

A utilização de modelos multi-físicos na simulação do processo de carbonatação em estruturas de concreto e uma breve aplicação

An overview of multi-physics modeling to simulate the carbonation process in concrete and a simple application

DOI:10.34117/bjdv8n2-234

Recebimento dos originais: 07/01/2022

Aceitação para publicação: 16/02/2022

Mateus Antônio Nogueira Oliveira

Professor Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Estruturas, Escola de Engenharia
Campus Pampulha, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil
E-mail: mateusengcivil@gmail.com

José Victor Brasil de Souza

Mestrando, Universidade Federal do Pará, ITEC
Campus Guamá, CEP: 66075-110, Belém, Pará, Brasil
E-mail: josevictorbrasil002@gmail.com

Rodrigo Rodrigues da Cunha

Doutorando e Professor, Universidade Federal do Pará, ITEC
Campus Guamá, CEP: 66075-110, Belém, Pará, Brasil
E-mail: rodrigo.totalmix@gmail.com

Fábio Augusto Silva Machado

Mestrando, Universidade Federal do Pará, ITEC, Campus Guamá, CEP: 66075-110, Belém, Pará, Brasil
E-mail: fabio.machado71@icloud.com

Carolina Bela de Carvalho Munk

Engenheira civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Estruturas, Escola de Engenharia
Campus Pampulha, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil
E-mail: carolmunk@gmail.com

RESUMO

A previsão da vida útil para uma estrutura de concreto pode ser considerada um aspecto essencial, uma vez que muitas estruturas apresentam problemas e o uso da estrutura pode ser inviável. A proteção passiva feita pela cobertura de concreto é fundamental, no entanto, ocorre um fenômeno natural no concreto em contato com a atmosfera, a carbonatação. A carbonatação leva a uma descalcificação progressiva da pasta de cimento hidratada. Esse fenômeno ocorre quando a concentração de cálcio diminui na água dos poros devido ao consumo de cálcio induzido pela reação de carbonatação. Este artigo apresenta a descrição de modelos numéricos utilizados por diferentes autores para simular o processo de carbonatação usando equações multi-físicas para concreto. São descritos

modelos com diferentes abordagens. Considerando as características de cada modelo, uma discussão integrada é feita juntamente a uma análise paramétrica simples da evolução do fenômeno. Considerando o cenário atual no Brasil, este estudo pode ser considerado relevante, uma vez que várias estruturas apresentam problemas vitais associados ao processo de carbonatação.

Palavras-chave: Concreto, Modelos multifísicos, Carbonatação, Análise numérica .

ABSTRACT

The prediction of service life for a concrete structure may be considered an essential aspect, since a large number of structures present problems and the use of structure may be unfeasible. The passive protection done by the concrete cover is fundamental, however, a natural phenomenon occurs in concrete in contact with the atmosphere, the carbonation. The carbonation leads to a progressive decalcification of the hydrated cement paste. This phenomenon occurs when the calcium concentration decreases in the pore water because of the calcium consumption induced by the carbonation reaction. This paper presents the description of numerical models used by different authors to simulate the carbonation process using multi-physics equations for concrete. Models presenting different complexities are described. Considering the characteristics of each approach, an integrated discussion is done, and a simplified parametric analysis is presented. Considering the current scenario in Brazil, the study may be considered relevant, since several structures present vital problems associated with the carbonation process.

Keywords: Concrete, Multi-physics simulation, Carbonation, Numerical modelling .

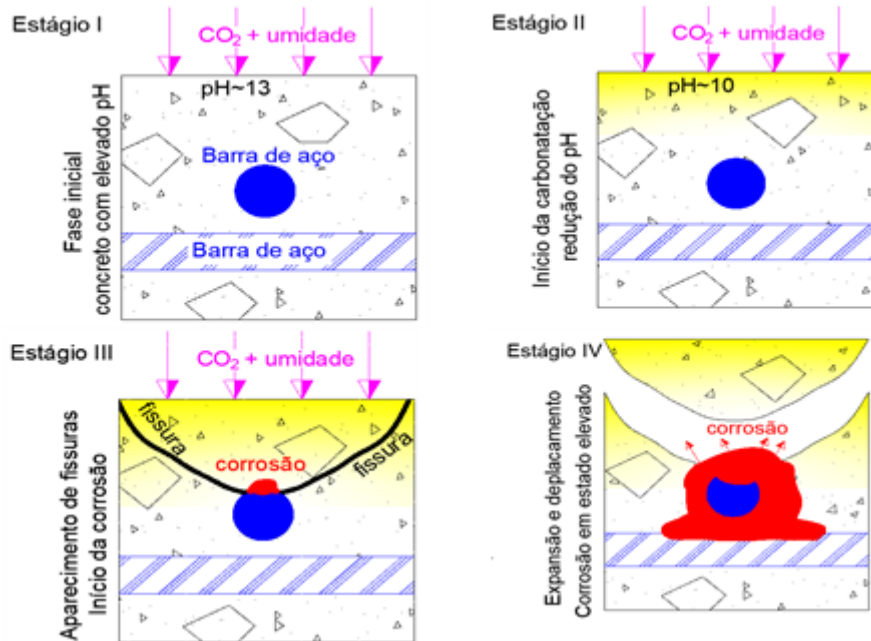
1 INTRODUÇÃO

No concreto ou nas argamassas de cimento, a carbonatação leva a progressivas descalcificações das pastas de cimento hidratadas. Tal descalcificação ocorre quando a concentração de cálcio diminui pelos poros de água, pois o consumo de cálcio é induzido pela reação de carbonatação (BARY; SELIER, 2004; OLIVEIRA, 2016).

A solução porosa constitui um ambiente muito alcalino (pH próximo de 13,5), enquanto as barras são passivas (VILLAIN; THIERY; PLATRET, 2007). Quando o dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera penetra nos poros do concreto, dissolve-se na solução intersticial e, desse modo modifica o equilíbrio químico entre a solução e os hidratos. Isto leva a precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3) de materiais com cimento Portland, sendo assim, densificando a sua microestrutura e diminuindo o pH dos interstícios da solução (VILLAIN; THIERY; PLATRET, 2007). Desta forma, o reforço da estrutura não está mais protegido. Portanto, a carbonatação conduz a degradação das estruturas de concreto armado (BARY; SELIER, 2004; BURKAN ISGOR; RAZAQPUR, 2004; CHANG; CHEN, 2006; VILLAIN; THIERY; PLATRET, 2007).

Um esquema básico com os quatro principais estágios do processo de carbonatação no concreto é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema básico da evolução da carbonatação e início da corrosão



O fenômeno da carbonatação em materiais cimentícios é um assunto muito relevante e tem sido estudado por diversos autores, tanto de forma experimental quanto numérica (ISHIDA; MAEKAWA; KISHI, 2007; ISHIDA; MAEKAWA; SOLTANI, 2004; MAEKAWA; CHAUBE; KISHI, 1999; OLIVEIRA; AZENHA; LOURENÇO, 2020; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2004; 2005). No presente artigo apresenta-se uma análise de modelos numéricos usada por diferentes autores para simular o processo da carbonatação, utilizando equações multi-físicas desenvolvidas principalmente para o concreto.

2 MODELOS DE PREVISÃO DA CARBONATAÇÃO

2.1 PREVISÃO E MODELAGEM DE CARBONATAÇÃO

Modelos tentam prever a carbonatação no concreto relacionando empírica ou matematicamente a progressão da mesma a uma das principais propriedades do concreto. Teoricamente, a difusão, ou permeabilidade, seria a propriedade de interesse do material. No entanto, muitos modelos propostos com essa ideia não conseguiram fornecer previsões de carbonatação consistentes, sólidas e realistas. Com isso, pesquisadores perceberam que existem muitas outras propriedades do concreto que estão relacionadas

com a carbonatação. Através de estudos experimentais, vários modelos foram propostos, incluindo modelos empíricos matemáticos (PARROTT, 1990; PARROTT; CEMENT; ASSOCIATION; ESTABLISHMENT, 1987; PARROTT; KILLOH, 1989), cinéticos ou físico-químicos (PAPADAKIS; FARDIS; VAYENAS, 1992), que são baseados em condicionantes de reação química e/ou modelos estatísticos.

2.2 DISCUSSÃO DE PROBLEMAS NA MODELAGEM DE CARBONATAÇÃO

Pode-se observar na tabela 1 que as duas principais propriedades do concreto que se destacam em funções matemáticas para relacionar a progressão da carbonatação são a permeabilidade/difusão e a resistência do concreto. A maioria dos modelos usam a permeabilidade/difusão como principal propriedade.

Tabela 1 – Modelos matemáticos para estimativa da profundidade de carbonatação, selecionados com base em parâmetros de desempenho funcional e material

Parâmetro	Modelo de previsão (d - profundidade de carbonatação)	Fonte
Permeabilidade	$d = \frac{ak^{0,4}t_i^n}{c^{0,5}}$, k = permeabilidade C = teor de CaO, a = 64	PARROT (1987)
Difusão de CO ₂	$d = \sqrt{\frac{2D_c(C_1 - C_2)}{a}t}$ D _c – Coeficiente de difusão efetiva de CO ₂ , C ₁ – C ₂ – Diferença de concentração de CO ₂ entre o ambiente e a frente de carbonatação, a – Teor de alcalinidade do concreto.	CEB
	$d = \left(\frac{2[CO_2] \cdot [D_{eCO_2}]}{[CH] + 3[CSH]} \cdot t \right)^{1/2}$ D _{eff} – Difusividade efetiva de CO ₂ , [CH], [CSH] são concentrações molares.	PAPADAKIS et al. (1992)
	$d = \sqrt{2C_{s,CO_2} \cdot D_{ca}}$ $D_{ca} = k_{e,ca} \cdot k_{c,ca} \cdot D_{ca,o} \cdot \left(\frac{t_o}{t + t_{ex}} \right)^{2n_{ca}}$ D _{ca} – Taxa de carbonatação experimental, k _{e,ca} – fator referente às condições climáticas, k _{c,ca} – fator referente às condições de cura do concreto, t _o - idade do concreto durante o teste de carbonatação em laboratório, n _{ca} – fator da idade	DURACRETE/fib (2000)
	$d = C_{env}C_{air}a(f_{ck} + 8)^b\sqrt{t}$ t – tempo de exposição (anos), C _{env} – Coeficiente ambiental, C _{air} – coeficiente de teor de ar, f _{ck} - resistência a compressão do concreto, a,b – constantes dependentes do tipo de ligação.	HAKKINEN (1993)
Resistência do concreto	$d = (A - B\sqrt{f_{28}}) \cdot \sqrt{t}$ A,B constantes para diferentes tipos de materiais e o efeito da idade na resistência do concreto	(KOKUBU, 1989)
	$d = 680 (f_{28} + 25)^{-2.5} - 0.6$	de FONTENAY (1987)

Mais detalhes sobre diferentes modelos matemáticos empíricos podem ser visto do trabalho de Ekolu (2015).

3 MODELOS MULTIFÍSICOS

3.1 EQUAÇÃO DE DIFUSÃO SIMPLES

Os modelos multifísicos da literatura apresentados a seguir, são baseados na modelagem do CO₂ usando a equação da difusão simples. Isgor e Razaqpur (2004) apresentaram um modelo geral de difusão implementado em MEF (Método dos Elementos Finitos) para simulações termo-carbo-higro (térmicas-carbonatação-higroscópica), desconectadas de aspectos mecânicos. Steffens et al. (2002) adotou um modelo de difusão para simular o processo de carbonatação no concreto. O modelo proposto por Steffens et. al. (2002) combina os resultados dos extensos estudos de Bunte e Rostasy (1994) sobre a difusão do CO₂ em diferentes tipos de concreto e da modelagem das reações cinéticas de carbonatação (SAETTA; VITALIANI, 2005), com um modelo acoplado de temperatura e umidade para o concreto.

O CO₂ penetra no concreto em forma gasosa por difusão através dos poros cheios de ar. A difusão através dos poros cheios de água e a convecção dentro da água que se movem nos poros, pode ser negligenciada (STEFFENS; DINKLER; AHRENS, 2002). Um modelo matemático similar de carbonatação é apresentado por Meier et al. (2007) considerando as reações cinéticas de carbonatação descritas por um modelo de potências com um multiplicador dependente de umidade (MEIER; PETER; MUNTEAN; BÖHM, 2007; MUNTEAN; MEIER; PETER; BOHM et al., 2005; OLIVEIRA; AZENHA; LOURENÇO, 2020; PETER; MUNTEAN; MEIER; BÖHM, 2008).

Peter et al. (2008) apresentam um modelo simplificado sobre as reações de hidratação desenvolvido por Mier et al. (2007), que negligencia a carbonatação nas fases C-S-H e dos componentes não hidratados C2S (silicato dicálcico – 2CaO.SiO₂) e C3S (silicato tricálcico – 3CaO.SiO₂). De acordo com os autores, as simulações matemáticas mostram que os dois últimos constituintes têm uma pequena influência no resultado final considerado no último estágio de hidratação. Este efeito ocorre mesmo se assumirmos que todos os C2S estão completamente acessíveis pelas reações de carbonatação. Desta forma, parece razoável negligenciá-los pelos modelos previstos de carbonatação (PETER; MUNTEAN; MEIER; BÖHM, 2008). Outra referência que utiliza o modelo de difusão para simular o processo de carbonatação no concreto é o trabalho de Talukdar et al. (2012).

O modelo apresentado por SAETTA (1992), SAETTA e VITALIANI (SAETTA; VITALIANI, 2004) e FERRETTI e BAŽANT (FERRETTI; BAŽANT, 2006) é detalhado a seguir. O mesmo é mais detalhado devido a sua maior relevância para o presente artigo,

dada a sua capacidade de simulação e amplitude. O mesmo também foi adotado pelo autor principal em simulações e trabalhos prévios (OLIVEIRA, 2016; OLIVEIRA; AZENHA; LOURENÇO, 2015), sendo o mesmo também utilizado para uma análise paramétrica simplificada apresentada no presente estudo.

3.2 MODELO DE FERRETTI E BAŽANT (2006)

Este modelo é um modelo multifísico acoplado (existem dependências entre os campos) envolvendo quatro principais campos: umidade, temperatura, fluxo de poluentes (CO₂) e reações. O modelo numérico de deterioração foi desenvolvido, considerando a caracterização do concreto e as condições do meio ambiente. O modelo é baseado em estudos de Saetta (1992), e melhorado com novas características, considerando a combinação de umidade, calor e poluente (CO₂) que fluem através do concreto, incluindo reações químicas entre os componentes cimentícios e agentes agressivos.

As equações usadas para modelar esse fenômeno são apresentadas a seguir. Para a umidade, Ferretti e Bažant (2006) reescreveram as equações de Saetta e Vitaliani (2004), desconsiderando o campo de temperatura e acoplando o fenômeno de Saetta e Vitaliani (2004).

O campo da umidade (FERRETTI; BAŽANT, 2006; OLIVEIRA; GUIMARÃES; MENEGHINI; CARVALHO, 2022; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2005), é regido por:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla(C_w \nabla h) + \alpha_2 \frac{\partial R}{\partial t} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: h é a umidade (%), α_2 é o parâmetro relacionado à geração de água durante o processo de carbonatação (mais detalhes serão apresentados a seguir), C_w é a difusão da água (mm²/dia) e R é o grau da reação química (%).

O coeficiente α_2 está relacionado ao teor máximo de carbonato de cálcio. O termo de difusão de dióxido de carbono é regido por (FERRETTI; BAŽANT, 2006; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2005):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D_c \nabla c) - \alpha_3 \frac{\partial R}{\partial t} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: α_3 é o parâmetro relacionado ao consumo de gás durante o processo de carbonatação, D_c representa a difusão do gás agressivo (CO_2 , por exemplo) e c é a concentração de gás (%).

A Equação 3 é baseada na segunda Lei de Fick (FERRETTI; BAŽANT, 2006; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2005). Informações detalhadas sobre os princípios das Leis de Fick podem ser encontradas em Shackelford (2009). O parâmetro α_3 também depende da reação química de carbonatação, e baseada nas considerações químicas dessa reação.

Assumindo que $P_{max} = 9,61 \text{ g/m}^3$, $g_{max} = 3,60 \text{ g/m}^3$ e $\beta v = 0,001$ (isto é, a porcentagem de ar dentro do concreto/argamassa é 0,1% ou 1000 cm^3 de ar / m^3 de material), e concentração ambiental de CO_2 (c_{env}) = 0,035%, então $\alpha_3 = 0,40$ (OLIVEIRA, 2016).

O cálculo de α_3 é difícil porque depende da porosidade e umidade interna, que variam com o tempo, e dos parâmetros c_{max} e P_{max} , cujos valores devem ser estimados baseados no tipo de material. O campo das reações é expresso por (FERRETTI; BAŽANT, 2006; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2005).

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \alpha_4 \times F_1^R(h) \times F_2^R(c) \times F_3^R(R) \times F_4^R(T) \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: T é a temperatura (K).

A Equação 4 originalmente foi proposta por Saetta (1992) e a carbonatação (grau da reação) é definida por:

$$R = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaCO}_3]_{max}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que: $[\text{CaCO}_3]_{max}$ é a concentração máxima em massa de carbonato de cálcio (kg/m^3), e $[\text{CaCO}_3]$ é a concentração atual da massa de CaCO_3 (kg/m^3).

Em que: $[\text{CaCO}_3]_{max}$ é a concentração máxima em massa de carbonato de cálcio (kg/m^3), e $[\text{CaCO}_3]$ é a concentração atual da massa de CaCO_3 (kg/m^3).

As funções F_1 a F_4 , são definidas a seguir (FERRETTI; BAŽANT, 2006; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI,

1995; SAETTA; VITALIANI, 2005). A função F_1 descreve a influência da presença de água, correlacionando a umidade e as reações, dada por:

$$F_1^R(h) = \begin{cases} h = 1 \rightarrow 0 \\ 0.5 \leq h < 1 \rightarrow 2.5 \times (h - 0.5) \\ h < 0.5 \rightarrow 0 \end{cases} \quad \text{(Equação 5)}$$

Essa função foi inicialmente adotada por Saetta (1992) e foi baseada em dados experimentais apresentados por Houst e Wittman (1986). Tem sido utilizada por diferentes autores (FERRETTI; BAŽANT, 2006; PETER; MUNTEAN; MEIER; BÖHM, 2008; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2004).

A função F_2 descreve a influência de agentes agressivos e pode ser escrita por:

$$F_2^R(c) = \frac{c}{c_{max}} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que: c é a concentração de dióxido de carbono (% ou ppm), e c_{max} é a concentração máxima de CO_2 (% ou ppm).

A função F_3 descreve o grau da reação química e pode ser escrita (SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; VITALIANI, 2005):

$$F_3^R(R) = 1 - R \quad \text{(Equação 7)}$$

Os valores de α_1 , α_2 , α_3 , e α_4 variam de acordo com as características do concreto ou argamassa e reagentes (SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; VITALIANI, 2005).

As difusividades efetivas podem ser calculadas por (SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; VITALIANI, 2005):

$$C_w = C_{w,rif} \times f_1^*(h) \times f_2(T) \times f_3(t_e) \times f_4(R) \quad \text{(Equação 5)}$$

$$D_c = D_{c,rif} \times f_1(h) \times f_2(T) \times f_3(t_e) \times f_4(R) \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que: $C_{w,rif}$ e $D_{c,rif}$ são difusividades em condições padrões para água e CO_2 respectivamente (mm^2/dia).

A função $f_1^*(h)$ é definida por (SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; VITALIANI, 2005):

$$f_1^*(h) = \alpha + \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c}\right)^n} \quad \text{(Equação 7)}$$

Em que: α , h_c e n são valores definidos ($\alpha = 0,05$, $h_c = 0,75$ e $n = 6$) (SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; SAETTA; VITALIANI, 2005).

Para fenômenos de difusão de gás (por exemplo CO₂), são dadas as seguintes expressões:

$$f_1(h) = (1 - h)^{2.5} \quad \text{(Equação 8)}$$

$$f_2(T) = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad \text{(Equação 9)}$$

Em que: T_0 é a temperatura de referência (296K), E_a é a energia de ativação (kJ/mol), R é constante universal de gás (J/mol.K) e T é a temperatura.

A função $f_3(t_e)$ está relacionada ao conceito de idade equivalente e é dada por:

$$f_3(t_e) = \chi + (1 - \chi) \left(\frac{28}{t_e}\right)^{0.5} \quad \text{(Equação 10)}$$

Em que: t_e é a idade equivalente (dias).

A idade equivalente pode ser calculada por (AZENHA, 2009; FERRETTI; BAŽANT, 2006):

$$t_e = \int_0^t [1 + (5 - 5h)^4]^{-1} dt \quad \text{(Equação 11)}$$

Para esta última equação, um valor diferente deve ser usado para o parâmetro de X , dado por:

$$\chi = \frac{D_\infty}{D_{28}} \quad \text{(Equação 12)}$$

Em que: D_∞ é o coeficiente de difusão de agente agressivo no tempo = infinito (mm²/dia) e D_{28} é o coeficiente de difusão de agente agressivo aos 28 dias (mm²/dia), dado por $X = 0,8$.

O parâmetro X representa a razão da difusividade no tempo infinito (D_∞) para a difusividade aos 28 dias (D_{28}). Dependendo do processo de difusão particular, a reação química produz um precipitado, como o carbonato de cálcio no processo de carbonatação.

O processo de difusão é retardado com a diminuição da porosidade e a função $f_4(R)$ pode ser dada por (OLIVEIRA, 2016):

$$f_4(R) = 1 - \zeta R \quad (\text{Equação 13})$$

Em que: o parâmetro ζ varia entre 0 e 1, e mede a desaceleração do fenômeno da difusão devido à redução da porosidade (SAETTA, 1992; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2005). Ferretti e Bažant (2006) adotaram $\zeta = 0,3$, significando uma redução de 30% para o valor da difusividade ocorrendo para reação total.

A função $F_4^R(T)$ descreve a influência da temperatura na evolução da reação química e é definida por (SAETTA, 1992; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; SAETTA; VITALIANI, 2005):

$$F_4^R(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que: A é o número do impacto (número de colisões de partículas reativas por segundo) e E_a é a energia de ativação (kJ/mol).

3.3 MODELO DE TRANSPORTE DE ÍONS EM MEIO POROSO – MODELO DE POISSON-NERNST-PLANCK

Esta seção apresenta algumas informações básicas sobre o modelo Poisson-Nernst-Planck para representar o transporte iônico no processo de carbonatação. Sabe-se que o transporte de diferentes íons num eletrólito ideal pode ser descrito pelas equações de balanço de massa (Nernst-Planck), de fluxo iônico (KONTTURI; MURTO MÄKI; MANZANARES, 2008), de conservação de corrente e de eletro neutralidade. Num meio unidimensional, o transporte pode ser escrito como segue (BARD; FAULKNER, 1980; KUBO, 2007):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla J_i \quad (\text{Equação 15})$$

Em que: C_i é a concentração da espécie i (mol/m³); e J_i é o fluxo da espécie i (mol/m²/s) (BARD; FAULKNER, 1980; KUBO, 2007).

Neste modelo a convecção é considerada desprezível, o fluxo total pode ser expresso por (BARD; FAULKNER, 1980; KUBO, 2007):

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i D_i \left(\frac{F}{RT} \nabla \phi_v \right) c_i \quad (\text{Equação 16})$$

Em que: z_i é o número de carga da espécie iônica I ; F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases (8,3143 J/mol.K); ϕ_v é o potencial (V); e i é a densidade de corrente elétrica aplicada à solução do poro (A/m²) (BARD; FAULKNER, 1980; KUBO, 2007).

3.4 MODELO DE EQUÍLIBRIO DE FASE

Um exemplo da aplicabilidade do modelo de equilíbrio de fase é o software PHREEQC (PARKHURST, 1995). Para este modelo, as composições das fases gasosas, líquidas e sólidas são determinadas ao resolver simultaneamente a lei de conservação de massa das espécies principais, a lei do balanço de carga e as equações de ação de massa, descrevendo o comportamento constitutivo de espécies aquosas, gasosas e hidratos. As equações de ação de massa podem ser escritas como (HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L.-O., 2011; HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L., 2011; YEH; TRIPATHI, 1991):

$$K_p = \prod_i^n (\gamma_i C_i)^{n_{i,p}} \quad (\text{Equação 17})$$

Em que: K_p é a constante de equilíbrio termodinâmico do hidrato p ; γ_i é o coeficiente de atividade da espécie iônica i (este relaciona a concentração de um íon a sua atividade em uma dada solução) (g/mol); $n_{i,p}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie aquosa i no hidrato p , e C é a concentração da espécie (mol/g).

A constante da Lei de Henry define a pressão parcial do componente gasoso. Em geral, a pressão parcial de um componente gasoso é descrita como (HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L.-O., 2011; HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L., 2011; YEH; TRIPATHI, 1991):

$$P_g = K_H^{-1} \prod_i^n (\gamma_i C_i)^{n_{i,g}} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que: P_g é a pressão parcial do componente gasoso g (atm) calculado usando atividades na fase aquosa; K_H é a constante da lei de Henry para o componente gasoso (este depende do soluto, do solvente e da temperatura) (L.atm/mol); γ_i é o coeficiente de atividade do íon i (g/mol), e $n_{i,g}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie aquosa i na

equação de dissolução (HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L.-O., 2011; HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L., 2011; YEH; TRIPATHI, 1991).

3.5 MODELO ACOPLADO DE TRANSPORTE DE MASSA

Um modelo físico de carbonatação baseado no acoplamento termo-higro é apresentado por Ishida e Li (2008) e Ishida e Maekawa (2001). O modelo acoplado com transporte e equilíbrio de umidade fornece previsões razoáveis para o progresso de carbonatação sob altas e baixas concentrações de CO₂. Parâmetros dependentes da temperatura também foram adotados no sistema (ISHIDA; LI, 2008). A lei de conservação de massa para o dióxido de carbono, que é a equação governante a ser resolvida por análise numérica do fenômeno de carbonatação, pode ser escrita como (ISHIDA; LI, 2008; ISHIDA; MAEKAWA, 2001; ISHIDA; MAEKAWA; KISHI, 2007; ISHIDA; MAEKAWA; SOLTANI, 2004):

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \varphi [(1 - S) \times \rho_g + S \rho_d] \} + \text{div } J_{CO_2} - Q_{CO_2} = 0 \quad (\text{Equação 19})$$

Em que: φ é a porosidade; S é o grau de saturação dos poros, que é estimado pelo transporte de umidade acoplado e pelo modelo de equilíbrio; ρ_g é a concentração de dióxido de carbono gasoso (kg/m³); ρ_d é a concentração de dióxido de carbono dissolvido na água dos poros (kg/m³); J_{CO_2} é o fluxo total de dióxido de carbono dissolvido e gasoso (kg/m².s), que corresponde a quantidade de dióxido de carbono consumido pela reação de carbonatação no modelo de desenvolvimento da estrutura do microporo (ISHIDA; LI, 2008; MAEKAWA; CHAUBE; KISHI, 1999; NAKARAI; ISHIDA; K., 2006).

3.6 OUTROS MODELOS MULTIFÍSICOS DE CARBONATAÇÃO

Outros modelos foram usados para descrever a carbonatação do concreto. O modelo proposto por Barye e Sellier (2004) é baseado nas equações de balanço de massa macroscópico para a água, para o dióxido de carbono contido na fase gasosa e para o cálcio contido na solução porosa, que devem definir completamente o problema da carbonatação atmosférica no concreto. Estas equações governam os processos de difusão e permeação das três variáveis: grau de saturação, pressão parcial do dióxido de carbono e concentração de cálcio na solução do poro (BARY; SELLIER, 2004).

O acoplamento da difusão de cloreto e da carbonatação também foi estudado. Um modelo considerando o campo térmico, umidade relativa dos poros, cloreto e campo de carbonatação foi implementado utilizando o Método das Diferenças Finitas (MDF), em uma análise não-linear bidimensional bidimensional (PUATATSANANON; SAOUMA, 2005). Acoplamento entre carbonatação e difusão de cloreto é explorada no contexto dos modelos de concreto homogêneo e heterogêneo bidimensional (PUATATSANANON; SAOUMA, 2005). Uma discussão mais ampla sobre o tema pode ser vista em Oliveira (2016).

Em continuidade com a revisão da literatura, pode-se observar que recentemente as redes neurais vêm sendo utilizadas em pesquisas para se prever a carbonatação em diferentes tipos de concreto (FELIX; CARRAZEDO; POSSAN, 2021; LONDHE; KULKARNI; DIXIT; SILVA et al., 2021).

Considerando-se as informações já apresentadas e a amplitude do tema, informações adicionais sobre modelos e o processo de carbonatação podem ser vistos na literatura (AL-KHAIAT; FATTUHI, 2002; ASHRAF, 2016; FATTUHI, 1988; GEORGET; PRÉVOST; HUET, 2018; GEORGET; SOJA; SCRIVENER, 2020; HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L., 2011; HOUST, 1996; OLIVEIRA, 2016; OMIKRINE METALSSI; AÏT-MOKHTAR; TURCRY, 2020; SHAH; BISHNOI, 2021; VON GREVE-DIERFELD; LOTHENBACH; VOLLPRACHT; WU et al., 2020).

3.7 APLICAÇÕES DOS MODELOS A RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE PARAMÉTRICA

Diferentes modelos apresentados nesse trabalho já foram utilizados para a simulação da carbonatação em termos comparativos, tanto em situações controladas quanto em situações práticas (ISHIDA; LI, 2008; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; STEFFENS; DINKLER; AHRENS, 2002) e bons resultados em termos de previsão foram obtidos, por questão de brevidade mais detalhes são aqui omitidos.

Considerando a aplicabilidade e a relativa simplicidade do modelo, nessa seção apresenta-se uma análise paramétrica utilizando-se o modelo de Ferretti e Bažant (2006), por meio de um algoritmo implementado pelo Método das Diferenças Finitas (OLIVEIRA, 2016; OLIVEIRA; AZENHA; LOURENÇO, 2015).

Apresenta-se os resultados para peça que representa uma parede com 2 m de comprimento total, sendo que pela simetria os resultados são mostrados apenas para 1 m.

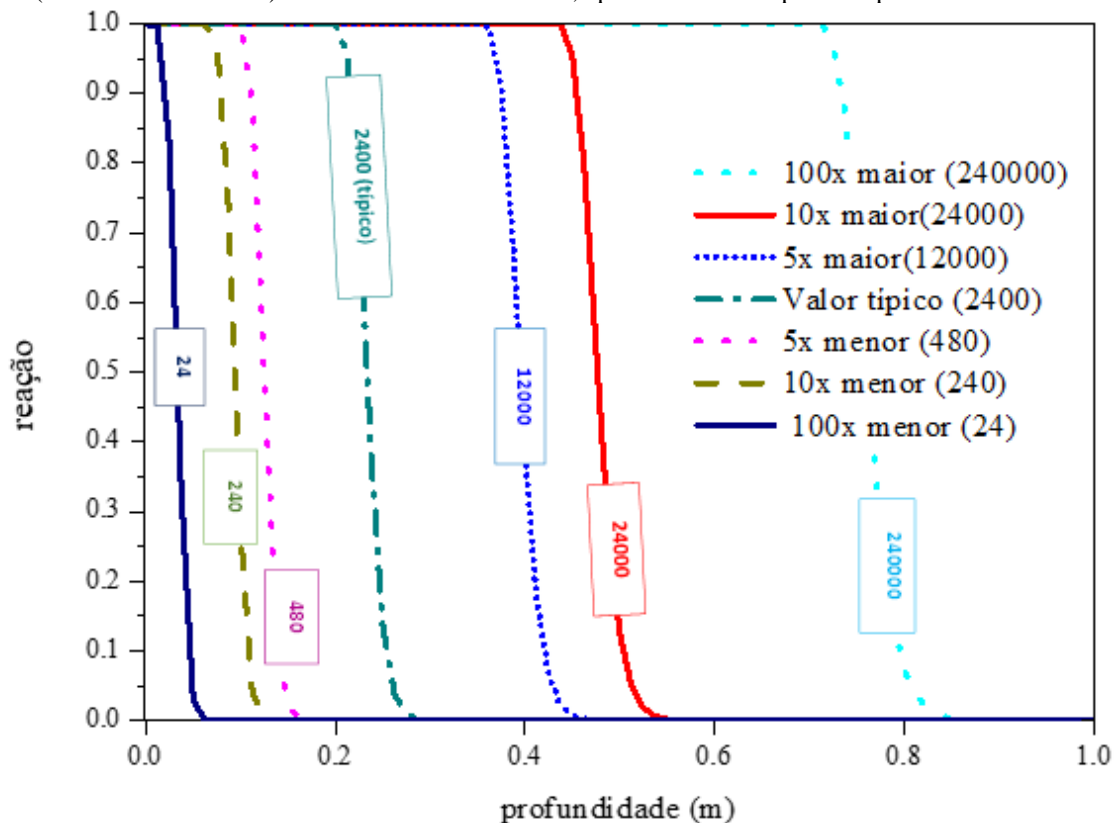
Os parâmetros adotados na simulação estão apresentados na Tabela 2. Para mais detalhes ver a literatura (OLIVEIRA, 2016). Nessa simulação diferentes idades foram analisadas, mas por simplicidade apresenta-se aqui, os resultados apenas para 50 anos, sendo que a mesma tendência foi observada para outras idades.

Pode ser observado na Figura 2 que o perfil de carbonatação é significativamente afetado pela difusividade inicial do CO₂. Há uma correlação direta entre os campos. Após 50 anos, a parede apresentou perfis de reação distintos, de acordo com o parâmetro utilizado. Por exemplo, a frente de carbonatação estava localizada nos primeiros 5 cm da parede, se a difusividade $D_{c,rif} = 24 \text{ mm}^2/\text{dia}$ (o menor valor); enquanto a parede apresentava cerca de 80 cm ($R = 1$), para $D_{c,rif} = 240000 \text{ mm}^2/\text{dia}$. Estes casos com valores extremos ilustrados, pode-se perceber o quão importante é a seleção dos parâmetros para o modelo numérico. Uma extensiva campanha de simulação numérica apresentando diferentes análises paramétricas pode ser visualizada o trabalho de doutorado do autor principal do presente artigo (OLIVEIRA, 2016).

Tabela 2 – Parâmetros adotados baseados nos valores de Oliveira (2016)

Parâmetro	Valor	Descrição
$C_{w, rif}$	10 mm ² /dia	Campo de umidade – Difusividade inicial
h_c	0,75	Constante – Coeficiente de difusividade
n	6	Constante – Coeficiente de difusividade
a_0	0,05	Constante – Coeficiente de difusividade
a_3	0,4	Constante de acoplamento: reação /CO ₂
a_2	0,0017	Constante de acoplamento: reação/umidade
$D_{c,rif}$	VARIÁVEL	Difusividade inicial CO ₂
$Q_{h/R}$	2700 K	Constante universal dos gases
$\alpha_1 f_4^*(T)$	0,019 dia ⁻¹	Constante no campo de reação
χ	0,8	Parâmetro do campo de umidade
T_0	296 K	Temperatura de referência
ζ	0,3	Redução da difusividade pela carbonatação

Figura 2 – Análise paramétrica, resultados para campo de reação – Variando-se a difusividade inicial de CO₂ (valores em mm² / dia) - 50 anos - Dada a simetria, apenas metade do perfil é apresentado



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inúmeras estruturas de concreto ao redor do mundo apresentam problemas de durabilidade, e a carbonatação é a maior causa. No contexto brasileiro a situação é similar, sendo observadas estruturas em elevado estado de degradação. A carbonatação do concreto é um fenômeno complexo que depende de diversos fatores como a umidade, a concentração de CO₂, o tipo de cimento, a resistência do concreto, etc.

Como apresentado, diversos modelos matemáticos são apresentados na literatura para se simular o fenômeno, entretanto, muitas vezes, os parâmetros usados nos modelos são desconhecidos e de difícil medição experimental. Por exemplo, o modelo de Poisson-Nernst-Planck requer a aferição da atividade iônica de cada íon envolvido. O modelo de equilíbrio de fase, assume várias considerações implícitas, o que dificulta seu uso prático. Outro exemplo é o modelo apresentado por Ishida e Li (2008), que requer a medida da concentração do dióxido de carbono dissolvido na água dos poros.

Utilizando-se uma análise paramétrica, tendo por base um modelo matemático apresentado (OLIVEIRA, 2016), foi possível verificar a significativa influência da difusividade do CO₂ no valor final da profundidade carbonatada. Há nitidamente uma

dependência forte dos resultados finais que são obtidos a depender dos parâmetros adotados.

Pesquisas experimentais são observadas na literatura, porém pode-se observar relativamente poucos estudos que abordem o tema sob a visão numérica multi-física no mundo e principalmente no cenário brasileiro. Nesse sentido o presente trabalho visa introduzir o tema no cenário nacional.

Esse trabalho é parte de um projeto amplo que se inicia na Universidade Federal de Minas Gerais, que visa aplicar a simulação multi-física a estruturas de concreto e estruturas históricas.

REFERÊNCIAS

- AL-KHAIAT, H.; FATTUHI, N. Carbonation of concrete exposed to hot and arid climate. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 14, n. 2, p. 97-107, 2002.
- ASHRAF, W. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. **Construction and Building Materials**, 120, p. 558-570, 2016/09/01/ 2016.
- AZENHA, M. **Numerical simulation of the structural behaviour of concrete since its early ages**. 2009. PhD Thesis - School of Engineering, University of Porto, University of Tokyo.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York, USA: Wiley, 1980.
- BARY, B.; SELIER, A. Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. **Cement and Concrete Research**, 34, n. 10, p. 1859-1872, 2004.
- BUNTE, D.; ROSTASY, F. Ingenieurmodell zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit gegen karbonatisierungsinduzierte Korrosion der Bewehrung (in Germany). *In: 12 Internationale Baustofftagung (ibaasil), 1994, Weimar, Germany. 12. Internationale Baustofftagung. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, p. 169–172.*
- BURKAN ISGOR, O.; RAZAQPUR, A. G. Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures. **Cement and Concrete Composites**, 26, n. 1, p. 57-73, 2004.
- CHANG, C.-F.; CHEN, J.-W. The experimental investigation of concrete carbonation depth. **Cement and Concrete Research**, 36, n. 9, p. 1760-1767, 2006.
- EDVARDBSEN, C.; ENGELUND, S.; MOHR, L.; DURACRETE *et al.* **General Guidelines for Durability Design and Redesign: DuraCrete - Probabilistic Performance Based Durability Design of Concrete Structures (contract BRPR-CT95-0132, Project BE95-1347)**. CUR, 2000. 9789037603842.
- EKOLU, O. S. Towards Practical Carbonation Prediction and Modelling for Service Life Design of Reinforced Concrete Structures *In: 2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies*, 2015.
- FATTUHI, N. I. Concrete carbonation as influenced by curing regime. **Cement and Concrete Research**, 18, n. 3, p. 426-430, 1988.
- FELIX, E. F.; CARRAZEDO, R.; POSSAN, E. Carbonation model for fly ash concrete based on artificial neural network: Development and parametric analysis. **Construction and Building Materials**, 266, p. 121050, 2021/01/10/ 2021.
- FERRETTI, D.; BAŽANT, Z. P. Stability of ancient masonry towers: Moisture diffusion, carbonation and size effect. **Cement and Concrete Research**, 36, n. 7, p. 1379-1388, 2006.
- GEORGET, F.; PRÉVOST, J. H.; HUET, B. Impact of the microstructure model on coupled simulation of drying and accelerated carbonation. **Cement and Concrete Research**, 104, p. 1-12, 2018/02/01/ 2018.

GEORGET, F.; SOJA, W.; SCRIVENER, K. L. Characteristic lengths of the carbonation front in naturally carbonated cement pastes: Implications for reactive transport models. **Cement and Concrete Research**, 134, p. 106080, 2020/08/01/ 2020.

HÄKKINEN, T. The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete Part 1 Microstructural studies and basic mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, 23, n. 2, p. 407-421, 1993/03/01/ 1993.

HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L.-O. Development of a multi-species mass transport model for concrete with account to thermodynamic phase equilibriums. **Materials and Structures**, 44, n. 9, p. 1577-1592, 2011/11/01 2011.

HOSOKAWA, Y.; YAMADA, K.; JOHANNESSON, B.; NILSSON, L. A Coupled System of Thermodynamic Phase Equilibrium and Multi Species Mass Transfer Models Reproducing the Combined Deterioration of Chloride Attack and Carbonation. *In*: 13th International Congress on the Chemistry of Cement, 2011, Madrid. p. 11.

HOUST, Y. F. The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. **International Journal for Restoration of Buildings Monuments**, 2, n. 1, p. 49–66, 1996.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H., 1986, Esslingen, Germany. **The diffusion of carbon dioxide and oxygen in aerated concrete**. 629-634.

ISHIDA, T.; LI, C. Coupling of Mass Transport and Equilibrium in Micro-pore Structure of Concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology - J-Stage**, 6, n. 2, p. 303–316, 2008.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K. Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory. **Concrete Library of JSCE**, 37,, p. 151-166, 2001.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K.; KISHI, T. Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history. **Cement and Concrete Research**, 37, n. 4, p. 565-578, 2007.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K.; SOLTANI, M. Theoretically identified strong coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology - J-Stage**, 2, n. 2, p. 213-222, 2004.

KONTTURI, K.; MURTOMÄKI, L.; MANZANARES, J. A. **Ionic transport processes: In electrochemistry and membrane science**. Oxford: 2008. (Oxford University Press).

KUBO, J. **Methods of remedial treatment for carbonation-induced corrosion of reinforced concrete**. 2007. 333 f. PhD Thesis -, University Of Leeds, School of Civil Engineering, Leeds.

LONDHE, S. N.; KULKARNI, P. S.; DIXIT, P. R.; SILVA, A. *et al.* Predicting carbonation coefficient using Artificial neural networks and genetic programming. **Journal of Building Engineering**, 39, p. 102258, 2021/07/01/ 2021.

MAEKAWA, K.; CHAUBE, R.; KISHI, T. Modelling of Concrete Performance. *In*: E&FN SPON, 1999.

MEIER, S. A.; PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; BÖHM, M. Dynamics of the internal reaction layer arising during carbonation of concrete. **Chemical Engineering Science**, 62, n. 4, p. 1125-1137, 2007.

MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; PETER, M. A.; BOHM, M. *et al.* **A note on limitations of the use of accelerated concrete-carbonation tests for service-life predictions.** Centre for Industrial Mathematics, FB 3, University of Bremen. Bremen, Germany, p. 25. 2005.

NAKARAI, K.; ISHIDA, T.; K., M. Modeling of calcium leaching from cement hydrates coupled with micro-pore formation. **The Journal of the Advanced Concrete Technology**, 4, n. 3, p. 395–407, 2006.

OLIVEIRA, M.; GUIMARÃES, E.; MENEGHINI, A.; CARVALHO, H. Simulation of humidity fields in aerial lime mortar. **Journal of Cultural Heritage**, 53, p. 35-46, 2022/01/01/ 2022.

OLIVEIRA, M. A. **A Multi-Physics Approach Applied to Masonry Structures with Non-Hydraulic Lime Mortars.** 2016. 345 f. (PhD Thesis) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

OLIVEIRA, M. A.; AZENHA, M.; LOURENÇO, P. B. Simulation of Humidity Fields in Concrete: Experimental Validation and Parameter Estimation **Journal of Advanced Concrete Technology - J-Stage**, 13, n. 4, p. 214-229, 2015.

OLIVEIRA, M. A. N.; AZENHA, M.; LOURENÇO, P. B. Modelagem multi-física baseada em equações acopladas para a simulação da carbonatação. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais** 16, n. 5, 2020.

OMIKRINE METALSSI, O.; AÏT-MOKHTAR, A.; TURCRY, P. A proposed modelling of coupling carbonation-porosity-moisture transfer in concrete based on mass balance equilibrium. **Construction and Building Materials**, 230, p. 116997, 2020/01/10/ 2020.

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**, 25, n. 5, p. 293-304, 1992/06/01 1992.

PARKHURST, D. **User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculations.** . US Geological Survey, Water Resources Investigations Report, p. 143 p. 1995.

PARROTT, L. J. Assessing carbonation in concrete structures. *In: Durability of building materials and components*, 1990, London, UK. E. & F.N. Spon, p. 575-586.

PARROTT, L. J.; CEMENT; ASSOCIATION, C.; ESTABLISHMENT, B. R. **A Review of Carbonation in Reinforced Concrete.** Cement and Concrete Association, 1987. 9780721013657.

PARROTT, L. J.; KILLOH, D. C. Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete. **Cement and Concrete Research**, 19, n. 4, p. 649-656, 1989.

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BÖHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. **Cement and Concrete Research**, 38, n. 12, p. 1385-1393, 2008.

PUATATSANANON, W.; SAOUMA, V. Nonlinear Coupling of Carbonation and Chloride Diffusion in Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 17, n. 3, p. 264-275, 2005/06/01 2005.

SAETTA, A. V. **Durabilità delle strutture di calcestruzzo armato e analisi dei fenomeni di diffusione dei materiali multifase (in Italian)**. 1992. PhD Thesis -, University of Padova, Padova.

SAETTA, A. V.; SCHREFLER, B. A.; VITALIANI, R. V. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. **Cement and Concrete Research**, 23, n. 4, p. 761–772, 1993.

SAETTA, A. V.; SCHREFLER, B. A.; VITALIANI, R. V. 2 – D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials. **Cement and Concrete Research**, 25, n. 8, p. 1703-1712, 1995.

SAETTA, A. V.; VITALIANI, R. V. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: Part I: Theoretical formulation. **Cement and Concrete Research**, 34, n. 4, p. 571-579, 2004.

SAETTA, A. V.; VITALIANI, R. V. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: Part II. Practical applications. **Cement and Concrete Research**, 35, n. 5, p. 958-967, 2005.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. Pearson Prentice Hall, 2009. 9780136012603.

SHAH, V.; BISHNOI, S. Understanding the Process of Carbonation in Concrete using Numerical Modeling. **Journal of Advanced Concrete Technology**, 19, n. 11, p. 1148-1161, 2021.

STEFFENS, A.; DINKLER, D.; AHRENS, H. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. **Cement and Concrete Research**, 32, n. 6, p. 935-941, 2002.

TALUKDAR, S.; BANTHIA, N.; GRACE, J. R. Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change – Part 1: Experimental results and model development. **Cement and Concrete Composites**, 34, n. 8, p. 924-930, 2012.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**, 37, n. 8, p. 1182-1192, 2007.

VON GREVE-DIERFELD, S.; LOTHENBACH, B.; VOLLPRACHT, A.; WU, B. *et al.* Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC. **Materials and Structures**, 53, n. 6, p. 136, 2020/10/22 2020.

YEH, G.; TRIPATHI, V. S. A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components: Model Development and Demonstration. **Water Resources Research**, 27, n. 12, p. 3075–3094, 1991.