carbonatação do C-S-H e a formação de C-A-S-H, produto este decorrente do emprego de adições que possuem alto teor de alumina (como, por exemplo, metacaulim, cinza volante e escória de alto-forno). Na análise por DRX, verificou-se uma ocorrência significativa do composto calcita, o que não foi verificado em algumas análises por MEV, que por vezes não evidenciavam de forma clara tal composto.

Palavras-chave: adição mineral, carbonatação, concreto, difração de raios-X, durabilidade, microestrutura, microscopia eletrônica de varredura.

^a Civil Engineer, he obtained a Master's degree in Civil Engineering in the field of concrete durability in 2003 from the Federal University of Goiás, Brazil. He works at Department of Support and Technical Control of FURNAS Centrais Elétricas S. A. Currently, he develops research in the field of concrete technology and durability analysis in reinforced concrete.

^b PhD candidate, works at the Civil Engineering Center at the Department of Technical Support and Control of FURNAS Centrais Elétricas S.A, Brazil. She received her Master's Degree by the University of Brasilia in 1999. Her research interests include durability and concrete technology.

^c Civil Engineer and works at Department of Support and Technical Control of FURNAS Centrais Elétricas S. A. in Goiânia/GO-Brazil and received her Master's degree on alkali-aggregate reaction in Federal University of Goiás in 1999. She is PhD Candidate in Federal University of Rio Grande do Sul (Brazil) and her research interests include microstructure and durability of cement-based materials.

^d Professor of Civil Engineering at Federal University of Goiás, in Brazil. She received her Master's degree from the Federal University of Rio Grande do Sul and her PhD degree from the University of São Paulo, both in Brazil. She also performed a Post-Doctorate in the Institut National des Sciences Appliquées – INSA, in Toulouse, France. Her research interests include durability of cement-based materials.

^e Professor of Civil Engineering at Federal University of Goiás, in Brazil. He received his Master and PhD degree from the University of São Paulo, in Brazil, and performed a Post-Doctorate in the Institut National des Sciences Appliquées – INSA, in Toulouse, France. His research interests include durability of concrete structures and science-technology of materials.

1 Introdução

A utilização de adições minerais tem contribuído com o desempenho das estruturas de concreto, englobando os seguintes aspectos: econômicos, com a redução de energia na produção do aglomerante; ecológicos, quanto à utilização de subprodutos industriais; e técnicos, melhorando as propriedades do concreto, e conseqüentemente, aumentando sua durabilidade [1, 2]. Sabir et al. [3] chegam a afirmar que o passo mais importante do desenvolvimento do concreto, neste último século, foi o início da utilização destes subprodutos na produção do concreto, como a cinza volante, escória de alto-forno e sílica ativa. Esta utilização é agora estendida a outros resíduos como a cinza de casca de arroz e o metacaulim.

As adições minerais reagem com os produtos de hidratação do cimento; sendo que a reação química principal, denominada reação pozolânica, é facilitada pela dissociação da sílica amorfa (proveniente dessas adições), produzindo sílica na solução de poros, que então reage com o hidróxido de cálcio para formar gel de C-S-H. A importância técnica desta reação pozolânica deriva, principalmente, de três aspectos: geralmente é uma reação lenta, e, portanto, a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento da resistência são conseqüentemente lentas; é uma reação que consome hidróxido de cálcio, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente a meios ácidos; e, finalmente, os estudos sobre distribuição do tamanho de poros das pastas de cimento hidratado têm mostrado que os produtos da reação são bastante eficientes no preenchimento dos espaços, tamponamento e obstrução (efeito filer) dos poros capilares grandes, melhorando assim a resistência e diminuindo a permeabilidade do sistema [2-4].

No caso específico da carbonatação do concreto, a redução da quantidade de hidróxido de cálcio, decorrente das reações pozolânicas, aceleraria o processo de carbonatação, aumentando, assim, o risco de corrosão das armaduras. Entretanto, quando esse efeito é analisado conjuntamente às alterações microestruturais, torna-se muito difícil prever o comportamento do concreto, pois as adições minerais conferem-lhe uma permeabilidade substancialmente reduzida, influenciando os mecanismos de transporte, entre eles a absorção de água e a difusão de gás carbônico e oxigênio: agentes diretamente ligados à despassivação e à corrosão das armaduras.

Este trabalho apresenta parte dos resultados de uma pesquisa experimental desenvolvida no Centro Tecnológico de Engenharia Civil de FURNAS (Goiânia), objeto de um trabalho de mestrado [5] realizado na Universidade Federal de Goiás.

2 Carbonatação do Concreto

A carbonatação do concreto envolve diversos processos físico-químicos, a saber: difusão do CO₂ gasoso nos poros do concreto; dissolução do CO₂ na água dos poros; dissolução e difusão do hidróxido de cálcio na água dos poros; e, por fim, a reação do CO₂ com o hidróxido de cálcio produzindo carbonato de cálcio [6].

Contudo, a ação do CO₂ sobre os constituintes do cimento é complexa, pois não se limita ao hidróxido de cálcio, atacando também os silicatos e os aluminatos de cálcio hidratados. Taylor [7] descreve que a carbonatação dos produtos de hidratação do cimento resulta, além do carbonato de cálcio, em géis de sílica e alumina. O C-S-H é inicialmente descalcificado, diminuindo sua relação Ca/Si, e posteriormente é convertido em sílica gel. Os aluminatos hidratados C₄AH_x são convertidos rapidamente em C₄A \bar{C} H_x e posteriormente em alumina gel, enquanto que a etringita e o monossulfato produzem alumina gel e gipsita.

Alguns trabalhos sobre a decomposição do C-S-H, devido à carbonatação, confirmam essa redução dos valores da relação Ca/Si. Nishikawa; Suzuki [8] observaram, em pastas de cimento portland de relação água/cimento igual a 0.45, que a relação Ca/Si do C-S-H que era inicialmente igual a 2.0 decresceu para valores próximos de 1.0 (após 365 dias de ataque com concentração de 5% de CO₂). E verificaram em várias estruturas de concreto, com idades variando de 10 anos a 70 anos, valores inferiores a 1.0 para a relação Ca/Si do C-S-H. Kobayashi et al. [9] comparando estruturas de concreto com escória de alto-forno, com idades entre 10 anos e 34 anos, observaram valores da relação Ca/Si entre 0.17 e 0.57, para as regiões carbonatadas, e valores entre 1.0 e 1.43, para as regiões não-carbonatadas.

Famy et al. [10] estudando as alterações de tonalidade do C-S-H, por microscopia eletrônica de varredura em amostras polidas de concreto carbonatado, verificaram a decomposição do C-S-H. De acordo com esses autores, as regiões claras observadas ao redor dos grãos de alita consistiam de carbonato de cálcio, enquanto que regiões escuras (observadas mais internamente nos grãos e em praticamente todos os grãos menores) consistiam de géis de sílica, caracterizando-se como um indicativo da relação Ca/Si do C-S-H. Matsushita et al. [11] estudando a estrutura do silicato de cálcio e o mecanismo de retração por carbonatação, utilizando a técnica de espectrometria de ²⁹Si MAS NMR, observaram que quando o grau de carbonatação (relação entre a quantidade de dióxido de carbono combinado e a quantidade total de óxido de cálcio que poderia ser transformada em carbonato de cálcio) aumenta de 25% para 50% ou 60%, a estrutura da tobermorita-11 Å é decomposta e os íons de Ca da camada de Ca-O é dissolvida. Isto representa o processo de carbonatação do C-S-H.

Em relação à formação do carbonato de cálcio, decorrente da carbonatação, este produto apresenta-se de três formas distintas, nominalmente calcita, aragonita e vaterita. O Highway Research Board [12] afirma que a aragonita pode-se transformar em calcita ao longo do tempo, e que a vaterita é metaestável, sendo freqüentemente observada juntamente com a calcita quando da carbonatação de produtos de silicato ou aluminato de cálcio hidratados. Alcolcel et al. [13], estudando a carbonatação de cimentos com alto teor de aluminato de cálcio, observaram que a formação de aragonita e da vaterita dependem das condições de tratamento e temperatura de fabricação do cimento, e a forma de carbonato de cálcio que prevalece é a calcita.

3 Programa Experimental

3.1 Materiais Utilizados

- a) agregado miúdo: areia natural de leito de rio, classificada como areia fina - de único tipo e procedência, adquirida na região e que atendeu à especificação da ABNT NBR 7211:1983^[14]. Tem como mineralogia principal o quartzo e, como mineralogia subordinada, feldspato, muscovita, biotita, clorita, minerais opacos e hidróxido de ferro.
- b) agregado graúdo: brita procedente de rocha do tipo micaxisto, em diâmetro máximo 19 mm – de único tipo e procedência, adquirido na região e que atendeu à especificação da ABNT NBR 7211:1983^[14]. A composição mineralógica estimada constatou quartzo, biotita/muscovita, granada e clorita/opacos.
- c) cimento portland: cimento portland brasileiro tipo CP II F, conforme ABNT NBR 11578:1991^[15], de uso corrente no mercado regional. Este tipo de cimento possui adição de materiais carbonáticos com teores entre 6% e 10%. Suas características principais são apresentadas na tabela 1;
- d) adições minerais: sílica ativa, escória de alto-forno, cinza de casca de arroz, cinza volante e metacaulim, cujas características principais estão apresentadas na tabela 1;

Tabela 1 – Principais características dos aglomerantes.

Característica ou Propriedade Determinada	Cimento Portland CP II F	Sílica Ativa	Meta-caulim	Cinza de Casca de Arroz	Escória de Alto-forno	Cinza Volante
Massa específica (kg/dm ³)	3,0	2,2	2,5	2,2	2,9	2,3
Área específica BET (m ² /kg)	(a)	15 990	21 250	19 690	900	1500
Perda ao fogo	6,6	4,1	4,0	9,8	0,3	1,2
Dióxido de silício (SiO ₂)	18,7	91,1	46,7	82,8	35,0	62,0
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	5,1	0,2	41,4	0,5	12,4	23,3
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,3	0,3	3,5	2,0	0,2	5,4
Óxido de cálcio total (CaO)	62,4	0,8	0,5	1,1	41,6	2,0
Óxido de magnésio (MgO)	0,7	0,2	0,5	1,3	8,7	1,9
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,3	0,2	0,0	0,2	0,3	0,4
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,5	0,3	0,3	0,6	0,6	3,0
Equivalente alcalino	0,7	0,4	0,2	0,6	0,7	2,4
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	3,1	0,5	0,6	0,1	0,1	-

(a) Área específica Blaine do cimento = 3860 m²/kg.

3.2 Concretos Estudados

Os concretos tiveram o proporcionamento dos materiais definido em estudo de dosagem, no qual adotou-se o método utilizado pelo Centro Tecnológico de FURNAS Centrais Elétricas S.A.^[16], que se fundamenta no desenvolvimento experimental de diversas combinações

entre os agregados (alterando o módulo de finura da mistura), de forma a minimizar o consumo de cimento sem prejuízo da resistência mecânica e da trabalhabilidade do concreto. A tabela 2 apresenta as características do proporcionamento dos concretos.

Tabela 2 – Proporcionamento dos concretos estudados.

Concreto	Teor de Adição (%) ^(a)	Relação Água/aglom (w/cm)	Teor de Aglomerante (kg/m ³)	Teor de Cimento (kg/m ³)	Proporcionamento (cimento: adição : areia : brita)
Referência	0	0,70	274	274,0	1,00 : 0,00 : 2,61 : 4,28
Escória de Alto-forno	65	0,70	274	95,9	0,35 : 0,65 : 2,60 : 4,28
Cinza Volante	25	0,70	274	205,5	0,75 : 0,25 : 2,58 : 4,24
Cinza de Casca Arroz	10	0,70	274	246,6	0,90 : 0,10 : 2,60 : 4,26
Metacaulinita	10	0,70	274	246,6	0,90 : 0,10 : 2,60 : 4,26
Sílica Ativa	10	0,70	274	246,6	0,90 : 0,10 : 2,60 : 4,26

(a) Teor de substituição ao cimento, em massa.

Foram moldados corpos-de-prova prismáticos de dimensões 7.5 cm x 12 cm x 30 cm, conforme ilustrado na figura 1a.

Após os corpos-de-prova passarem por um período de cura de 28 dias em câmara úmida (temperatura de 21°C e

umidade relativa superior a 90%) e mais um período complementar de aproximadamente 100 dias em local seco e protegido de intempéries, esses corpos-de-prova foram submetidos ao ataque de CO_2 em câmara de controle climático com temperatura de $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$, umidade relativa de 65% e concentração de gás carbônico entre 5% e 6%.

3.3 Amostra de Ensaios

Após duas semanas de ataque de CO_2 , foram extraídos fragmentos fraturados da camada de cobrimento, os quais foram em seguida revestidos por uma fina camada condutora (processo denominado metalização) antes de serem observados ao microscópio. Este revestimento é necessário para dotar a amostra de concreto de condutividade elétrica suficiente para análise e serviu também para proteger a amostra de uma possível reação com o CO_2 do ambiente (carbonatação natural), o que impediria uma avaliação correta. A figura 1a ilustra esquematicamente a retirada da amostra.

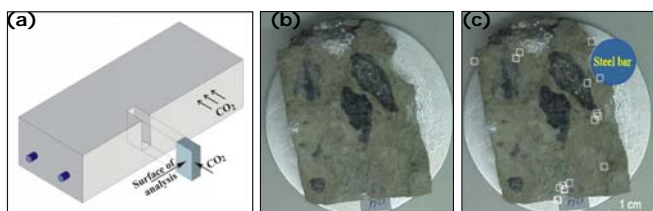


Figura 1 – (a) Esquema de retirada da amostra para ensaio; (b) amostra pronta para análise no MEV e (c) amostra com as marcações das coordenadas das imagens capturadas.

Durante as análises por microscopia, as imagens capturadas tiveram suas coordenadas anotadas, possibilitando suas marcações ao longo da superfície da amostra (mapeamento) e, com isso, a verificação da profundidade em que se encontravam dentro do cobrimento. A figura (imagens b e c) esclarece como eram feitas essas marcações.

No estudo de difratometria de raios X foram analisadas amostras pulverizadas extraídas da região de cobrimento, a uma profundidade entre 5 mm e 10 mm da superfície. Foram retiradas amostras aos 120 dias de idade, isto é, antes do processo de carbonatação acelerada, e após duas semanas de ataque de CO_2 . Dessa forma, avaliou-se a alteração dos produtos da pasta hidratada pelo ataque ao CO_2 .

4 Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície de cada amostra foi percorrida em toda sua extensão, buscando identificar as características de sua topografia e a morfologia dos compostos provenientes da hidratação do cimento e da carbonatação, nas seguintes regiões: a) região externa - borda próxima à lateral de estudo, com espessura de carbonatação, medida com uso de indicador de pH amarelo de alizarina, variando entre 5.0 mm e 7.5 mm, dependendo do concreto analisado; b) região interna - região mais interna do cobrimento, não-carbonatada.

As topografias das amostras foram inicialmente analisadas com ampliações de cinquenta e cem vezes (50x e 100x), comparando as regiões de estudo de cada concreto.

Analisando-se separadamente cada concreto, observou-se que de uma maneira geral, exceto para o concreto com metacaulim, não houve diferença perceptível da densidade e homogeneidade entre as regiões do cobrimento. O concreto com metacaulim apresentou em sua região externa um aspecto de menor densidade, com fissuras irregulares ao longo dessa camada, enquanto que na região interna a microestrutura se apresentou visualmente bastante compacta.

Comparando-se os vários concretos, observou-se uma maior homogeneidade nos concretos com cinza de casca de arroz e sílica ativa, com microestrutura relativamente muito compacta. Esses dois concretos ofereceram, também, as maiores resistências quando da execução das fraturas para aspersão dos indicadores de pH (estudo da carbonatação) e das extrações das amostras para o MEV.

De modo geral, observou-se que os concretos de referência (Figura 2), cinza volante (Figura 3a) e escória de alto-forno (Figura 3b) apresentaram aspecto microestrutural similar. Também foram observadas semelhanças entre os concretos com cinza de casca de arroz (figura 4a) e sílica ativa (figura 4b), os quais apresentaram estruturas de maior homogeneidade e compactidade que os demais.

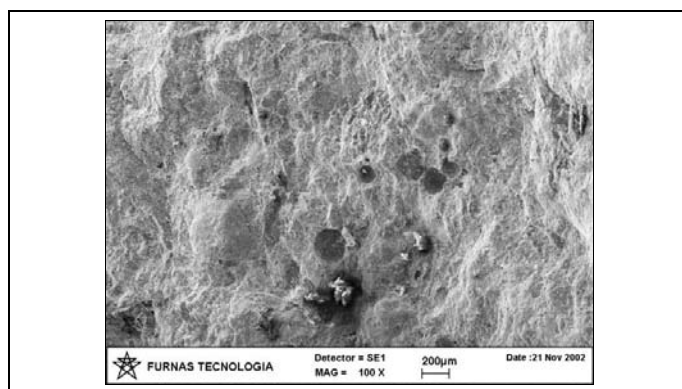


Figura 2 – Concreto de referência (sem adição mineral). Imagem da região interna do cobrimento.

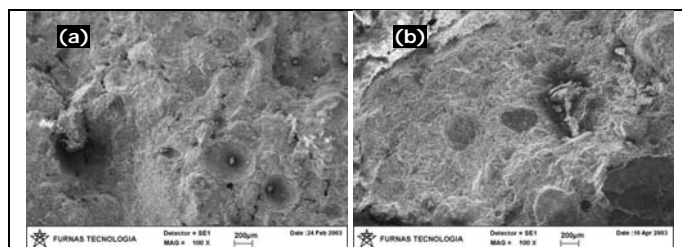


Figura 3 – Concretos com adições: (a) cinza volante e (b) escória de alto-forno. Imagens da região interna do cobrimento.

A alta compactidade da interface agregado-pasta (zona de transição) originada pelo emprego de adições minerais de alta superfície específica, como a sílica ativa, fica muito bem ilustrada pela Figura 4b, a despeito da elevada relação a/ag.

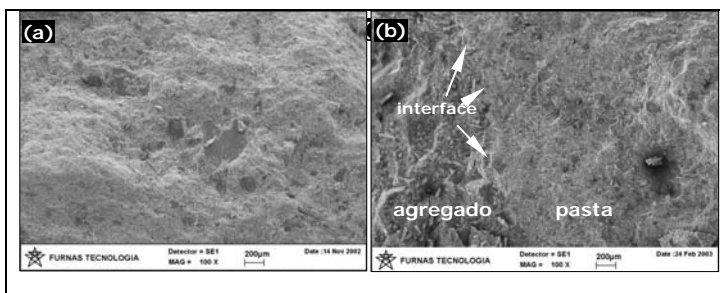


Figura 4 – Concretos com adições: (a) cinza de casca de arroz e (b) sílica ativa. Imagens da região interna do cobrimento.

Alterações microestruturais possivelmente decorrentes do efeito parede (das fôrmas) foram evidenciadas de forma mais enfática apenas no concreto com metacaulim (figura 5), no qual foi observada a variação de compactidade ao longo da camada de cobrimento. A região externa (figura 5a) até cerca de 5mm de profundidade apresentou-se menos densa, com aspecto próximo ao dos concretos com cinza volante e escória de alto-forno. Enquanto que a região interna do cobrimento (figura 5b) apresentou semelhanças visuais aos concretos mais densos, como o concreto com cinza de casca de arroz e sílica ativa.

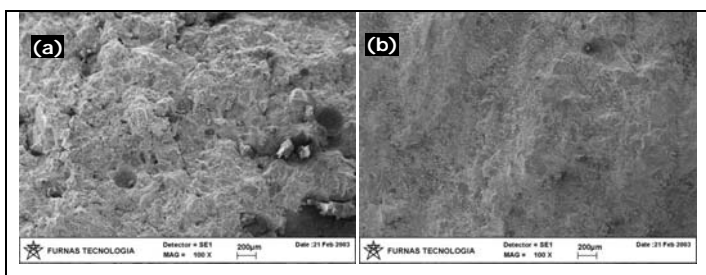


Figura 5 – Concreto com adição de metacaulim: (a) região externa e (b) região interna do cobrimento. Nota-se as diferenças de densidade das regiões de estudo.

Não foi possível dimensionar a profundidade de carbonatação por meio da análise microscópica do concreto, podendo ser afirmado que havia irregularidades na frente de carbonatação, pois ao longo da borda que sofreu o ataque do CO_2 nem sempre foi possível verificar a presença dos compostos carbonatados. Isto ocorreu ou porque o gás não se difundiu (talvez em virtude da barreira proporcionada por algum agregado), ou porque não havia quantidade suficiente de hidróxido de cálcio (portlandita) na pasta hidratada, não sendo possível a observação de cristais de carbonato de cálcio (CaCO_3 na forma de calcita - principal composto resultante da carbonatação). Contudo, os compostos carbonatados sempre foram observados em alguma parte da região delimitada pelos indicadores de pH como sendo a região da frente de carbonatação; enquanto que nas regiões mais profundas do cobrimento, região não-carbonatada (conforme os indicadores), tais compostos não estavam presentes.

Os subitens a seguir apresentam a análise morfológica dos compostos de hidratação e carbonatação para cada um dos concretos estudados.

4.1.1 Concreto de Referência

O concreto de referência apresentou produtos de carbonatação ao longo da camada externa (bordas atacadas pelo gás carbônico), como era esperado. Uma grande quantidade de cristais de calcita foi observada nessa região, demonstrando que esse concreto tinha uma maior quantidade de portlandita antes do ataque, se comparado aos demais concretos (com adições minerais).

Foram observados compostos carbonatados de diferentes morfologias, principalmente cristais romboédricos (com aproximações à forma cúbica e ortorrômbica) e tetraédricos. A figura 6a ilustra os cristais de calcita e observa-se na imagem da figura 6b a existência de camadas sobrepostas de compostos carbonatados.

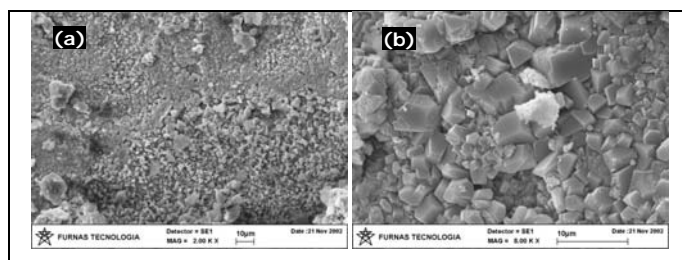


Figura 6 – Concreto de referência: (a) presença de cristais de calcita de diversas morfologias e (b) detalhe da morfologia romboédrica, onde nota-se camadas sobrepostas de cristais.

Além dos cristais típicos de calcita, foi encontrada uma estrutura de C-S-H carbonatado, que se apresentou com aspecto de fibras dissolvidas (ou fundidas). A figura 7a ilustra o C-S-H carbonatado e, em detalhe, a figura 7b apresenta a morfologia descrita anteriormente com cristais de calcita envoltos por essa textura.

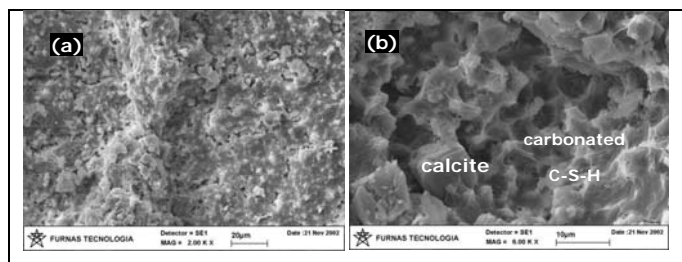


Figura 7 – Concreto de referência: (a) região carbonatada com superfície coberta por cristais de calcita e C-S-H carbonatado e (b) C-S-H carbonatado com aspecto de fibras dissolvidas ou fundidas pela reação com CO_2 e cristal de calcita.

A microanálise¹ dessa estrutura revelou que ela era constituída basicamente por cálcio (Ca), silício (Si), carbono (C) e oxigênio (O), enquanto que a composição dos cristais de calcita resultou na presença de Ca e O, seguido de C e algum traço de Si. Os espectros dessas estruturas são apresentados na figura 8.

¹ As quantidades dos elementos químicos indicadas são decorrentes de análises semi-quantitativas, e foram utilizadas apenas a título de comparação entre os concretos estudados, uma vez que a microanálise somente deve ser realizada em amostras planas e polidas, e, no caso em questão, foram empregadas em amostras fraturadas.

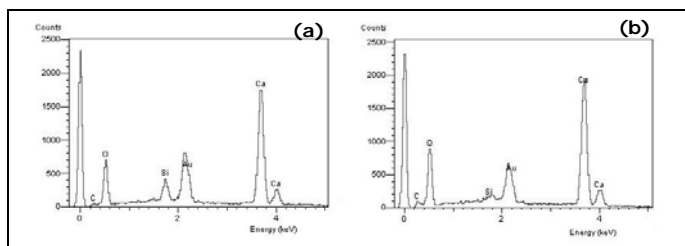


Figura 8 – Concreto de referência: (a) espectro da estrutura de C-S-H carbonatado e (b) espectro da estrutura calcita.

Quanto à região não-carbonatada, foi verificada a presença de cristais de portlandita (CH), tanto dentro dos poros como dispersos na pasta. Nesta última situação, aparentemente o oposto do esperado, eles se apresentaram sempre bem formados, com morfologia hexagonal; contudo, deve ser destacada a porosidade da pasta, decorrente da elevada relação água/aglomerante utilizada, que provavelmente permitiu o desenvolvimento de grandes cristais de portlandita. Na região não-carbonatada também foram observadas morfologias típicas de C-S-H, como algumas estruturas fibrosas. A figura 9 ilustra os compostos observados na região não-carbonatada.

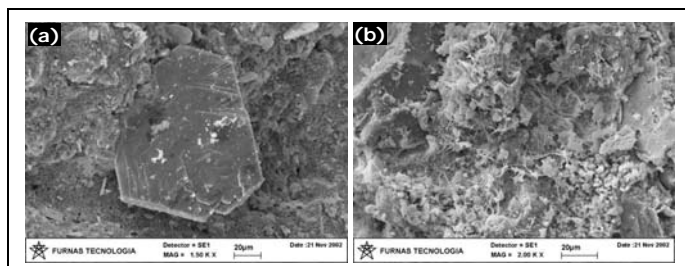


Figura 9 – Concreto de referência – região não-carbonatada: (a) morfologia típica do cristal de CH, disperso na pasta hidratada e (b) produtos de morfologia típica de C-S-H.

4.1.2 Concreto com Adição de Cinza Volante

O concreto com adição de cinza volante também apresentou produtos de carbonatação ao longo da região externa, onde foram observados principalmente cristais tetraédricos de calcita, conforme ilustrado pela Figura 10.

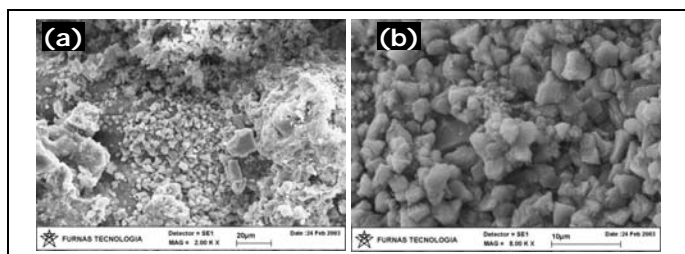


Figura 10 – Concreto com cinza volante: (a) região carbonatada com presença de cristais de calcita e (b) detalhe da morfologia dos cristais.

Na região não-carbonatada foram observados compostos típicos de C-S-H, semelhantes aos verificados no concreto de referência (e apresentados na figura 9b). Todavia, não foram observados cristais de portlandita, indicando que as reações pozolânicas podem ter consumido os grandes

cristais, tornando-os imperceptíveis na análise microestrutural realizada.

4.1.3 Concreto com adição de escória de Alto-Forno

No concreto com adição de escória de alto-forno foram observados cristais de calcita principalmente dentro dos poros da região mais externa, cerca de 5mm, (conforme ilustrado pela figura 11), sendo encontrados outros compostos carbonatados na região um pouco mais interna, dentro da faixa carbonatada.

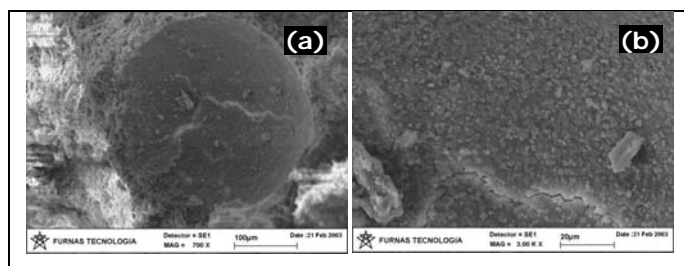


Figura 11 – Concreto com escória de alto-forno: (a) poro na região carbonatada e (b) detalhe dos cristais de calcita impregnados na parede do poro.

A figura 12 ilustra outros compostos carbonatados, como um possível silico-aluminato de cálcio hidratado carbonatado (ou seja, C-A-S-H carbonatado); cuja microanálise apresentou, nesta ordem, Ca, Si, alumínio (Al), ferro (Fe), além de traços de carbono, magnésio (Mg) e álcalis (Na e K). Também foram observados cristais de calcita com traços de outras espécies químicas em sua composição. Na Figura 13 são apresentados os espectros dos produtos carbonatados.

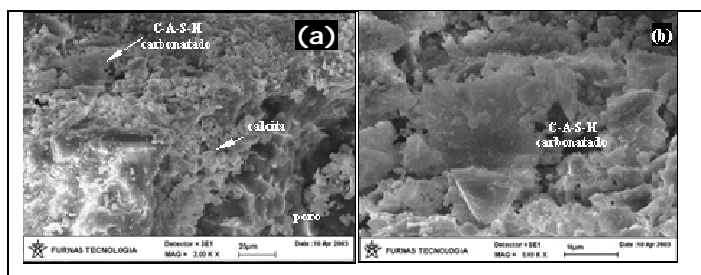


Figura 12 – Concreto com escória de alto-forno: (a) compostos encontrados na região carbonatada e (b) detalhe do composto formado por C-A-S-H carbonatado.

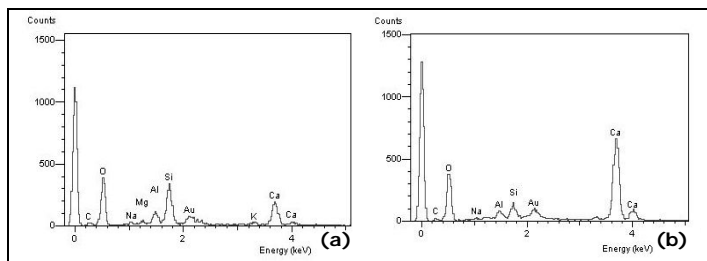


Figura 13 – Concreto com escória de alto-forno: (a) espectro do possível C-A-S-H carbonatado e (b) espectro dos cristais de calcita compostos com outros elementos.

Na região não-carbonatada deste concreto foram encontrados apenas poros vazios ou com algumas partículas desagregadas de C-S-H, não sendo verificado as estruturas fibrosas como as observadas nos concretos de referência e com cinza volante.

4.1.4 Concreto com Adição de Cinza de Casca de Arroz

Na região carbonatada do concreto com cinza de casca de arroz foram verificados compostos típicos do carbonato de cálcio e também produtos semelhantes aos encontrados no concreto com escória de alto-forno, possíveis C-A-S-H carbonatado. A Figura 14 ilustra os cristais de calcita encontrados na região carbonatada do revestimento.

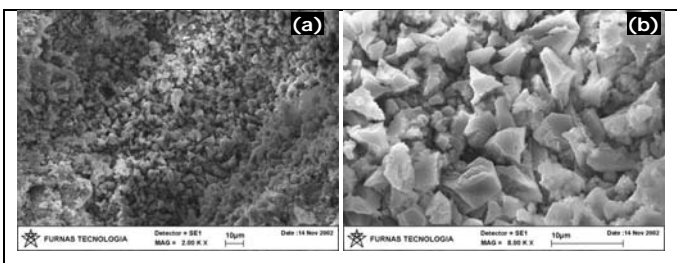


Figura 14 – Concreto com cinza de casca de arroz: (a) região carbonatada com a presença de cristais de calcita e (b) detalhe da morfologia tetraédrica desses cristais.

E a Figura 15a ilustra o outro composto carbonatado, cuja composição por microanálise resultou basicamente em Ca, Si, C e Al. De acordo com essa composição, trata-se possivelmente de um silico-aluminato de cálcio carbonatado.

Quanto à região não-carbonatada, foram observados os compostos fibrosos típicos de C-S-H, geralmente dentro de alguns poros, e muito poucos cristais de portlandita. As características dessa região são ilustradas pela Figura 15b.

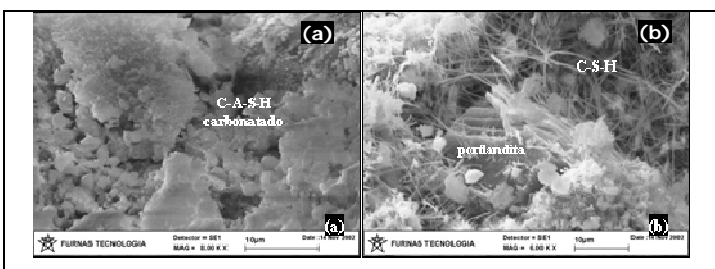


Figura 15 – Concreto com cinza de casca de arroz: (a) região carbonatada destacando-se composto formado por C-A-S-H carbonatado e (b) região não-carbonatada destacando-se o material fibroso típico de C-S-H e portlandita.

4.1.5 Concreto com Adição de Silica Ativa

Na região carbonatada do concreto com sílica ativa não foram encontrados os compostos apresentados nos concretos com escória de alto-forno e cinza de casca de arroz, os possíveis C-A-S-H e C-S-H carbonatados. Apenas em alguns poucos poros foram encontrados cristais de calcita, conforme ilustra a Figura 16.

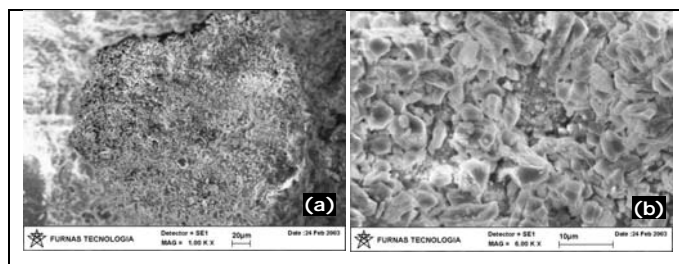


Figura 16 – Concreto com sílica ativa: (a) poro localizado na região mais externa do revestimento com compostos carbonatados e (b) detalhe dos cristais de carbonato de cálcio.

Quanto à região não-carbonatada, ela se apresentou com as mesmas características gerais da região carbonatada, ou seja, uma superfície aparentemente compacta de C-S-H, com poros vazios, segundo retrata a 17a. Na região mais interna, próxima à interface armadura-pasta, foi observada uma estrutura visualmente compacta, mas com uma maior porosidade na borda dessa interface, demonstrando um possível efeito parede originado pela barra de aço. A figura 17b ilustra esse aspecto.

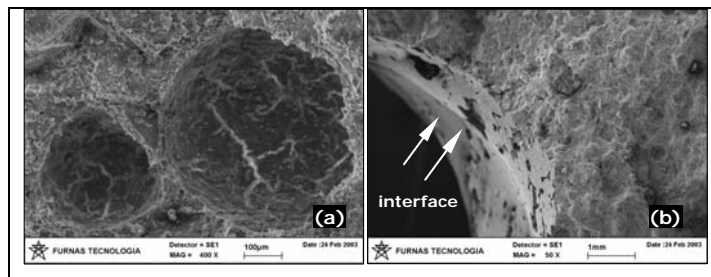


Figura 17 – Concreto com sílica ativa – região não-carbonatada: (a) poros vazios e (b) interface armadura-pasta, exibindo áreas mais porosas próxima à circunferência da interface, onde também se observam fraturas na região de descolamento da armadura.

4.1.6 Concreto com Adição de Metacaulim

Na região carbonatada do concreto com metacaulim não foram observados compostos com morfologia típica de carbonato de cálcio e os poros geralmente se encontravam vazios, com características muito semelhantes às descritas no concreto com sílica ativa.

Todavia, em alguns pontos foram encontrados produtos com morfologia e composição muito parecida com os encontrados no concreto com escória e cinza de casca de arroz, contudo não registraram carbono em suas composições, talvez por este elemento estar presente em quantidade menor (não sendo detectado na microanálise) ou por se tratarem de C-A-S-H e CAH não carbonatados. Ressalta-se que esses produtos foram encontrados apenas nas regiões carbonatadas, conforme leituras feita pelo indicador de pH.

As microanálises de tais produtos resultaram basicamente em Ca, Si e Al, para as placas irregulares (Figura 18a) e, em Ca, Si, Al e Fe, para as estruturas descritas anteriormente (Figura 18b).

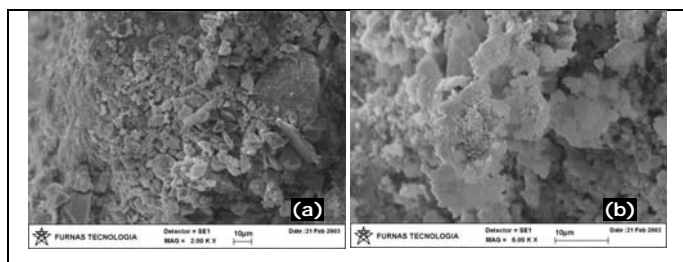


Figura 18 – Concreto com metacaulim: (a) placas irregulares verificadas na região carbonatada e (b) estruturas semelhantes às encontradas nos concretos com escória de alto-forno e cinza de casca de arroz.

Quanto à região mais interna do cobrimento (não-carbonatada), de modo geral foi verificada uma maior compactidade e homogeneidade da microestrutura, sendo observados poros vazios com algumas placas irregulares de C-S-H (ou C-A-S-H) dispersas na superfície da região.

4.2 Análise por difratometria de raios X

Os difratogramas revelaram os compostos originários dos agregados, da hidratação do cimento e reações pozolânicas e do processo de carbonatação. A seguir são traçadas algumas considerações a respeito destes produtos:

- hidróxido de cálcio (CH), denominado nos difratogramas por portlandita;
- silicato de cálcio hidratado, ou seja, C-S-H tipo I, C-S-H tipo II ou tobermorita gel, conforme HRB [12], denominado apenas por C-S-H;
- trissulfoaluminato de cálcio hidratado, ou seja, etringita;
- aluminato de cálcio hidratado, denominado de C_4AH_{13} . Segundo o HRB [12], este composto se confunde com o próprio aluminato de cálcio hidratado carbonatado, ou seja, $C_3A\bar{C}_xH_{12}$, apresentando estruturas cristalinas semelhantes, cujas distâncias interplanares principais são 7,9 Å e 8,2 Å, respectivamente;
- hidrogranada, fase estruturalmente relacionada ao mineral granada ($C_3A_2S_3O_{12}$), na qual há substituição parcial ou total do silício, podendo ainda haver substituição parcial ou total do alumínio por ferro [7, 17].
- Carbonato de cálcio, constituinte do cimento portland CII-F ou formado como resultado da reação do CO_2 com o hidróxido de cálcio e outros componentes do cimento. Denominado nos difratogramas como calcita.

Desses resultados destacam-se vários aspectos: primeiro, que o C-S-H normalmente se apresenta predominantemente amorfo, não sendo facilmente observado por difração de raios X, de modo que não foi detectado em todos os concretos; segundo, que pode ocorrer a sobreposição dos compostos originários dos agregados com o C-S-H, principalmente do composto muscovita, em alguns picos.

Quanto ao carbonato de cálcio, destacam-se alguns aspectos. A calcita presente nos concretos não-carbonatados pode ser proveniente do fíler calcário que compõe o cimento Portland utilizado (CII F) ou proveniente de uma possível carbonatação do concreto, ocorrida naturalmente até a idade de ensaio. Já a calcita observada nos concretos carbonatados foi decorrente do

processo de carbonatação do ensaio acelerado, pois se observa, pela comparação dos difratogramas dos concretos (antes e após o ataque de CO_2), o decréscimo ou até mesmo o desaparecimento dos picos de portlandita e em contrapartida o aumento significativo nos picos de calcita.

As alterações provocadas pela carbonatação, mencionadas no parágrafo anterior, são facilmente observadas nos difratogramas de raios X (como os apresentados nas Figuras 19 a 24), principalmente nos picos que caracterizam as distâncias interplanares da portlandita: 2,63 Å, 4,90 Å, e 1,93 Å (determinados no eixo das abscissas dos difratogramas pelos ângulos 2 θ : 34°, 18° e 47°, respectivamente) e os picos de calcita: 3,04 Å, 2,29 Å, 1,91 Å e 1,87 Å (determinados pelos ângulos 2 θ : entre 29° e 30°, entre 39° e 40°, 47° e 49°, respectivamente).

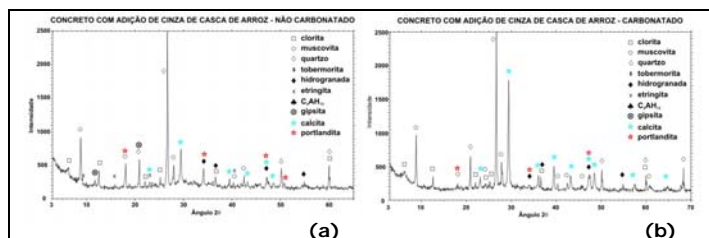


Figura 19 – Difratogramas do concreto com cinza de casca de arroz: (a) antes do processo de carbonatação e (b) após o processo de carbonatação.

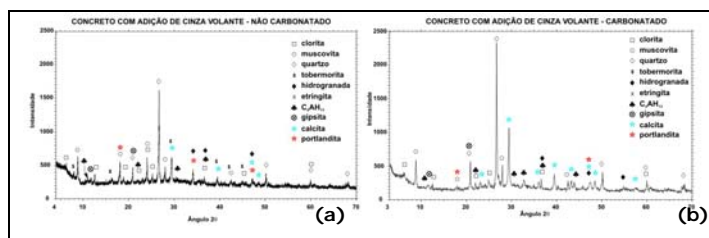


Figura 20 – Difratogramas do concreto com cinza volante: (a) antes do processo de carbonatação e (b) após o processo de carbonatação.

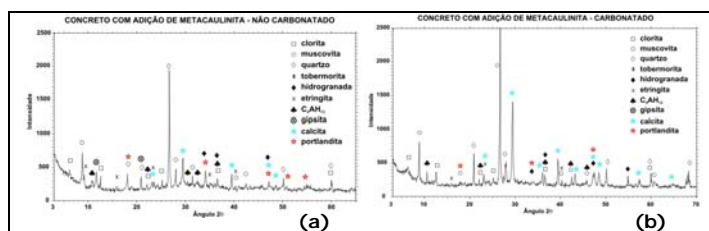


Figura 21 – Difratogramas do concreto com metacaulim: (a) antes do processo de carbonatação e (b) após o processo de carbonatação.

No caso dos concretos com teor significativo de óxido de alumínio, quais sejam, cinza volante (Figura 20), metacaulim (Figura 21) e escória de alto-forno (cujos teores estão apresentados na tabela 1), em função de sua pasta hidratada ser formada basicamente por compostos de C-S-H, C-A-S-H ou o próprio aluminato hidratado, observou-se que mesmo após a carbonatação o composto C_4AH_{13} continuou presente, o que indica a possibilidade de se tratar de aluminato de cálcio hidratado carbonatado, conforme discutido na análise microscópica e mencionado anteriormente neste item.

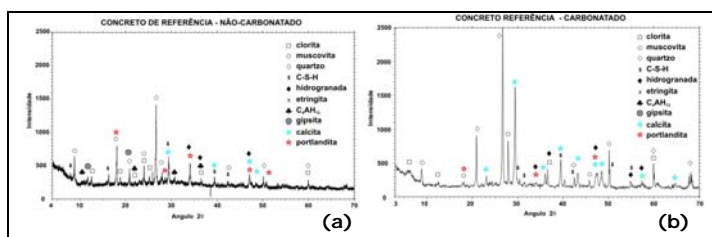


Figura 22 – Difratomogramas do concreto de referência: (a) antes do processo de carbonatação e (b) após o processo de carbonatação.

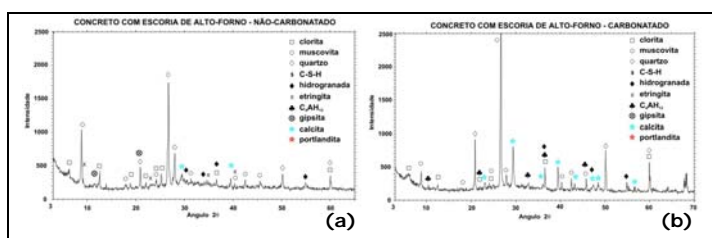


Figura 23 – Difratomogramas do concreto com escória de alto-forno: (a) antes do processo de carbonatação e (b) após o processo de carbonatação.

Particularmente ao concreto com metacaulim (Figura 21), foi verificada uma grande quantidade de calcita, material que não foi observado com clareza durante a microscopia, sugerindo que talvez as placas irregulares, exemplificadas na Figura 18a, venham a ser cristais de calcita mal formados.

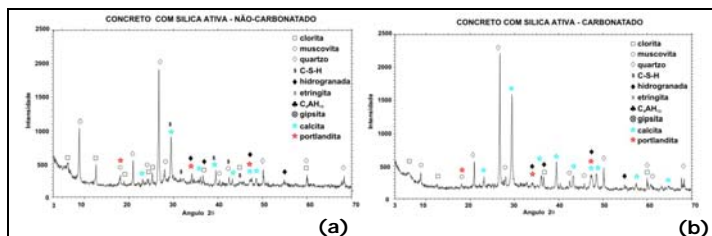


Figura 24 – Difratomogramas do concreto com sílica ativa: (a) antes do processo de carbonatação e (b) após o processo de carbonatação.

5 Conclusões

Das análises microestruturais do concreto, a realizada por microscopia eletrônica de varredura serviu para comprovar a carbonatação de outros compostos da pasta hidratada, como alguns silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (C-S-H e C-A-S-H), além do próprio hidróxido de cálcio (CH). Enquanto que a análise por difratometria de raios X confirmou o desenvolvimento do carbonato de cálcio (calcita) em detrimento, principalmente, ao hidróxido de cálcio (portlandita).

Foi verificada uma maior compacidade relativa na microestrutura dos concretos com cinza de casca de arroz e sílica ativa, similarmente ao observado por Hasparyk et al.^[18] em seus estudos sobre a microestrutura de concretos contendo adições. Também observou-se uma alta compacidade na microestrutura do concreto com metacaulim, no entanto apenas na região mais interna da camada de cobertura. Os demais concretos (referência, cinza volante e escória de alto-forno) apresentaram aspectos visuais de compacidade muito parecidos entre si.

A análise por difratometria de raios X revelou o aumento significativo do composto calcita, decorrente da carbonatação do concreto; inclusive nos concretos que, durante as observações pelo MEV, não apresentaram de forma clara este composto.

6 Agradecimentos

A FURNAS Centrais Elétricas, em especial ao Centro Tecnológico de Engenharia Civil, nas pessoas dos Engs. Rubens Bittencourt e Moacir A. Souza de Andrade, pelo suporte técnico e financeiro dispensado à realização da pesquisa. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo suporte financeiro na forma de bolsa de mestrado.

7 Referências Bibliográficas

- [1] Aldea, C.M., Young, F., Wang, K. and Shah, S.P., 2000, "Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, pp.465-472.
- [2] Moraes, R.C., Isaia, G.C. and Gastaldini, A.L.G., 2000, "Efeitos da cinza volante, cinza de casca de arroz e filler calcário sobre a resistência mecânica do concreto", In: <<http://www.sistrut.com.br/sistrut.html>. >
- [3] Sabir, B.B., Wild, S. and Bai, J., 2001, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: review", *Cement and Concrete Composites*, Vol.23, pp.441-454.
- [4] Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M., 1994, *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*, 1st Edition, São Paulo, Pini.
- [5] Castro, A., 2003, Influence of mineral additions on the concrete cover durability subject to carbonation. Master's thesis, Federal University of Goiás-Brazil, 217 pp. (download by <http://www.gedur.com>)
- [6] Papadakis, V.G., Vayenas, C.V. and Fardis, M.N., 1991, "Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation", *ACI Materials Journal*, No.88, pp.363-373.
- [7] Taylor, H. F. W., 1997, *Cement chemistry*, 2nd Edition, London, Thomas Telford.
- [8] Nishikawa, T. and Suzuki, K., 1994, "Chemical conversion of C-S-H in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.24, pp.176-182.
- [9] Kobayashi, K., Suzuki, K. and Uno, Y., 1994, "Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H", *Cement and Concrete Research*, Vol.24, pp.55-61.
- [10] Famy, C., Scrivener, K.L. and Crumbie, A.K., 2002, "What causes differences of C-S-H gel grey levels in backscattered electron images?", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, pp.1465-1471.
- [11] Matsushita, F., Aono, Y. and Shibata, S., 2004, "Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of tobermorite-based material", *Cement and Concrete Research*, in press.
- [12] Highway Research Board, 1972, *Guide to compounds of interest in cement and concrete research*, Washington, National Academy of Sciences, 53pp.
- [13] Alcocel, E.G., Garcés, P. and Chinchón, S., 2000, "General study of alkaline hydrolysis in calcium aluminate cement mortars under a broad range of experimental conditions", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, pp.1689-1699.
- [14] Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1983, "Agregado para concreto: especificação (NBR 7211)", ABNT, Rio de Janeiro.
- [15] Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991, "Cimento Portland composto: especificação (NBR 11578)", ABNT, Rio de Janeiro.

- [16] FURNAS, Equipe de Laboratório de Concreto, 1997, Concreto massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades. ed. Walton Pacelli de Andrade, São Paulo, Pini.
- [17] Oliveira, C. T. A., 2000, Água de poro de pastas de cimento de escória, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo-Brazil, 162 pp.
- [18] Hasparyk, N.P., Farias, L.A., Liduário, A.S., Muniz, F.C. and Andrade, M.A.S., 2004, "Study of the behavior of different mineral and pozzolanic admixtures in conventional and roller-compacted concretes with respect to their microstructure and durability", Proceedings of the International Rilem Conference On The Use Of Recycled Materials In Building And Structures, Barcelone, Spain, 2004. 10 pp.