

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

**MATRIZ CIMENTÍCIA PRODUZIDA COM RESÍDUO AGROINDUSTRIAL:
REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO, ATAQUE POR SULFATOS E PASSIVAÇÃO DO
AÇO**

Mariana de Almeida Motta Rezende

São Carlos - SP

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

**MATRIZ CIMENTÍCIA PRODUZIDA COM RESÍDUO AGROINDUSTRIAL:
REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO, ATAQUE POR SULFATOS E PASSIVAÇÃO DO
AÇO**

Mariana de Almeida Motta Rezende

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade Federal de São Carlos como um dos requisitos para obtenção do título de mestre em Estruturas e Construção Civil.

Orientador: prof. Dr. Almir Sales

São Carlos - SP

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Mariana de Almeida Motta Rezende, realizada em 27/02/2019:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Almir Sales', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Almir Sales
UFSCar

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Fernanda Giannotti da Silva Ferreira', is written over a horizontal line.

Profa. Dra. Fernanda Giannotti da Silva Ferreira
UFSCar

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alessandra Lorenzetti de Castro', is written over a horizontal line.

Profa. Dra. Alessandra Lorenzetti de Castro
EESC/USP

À minha família e aos meus amigos, para onde sempre posso voltar.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Almir Sales, imensamente, por ser meu mentor. Pela orientação, confiança e amizade desde 2012. Por extrair sempre de mim o melhor que posso ser profissionalmente e se dedicar tanto ao nosso trabalho. Serei eternamente grata.

Aos meus pais, por nunca medirem esforços para que eu realize meus sonhos e por estarem presentes em todos os momentos, felizes ou tristes. Meu amor nunca será capaz de retribuir tanta doação.

Aos meus avós, por me indicarem o caminho do bem e do amor e por tanto amor, carinho e dedicação que recebo. Por sempre me incentivarem a estudar e fazer o que eu amo.

Ao meu namorado, Erico, por ser meu melhor amigo, grande companheiro e por acreditar em mim muito mais que eu mesma acredito. Sem seu amor e sua paciência, não teria chegado até aqui.

Ao meu irmão, por ser meu companheiro e sempre estar comigo.

À minha tia Ana, por ser inspiração de amor e dedicação à profissão, por ter me ajudado tanto, por tanto amor dedicado a mim, por estar presente em todos os momentos importantes. Igualmente ao Maguim e à Ana Clara, por estarem sempre comigo.

A todos os meus amigos, para os quais sei que posso recorrer.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais e Componentes, aos que já foram embora e aos que continuarão comigo, agradeço pelos ótimos momentos que vivemos e pelo companheirismo diário. Especialmente, ao técnico, José Roberto, por estar sempre disposto a ajudar e pelos nossos almoços e cafés.

Aos alunos de iniciação científica, Yuri e Iuri, pelo auxílio no desenvolvimento experimental desta pesquisa. Especialmente ao Iuri e ao seu pai, Pedro, pela grande ajuda no desenvolvimento do circuito elétrico de monitoramento do PCA. Jamais teria conseguido alcançar meus objetivos sem sua ajuda.

À Juliana Moretti, pela amizade, por estar sempre disponível e por ter dado a inspiração para este trabalho.

À professora Lúcia Mascaro e aos pesquisadores Murilo e Patrícia, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do Departamento de Química da UFSCar, pelo auxílio na execução e análise dos experimentos eletroquímicos e por disponibilizarem o laboratório e os equipamentos necessários.

Às professoras Fernanda Giannotti e Alessandra Castro, pela grande contribuição dada a este trabalho.

Ao Programa de pós-graduação em estruturas e construção civil da UFSCar, pela oportunidade.

A todos que, de alguma maneira, auxiliaram na realização desta pesquisa e tornaram minha trajetória mais leve.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.” (Marie Curie)

REZENDE, M. A. M. **Matriz cimentícia produzida com resíduo agroindustrial: reação álcali-agregado, ataque por sulfato e passivação do aço.** Dissertação (mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

RESUMO

A proposta desta pesquisa abrange a incorporação de resíduos em concretos e o estudo da durabilidade desses concretos no que tange à reação álcali-agregado (RAA), ao ataque por sulfatos (AS) e à passivação do aço. Um dos maiores problemas da atualidade é a geração exacerbada de resíduos sólidos. Dentro desse contexto, a areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (ACBC) destaca-se por apresentar elevado índice de geração: para cada tonelada de bagaço de cana queimado nas usinas, são gerados cerca de 24 kg de ACBC, o que significa que em 2017 foram gerados 15 milhões de toneladas de ACBC no Brasil. Na presente pesquisa foi avaliada a RAA, o AS e o comportamento passivante do aço CA-60 em corpos de prova (CPs) de concreto convencional de referência (REF) e CPs com 30% de ACBC (30ACBC) em substituição em massa à areia natural. Para avaliar a RAA, foi seguida a normalização brasileira: os CPs expostos à solução agressiva de hidróxido de sódio por 100 dias. Nesse período, foram realizadas medidas de expansão e, ao final dessa avaliação, constatou-se que a ACBC é um agregado considerado potencialmente inócuo pela norma, assim como as areias utilizadas. Para avaliar o ataque por sulfatos, foi seguida a normalização brasileira para o ataque externo e um método adaptado para avaliar o ataque interno. Observou-se que a ACBC interfere na penetração de solução agressiva de sulfato de sódio (ataque externo por sulfatos), pois as argamassas com ACBC expandiram significativamente menos que as de REF. Entretanto, a cinza não influenciou no ataque interno por sulfatos. Para avaliar a passivação, foram moldados CPs de REF e 30ACBC, todos com duas barras de aço de 10 cm embutidas. Foram feitos experimentos de monitoramento do potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura, pelos quais foi constatado que o filme passivador formado no aço em ambiente de argamassa com ACBC é mais protetor que o filme formado no aço na argamassa de referência.

Palavras-chave: concreto, “areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar”, resíduo, “reação álcali-agregado”, “ataque por sulfato”, passivação.

REZENDE, M. A. M. **Cement matrix produced with agroindustrial waste: alkali-aggregate reaction, sulfate attack and steel passivation.** Master's degree dissertation. Federal University of São Carlos, São Carlos, 2018.

ABSTRACT

The proposal of this research includes the incorporation of residues in concretes and the study of the durability in these concretes with respect to the alkali-aggregate reaction (AAR), to the sulfate attack (SA) and to the passivation of the steel. One of the biggest problems today is the exacerbated generation of solid waste. Within this context, the sugarcane bagasse ash (SBAS) is notable for its high generation rate: for each ton of sugarcane bagasse burned at the mills, about 24 kg of SBAS are generated, which means that in 2017 15 million tons of SBAS were generated in Brazil. In the present study, the AAR, SA and the passive behavior of CA-60 steel were evaluated in reference concrete samples (REF) and samples with 30% SBAS (30SBAS) in bulk substitution to natural sand. To evaluate the AAR, Brazilian standard was followed: samples were exposed to the aggressive solution of sodium hydroxide for 100 days. In this period, expansion measures were carried out and, at the end of this evaluation, it was verified that the SBAS is an aggregate considered potentially innocuous by the norm, as well as the sands used. To evaluate the sulfate attack, Brazilian standard was followed for the external attack and a method adapted to evaluate the internal attack. It was observed that SBAS interferes with the penetration of aggressive solution of sodium sulfate (external attack by sulfates), since mortars with SBAS expanded significantly less than REF. However, the ash did not influence the internal attack by sulfates. To evaluate the passivation, REF and 30SBAS samples were molded, all with two 10 cm steel bars embedded and, in these samples, were carried out the monitoring of open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy, through which it was verified that the passivating film formed in the steel in a mortar environment with SBAS is more protective than the film formed in the steel in the reference mortar.

Keywords: concrete, "sugar cane bagasse ash", residue, alkali-aggregate reaction, sulfate attack, passivation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - GRÁFICO DO DESTINO DA FABRICAÇÃO BRASILEIRA DE CANA-DE-AÇÚCAR	9
FIGURA 2 - AVANÇO DA PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL.....	9
FIGURA 3 - FLUXOGRAMA BÁSICO DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL E AÇÚCAR	10
FIGURA 4 - POTENCIAL TÉCNICO DE OFERTA DA BIOELETRICIDADE SUCROENERGÉTICA PARA REDE ELÉTRICA (TWh).....	12
FIGURA 5 - FOTOGRAFIA DE UMA SUPERFÍCIE DE CONCRETO LIXIVIADA	23
FIGURA 6 - FOTOGRAFIA DA SUPERFÍCIE INFERIOR DE UMA LAJE QUE APRESENTA EFLORESCÊNCIA.....	23
FIGURA 7 - NEUTRALIZAÇÃO DAS LIGAÇÕES DO GRUPO SILANOL PELAS HIDROXILAS	27
FIGURA 8 - RUPTURA DAS LIGAÇÕES DO GRUPO SILOXANO PELOS ÍONS HIDROXILA	27
FIGURA 9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UMA MATRIZ CIMENTÍCIA DETERIORADA PELA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	28
FIGURA 10 - EXEMPLO DE SUPERFÍCIE DE ELEMENTO DE CONCRETO QUE SOFREU REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO, NA QUAL É POSSÍVEL OBSERVAR O GEL LIXIVIADO	28
FIGURA 11 - EXEMPLO DE APRESENTAÇÃO GRÁFICA DE RESULTADO DO ENSAIO DE RAA ACELERADO EM ARGAMASSAS QUANDO O AGREGADO É POTENCIALMENTE INÓCUO (A) E POTENCIALMENTE REATIVO (B).....	35
FIGURA 12 - EXEMPLO DE ESTRUTURA DEGRADADA POR ATAQUE POR SULFATOS	40
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DA DESINTEGRAÇÃO DA MATRIZ CIMENTÍCIA CAUSADA PELO ATAQUE POR SULFATOS.....	44
FIGURA 14 - FORMAÇÃO DA ETRINGITA TARDIA (DEF)	47
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EXPANSÃO DA ARGAMASSA CAUSADA PELA DEF E MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE UMA ARGAMASSA COM DEF	48
FIGURA 16 - EXEMPLO DE RESULTADO DE EXPANSÃO DE CPs SUBMETIDOS AO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS	52
FIGURA 17 - EXEMPLO DE RESULTADO DE EXPANSÃO MÉDIA DE CPs SUBMETIDOS AO ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM EXTERNA ..	52
FIGURA 18 – DIAGRAMA DE POURBAIX SIMPLIFICADO PARA O SISTEMA FERRO-H ₂ O A TEMPERATURA DE 25 °C, SENDO AS RETAS INCLINADAS A E B INDICANDO EQUILÍBRIOS ELETROQUÍMICOS DEPENDENTES DO POTENCIAL E DO PH E A REGIÃO COMPREENDIDA ENTRE ELAS É O DOMÍNIO DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DA ÁGUA.....	55
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO	56
FIGURA 20 - EXEMPLO DE CONCRETO CARBONATADO EM PONTE.....	57
FIGURA 21 - ESQUEMA DE CORROSÃO DE ARMADURA PROVOCADA POR ÍONS CLORETO.....	57
FIGURA 22 - EXEMPLO DE PONTE SUBMETIDA À AÇÃO DIRETA DE ÍONS CLORETO	58
FIGURA 23 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FORMAÇÃO DOS FILMES PASSIVADORES EM AÇO NO MEIO DE CONCRETO. (A) INÍCIO DA DEPOSIÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO; (B) FORMAÇÃO DA PRIMEIRA CAMADA DE ÓXIDO (Fe ²⁺) E CONTINUAÇÃO DA DEPOSIÇÃO; (C) FORMAÇÃO COMPLETA DO FILME PASSIVADOR (SEGUNDA CAMADA DE Fe ³⁺	60
FIGURA 24 - REPRESENTAÇÃO DE MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO AO LONGO DO TEMPO	62
FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE EVANS PARA UM METAL EM SOLUÇÃO OBTIDO A PARTIR DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA E CATÓDICA.....	63
FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO DO CIRCUITO DE IMPEDÂNCIA DO PROCESSO FARADAICO COM R _s E C _s	66

FIGURA 27 – REPRESENTAÇÃO DO CIRCUITO DE IMPEDÂNCIA DO PROCESSO FARADAICO COM R_{ct} E Z_w	66
FIGURA 28 - DIAGRAMA DE NYQUIST COM A DESCRIÇÃO DA OBTENÇÃO DOS VALORES DE R_s , R_p E C_d	68
FIGURA 29 - GRÁFICO DE BODE PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES.....	68
FIGURA 30 - EXEMPLO DOS GRÁFICOS QUE AS EQUAÇÕES DE MOTT-SCHOTTKY FORNECEM: $C^{-2} [F^{-2}]$ vs. $E [V]$ E $W [NM]$ vs. $E [V]$..	70
FIGURA 31 - EXEMPLO DE MICROANÁLISE COM ESPECTRO DE EDX	71
FIGURA 32 - EXEMPLO DE ESPECTRO DE XPS DE UMA AMOSTRA DE AÇO	72
FIGURA 33 - PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	75
FIGURA 34 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA RAA	78
FIGURA 35 - CORPOS DE PROVA DO TRAÇO DE ACBC PARA O ENSAIO DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	79
FIGURA 36 - CORPOS DE PROVA DO TRAÇO DE REFERÊNCIA IMERSOS EM SOLUÇÃO DE NaOH.....	79
FIGURA 37 - MEDIÇÃO DE COMPRIMENTO DE UM CORPO DE PROVA DO TRAÇO DE REFERÊNCIA.....	80
FIGURA 38 - PROCEDIMENTOS DO ENSAIO DE ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM EXTERNA	82
FIGURA 39 - CORPOS DE PROVA DO TRAÇO DE REFERÊNCIA EM CURA INTERMEDIÁRIA DE SOLUÇÃO DE CAL A 23 °C.....	83
FIGURA 40 - RECIPIENTES FECHADOS COM CORPOS DE PROVA EM CURA INTERMEDIÁRIA DE SOLUÇÃO DE CAL A 23 °C	83
FIGURA 41 - CORPOS DE PROVA DE ATAQUE POR SULFATOS EM SOLUÇÃO DE SULFATO A 23 °C.....	84
FIGURA 42 - RECIPIENTES FECHADOS COM CORPOS DE PROVA DE ATAQUE POR SULFATOS NA ESTUFA A 40 °C	84
FIGURA 43 - PROCEDIMENTOS DO ENSAIO DE ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM INTERNA.....	85
FIGURA 44 – (A) BARRAS CORTADAS E IMERSAS EM ACETONA; (B) SEQUÊNCIA DE LIMPEZA DAS BARRAS DE AÇO	87
FIGURA 45 - MODELO DA BARRA DE AÇO COM ISOLAMENTO NAS PONTAS (MEDIDAS EM MM)	88
FIGURA 46 - MODELO DE MOLDE PRISMÁTICO COM ARMADURA	88
FIGURA 47 - CORPOS DE PROVA COM ARMADURAS APÓS A DESMOLDAGEM.....	89
FIGURA 48 - CORPOS DE PROVA COM ARMADURA FINALIZADOS APÓS O CONTATO ELÉTRICO	90
FIGURA 49 - SISTEMA DE MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	91
FIGURA 50 - FURO NO MEIO DOS ELETRODOS DE TRABALHO DO CORPO DE PROVA	92
FIGURA 51 - CORPO DE PROVA IMERSO EM SOLUÇÃO SATURADA DE CAL E ENVOLTO PELO CONTRA-ELETRODO	92
FIGURA 52 - MONTAGEM DA CÉLULA ELETROQUÍMICA NO CORPO DE PROVA.....	93
FIGURA 53 - CÉLULA ELETROQUÍMICA ATERRADA NA GAIOLA DE FARADAY	93
FIGURA 54 - CPs PARA REALIZAÇÃO DE MEV EM SOLUÇÃO SATURADA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	94
FIGURA 55 - BARRA DE AÇO RETIRADA DO CP PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA MEV.....	94
FIGURA 56 - AMOSTRAS PREPARADA PARA REALIZAÇÃO DE MEV	95
FIGURA 57 - EXPANSÃO DOS CORPOS DE PROVA EXPOSTOS À SOLUÇÃO AGRESSIVA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO AOS 100 DIAS.....	97
FIGURA 58 - FACES DE UM CORPO DE PROVA DE REF E DE 30ACBC APÓS 100 DIAS SUBMERSO EM SOLUÇÃO DE NaOH A 80 °C....	99
FIGURA 59 - GRÁFICO DE EXPANSÃO RESULTANTE DOS CPs SUBMETIDOS AO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS EM CURA ÚMIDA	100
FIGURA 60 - AS QUATRO FACES DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA SUBMETIDAS AO ATAQUE POR SULFATOS EM SOLUÇÃO DE CAL (A), DE ACBC EM SOLUÇÃO DE CAL (B), DE REFERÊNCIA EM SOLUÇÃO DE SULFATO (C) E DE ACBC EM SOLUÇÃO DE SULFATO (D) APÓS A ÚLTIMA MEDIÇÃO DE EXPANSÃO AOS 196 DIAS.....	103
FIGURA 61 - EXPANSÃO RESULTANTE DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS EM CURA TÉRMICA	104

FIGURA 62 - AS QUATRO FACES DA AMOSTRAS DE REFERÊNCIA SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA EM SOLUÇÃO E CAL (A) E DAS AMOSTRAS DE ACBC SUBMETIDAS À TÉRMICA EM SOLUÇÃO DE CAL (B)	105
FIGURA 63 - AMOSTRA DE REFERÊNCIA SUBMETIDA À CURA TÉRMICA E SOLUÇÃO DE SULFATO (A) E AMOSTRA DE ACBC SUBMETIDA À CURA TÉRMICA E SOLUÇÃO DE SULFATO (B) ROMPIDAS.....	106
FIGURA 64 - GRÁFICO DE EXPANSÃO <i>VERSUS</i> IDADE DAS ARGAMASSAS SUBMETIDAS À CURA ÚMIDA COM ATAQUE INTERNO POR SULFATOS.....	108
FIGURA 65 - AS QUATRO FACES DAS AMOSTRAS DE REF U (A) E ACBC U (B) AO TÉRMINO DOS 196 DIAS DE ENSAIO.....	110
FIGURA 66 - GRÁFICO DE EXPANSÃO RESULTANTE DE AMOSTRAS DE REFERÊNCIA E COM ACBC SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA E AO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS.....	111
FIGURA 67 - AS QUATRO FACES DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA SUBMETIDAS AO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS EM CURA TÉRMICA (A) E AS AMOSTRAS COM ACBC NAS MESMAS CONDIÇÕES (B)	113
FIGURA 68 - MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DE AMOSTRAS DE REFERÊNCIA E COM ACBC	114
FIGURA 69 - DIAGRAMA DE POURBAIX SIMPLIFICADO PARA O SISTEMA FERRO-ÁGUA A 25 °C.....	116
FIGURA 71 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA (DIAGRAMAS DE NYQUIST E BODE) AO LONGO DO TEMPO DAS AMOSTRAS REF (A) E ACBC (B)	117
FIGURA 71 - CIRCUITO EQUIVALENTE DE PASSIVAÇÃO DO AÇO NAS ARGAMASSAS	118
FIGURA 72 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERFACE AÇO-CONCRETO	119
FIGURA 73 - EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE REF E ACBC AO LONGO DO TEMPO	121
FIGURA 74 - COMPARAÇÃO DE IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA BRANCA, DE REFERÊNCIA E COM ACBC COM ZOOMS DE 200X, 4000X E 10000X AOS SETE DIAS	123
FIGURA 75 - COMPARAÇÃO DE IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA BRANCA, DE REFERÊNCIA E COM ACBC COM ZOOMS DE 200X, 4000X E 10000X AOS 21 DIAS	124
FIGURA 76 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DISCRETA DAS AMOSTRAS DE AREIAS, CIMENTO PORTLAND E ACBC	137

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO.....	20
TABELA 2 - CLASSES DE AGRESSIVIDADE AMBIENTAL	21
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS SAIS SELENITOSOS	41
TABELA 4 - REQUISITOS PARA CONCRETO EXPOSTO A SOLUÇÕES CONTENDO SULFATOS.....	49
TABELA 5 - DIFERENÇAS ENTRE A NORMA BRASILEIRA E A AMERICANA DE ATAQUE POR SULFATOS	51
TABELA 6 - TRAÇO EM MASSA DE ARGAMASSA ESTABELECIDO POR MORETTI (2018)	74
TABELA 7 - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS PRESENTES NO LOTE DE AÇO UTILIZADO NESTA PESQUISA E A COMPARAÇÃO COM O ESTUDO REALIZADO POR CASCU DO E HELENE (2001).....	76
TABELA 8 - NOMENCLATURA E NÚMERO DE BARRAS DE ARGAMASSAS MOLDADAS PARA A AVALIAÇÃO DO ATAQUE DE SULFATO.....	81
TABELA 9 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA OS VALORES DE EXPANSÃO OBTIDOS NO EXPERIMENTO DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	98
TABELA 10 - TESTE DE TUKEY REALIZADO PARA OS DADOS DO ENSAIO DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	98
TABELA 11 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DE FATOR ÚNICO FEITA PARA AS AMOSTRAS REF U CAL, REF U SULF, ACBC U CAL E ACBC U SULF.....	102
TABELA 12 - TESTE DE TUKEY FEITO PARA AS AMOSTRAS REF U CAL, REF U SULF, ACBC U CAL E ACBC U SULF	102
TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DE FATOR ÚNICO FEITA PARA AS AMOSTRAS REF U E ACBC U	109
TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DE FATOR ÚNICO FEITA PARA AS AMOSTRAS REF T E ACBC T.....	112
TABELA 15 - MEDIDAS DE PH DA SOLUÇÃO UTILIZADA COMO ELETRÓLITO NO MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	115
TABELA 16 - VALORES DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS AO CIRCUITO EQUIVALENTE DAS AMOSTRAS DE REF.....	119
TABELA 17 - VALORES DOS PARÂMETROS ASSOCIADOS AO CIRCUITO EQUIVALENTE DAS AMOSTRAS DE ACBC	120
TABELA 18 - MASSA ESPECÍFICA E PARÂMETROS GRANULOMÉTRICOS DA ACBC.....	136
TABELA 19 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ACBC UTILIZADA NA PESQUISA	137
TABELA 20 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AREIAS FINA UTILIZADAS NESTE TRABALHO	138
TABELA 21 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CPV ARI PLUS UTILIZADO NESTA PESQUISA.....	139

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	4
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
1.2 JUSTIFICATIVA.....	4
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2. AREIA DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (ACBC).....	6
2.1 BREVE HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL.....	6
2.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	9
2.2.1 <i>Aumento da geração de cinza de bagaço de cana-de-açúcar no Brasil</i>	11
2.2.2 <i>Viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material para indústria da construção civil</i>	13
3. DURABILIDADE DE CONCRETOS.....	18
3.1 TRANSPORTE DE FLUIDOS NO CONCRETO	21
3.2 MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DE CONCRETOS	22
3.2.1 <i>Lixiviação</i>	22
3.2.2 <i>Reação álcali-agregado</i>	23
3.2.3 <i>Ataque por sulfatos</i>	39
3.3 MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DE ARMADURAS	52
3.3.1 <i>Passivação de armaduras</i>	58
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	74
4.1 MATERIAIS	75
4.1.1 <i>Aço CA-60</i>	75
4.1.2 <i>Soluções</i>	76
4.2 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	77
4.3 AVALIAÇÃO DOS ATAQUES POR SULFATOS	80
4.3.1 <i>Ataque externo por sulfatos</i>	81
4.3.2 <i>Ataque interno de sulfatos</i>	85
4.4 AVALIAÇÃO DA PASSIVAÇÃO DO AÇO	86
4.4.1 <i>Preparação das amostras</i>	86
4.4.2 <i>Monitoramento do potencial de circuito aberto</i>	89
4.4.3 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	92

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	94
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
5.1 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	96
5.2 AVALIAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS	99
5.2.1 Avaliação do ataque por sulfatos de origem externa.....	99
5.2.2 Avaliação do ataque por sulfatos de origem interna	107
5.3 AVALIAÇÃO DA PASSIVAÇÃO DO AÇO	114
5.3.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto.....	114
5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	116
5.3.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura	121
6. CONCLUSÕES	125
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128
ANEXO	136

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais a avaliação da durabilidade de concretos vem sendo estudada. Entretanto, algumas negligências são percebidas: 1) normalmente a durabilidade é avaliada apenas no que se refere à penetração de cloretos e à carbonatação; 2) costumam ser estudadas apenas as causas da corrosão e não o processo em si de passivação e corrosão do aço (há uma grande lacuna de conhecimento eletroquímico que permite a avaliação desses conceitos por parte dos engenheiros civis); e 3) os materiais reciclados incorporados às matrizes cimentícias normalmente são avaliados no que se refere às propriedades físicas e mecânicas.

Esta pesquisa alia dois temas importantes para a construção civil: a incorporação de um resíduo agroindustrial produzido em larga escala ao concreto e a avaliação de alguns quesitos de durabilidade de concretos produzidos com esse resíduo.

Neste trabalho, foi utilizado o resíduo final das indústrias sucroalcooleiras: a areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (ACBC).

A produção de cana-de-açúcar em todo o mundo aumenta a cada ano. Estimava-se que fosse diminuir em 2017, mas aumentou 7,6% em relação a 2016 e 23,3% em relação a 2009. A produção de cana-de-açúcar no Brasil em 2017 foi recorde assim como na Índia, na Tailândia e em outros grandes produtores de cana-de-açúcar (USDA, 2017).

O processo de produção de cana-de-açúcar gera uma grande quantidade de bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto do processamento de cana-de-açúcar. Esse bagaço é queimado para gerar bioeletricidade para a indústria. O processo de queima tem também um subproduto, a ACBC, o resíduo final dessa usina. Junto com o aumento da produção de cana-de-açúcar no mundo, a geração de ACBC também aumenta.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Devido à considerável quantidade de cana-de-açúcar plantada no país, a geração de energia a partir da biomassa é viável e pode ser ainda maior: a capacidade de gerar energia através da biomassa poderia suprir 12 milhões de residências em um ano (UNICA, 2017a). No entanto, isso resulta em uma grande geração de ACBC, que é armazenada em indústrias de cana-de-açúcar como resíduos.

O destino da ACBC, portanto, é um grande problema para os gestores das usinas de cana, pois para cada tonelada de bagaço é gerado em torno de 24kg de areia de cinza (FIESP; CIESP, 2001). Isso significa que em 2017, no Brasil, com a produção de 657 milhões de toneladas de cana, foram gerados cerca de 15 milhões de toneladas de ACBC (CONAB, 2016).

A fim de se estudar um novo material ecologicamente correto, no grupo de estudos do Laboratório de Materiais e Componentes (LMC) da Universidade Federal de São Carlos, foi demonstrado que o concreto produzido com 30% de ACBC em substituição à areia natural apresenta melhora nas propriedades físicas e mecânicas deste concreto em relação a um concreto de referência (LIMA *et al.*, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2015; MORETTI *et al.*, 2016).

Lima *et al.* (2011) estudaram artefatos de concreto para infraestrutura urbana submetidos a ações abrasivas superficiais de intensidade leve, concluindo que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizada como material substituto parcial do agregado miúdo nas proporções de 30% e 50%.

Almeida (2013) estudou o potencial de corrosão de argamassas armadas produzidas com ACBC, concluindo que concretos produzidos com até 30% de ACBC em substituição à areia podem ser utilizados para fins estruturais. Almeida *et al.* (2015) avaliaram a penetração de cloretos da fase argamassa de concretos produzidos com essa areia de cinza. Em seu trabalho, observaram que a substituição de 30% e 50% de areia por ACBC aumenta significativamente a resistência ao ataque de cloretos.

Moretti *et al.* (2016) mostraram que a substituição de 30% de ACBC em relação ao agregado miúdo não interfere na carbonatação nem nas propriedades mecânicas dos concretos quando comparados a um concreto de referência.

Moretti (2018)* realizou o estudo mais expressivo de adição de ACBC em concretos já realizada no LMC. Através de um beneficiamento diferente do que os outros realizados no mesmo laboratório, seu trabalho ratificou que a ACBC, por ser um material mais fino que a areia, torna as matrizes cimentícias menos permeáveis quando comparadas com uma matriz cimentícia de referência. Dessa forma, a substituição da areia natural por ACBC proporcionou um aumento da resistência mecânica das matrizes. Ainda, a incorporação desse resíduo resultou numa argamassa com maior resistividade elétrica em idades avançadas. Os melhores resultados obtidos pela autora foram das amostras com 30% de ACBC.

Nesta pesquisa, objetiva-se avaliar a durabilidade desse concreto produzido com 30% de ACBC no que se refere à reação álcali-agregado, ao ataque de sulfatos e à passivação do aço imerso no meio desse concreto. Para tanto, compara-se o comportamento do concreto produzido com agregado reciclado com um concreto convencional de referência.

Dentre as pesquisas realizadas com ACBC no LMC até o momento, os melhores resultados foram obtidos na pesquisa de Moretti (2018). Por isso, neste trabalho foram utilizados os traços da fase argamassa dos concretos recomendados pela autora para, a partir deles, realizar os estudos mencionados, que ainda não foram realizados por outros pesquisadores.

* <https://goo.gl/h3g96W> (tese de doutorado - Moretti, 2018)

1.1 Objetivos

Foram estabelecidos um objetivo geral e três objetivos específicos alcançados ao final desta pesquisa para concluir sobre a influência da cinza nos aspectos que foram estudados.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar se há interferência da ACBC quando incorporada a matrizes cimentícias com 30% de substituição em massa em relação ao agregado miúdo natural no que tange à reação álcali-agregado, ao ataque por sulfatos e à passivação de armaduras.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo principal estabelecido, foram delineados alguns objetivos específicos da pesquisa:

1. Avaliar se a ACBC é um agregado mitigador da expansão de argamassas causada pela reação álcali-agregado;
2. Avaliar se a ACBC interfere no ataque por sulfatos em matrizes cimentícias produzidas com esse resíduo em relação a uma matriz cimentícia de referência;
3. Comprovar se a ACBC interfere na formação e na qualidade do filme passivador formado em aços imersos em corpos de prova de argamassas com esse resíduo.

1.2 Justificativa

A presente proposta de pesquisa refere-se ao uso de agregado reciclado agroindustrial em concretos, adicionando-o em substituição em massa ao agregado miúdo natural. Para isso, esse concreto com resíduo foi avaliado no que se refere à reação álcali-agregado (RAA), ao ataque por sulfatos (AS) e à passivação do aço. Essa proposta justifica-se pelo crescente número de pesquisas que visam à reutilização de novos materiais sustentáveis na construção civil.

Além disso, não foram encontrados trabalhos na literatura que tenham avaliado a RAA, o AS e a passivação do aço em concretos com incorporação de ACBC em substituição ao agregado miúdo através de pesquisa realizada nas bases de dados: Scopus, ScienceDirect e Web of Science.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação foi dividida em sete capítulos.

No Capítulo 1, estão a introdução, os objetivos, a justificativa e a estrutura da dissertação.

No Capítulo 2, intitulado Areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar, foi apresentado um breve histórico da produção de cana-de-açúcar e a utilização de resíduos da indústria sucroalcooleira, especialmente a viabilidade da utilização da ACBC como material para indústria da construção civil.

O Capítulo 3, é um panorama geral sobre a durabilidade de concretos, com enfoque para a reação álcali-agregado, o ataque por sulfatos e a passivação de armaduras.

No capítulo 4, foi apresentado o programa experimental da pesquisa, com os materiais e os métodos utilizados.

No capítulo 5, foram apresentados os resultados e a discussão sobre os dados obtidos nos experimentos.

No capítulo 6, foram apresentadas as conclusões do trabalho.

No capítulo 7, foram apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. AREIA DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (ACBC)

Neste capítulo, será explorado o histórico da indústria sucroalcooleira no Brasil, sua geração de resíduos, a necessidade de descoberta de novas formas de utilização desses resíduos e a viabilidade da incorporação de ACBC em matrizes cimentícias.

2.1 Breve histórico da produção de cana-de-açúcar no Brasil

Acredita-se que a produção de cana-de-açúcar tenha se iniciado no mundo no século VI a.C. Entretanto, no Brasil, chegou apenas no século XVI, introduzida por Martim Afonso de Souza em 1532 na cidade paulista litorânea de São Vicente. Foi Souza o primeiro senhor de engenho brasileiro (UNICA, 2012).

Com o crescimento da economia vicentina, vilarejos como Santos e São Paulo também iniciaram o cultivo da cana. Dessa forma, deu-se o início do Ciclo da Cana-de-açúcar, a primeira atividade organizada no Brasil (UNICA, 2012).

Além da produção de açúcar, a partir de 1931, aumentou-se a produção de etanol no Brasil. O fato deveu-se ao Decreto 19.717 (BRASIL, 1931), que estabeleceu a obrigatoriedade de compra de etanol pelos importadores de combustível no país. Assim, esses importadores deveriam adicionar 5% de etanol anidro nacional à gasolina, garantindo o aumento da produção de cana-de-açúcar no Brasil (UNICA, 2012).

Entre os anos de 1973 e 1974, devido à primeira grande crise do petróleo no mundo, os gastos com importação de petróleo no Brasil quadruplicaram. Por isso, em 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), um programa de incentivo a utilização de etanol como combustível. Inicialmente, utilizava-se uma porcentagem de etanol anidro misturado à gasolina (UNICA, 2012).

Ainda, em 1979, o mundo viveu a segunda grande crise do petróleo e o Brasil, devido ao Proálcool, estimulava a venda de carros a etanol para diminuir a dependência do petróleo importado. No mesmo ano, foi assinado um protocolo no qual os fabricantes de veículos se comprometiam a produzir veículos movidos a etanol e, em troca, tinham impostos sobre produtos industrializados reduzidos pelo governo. Estava alavancada a produção de cana-de-açúcar no Brasil: em 1985, os automóveis movidos a etanol já correspondiam a 96% dos automóveis em atividade no Brasil (UNICA, 2012).

Ademais, em 1987, o governo brasileiro assinou um contrato de venda de energia elétrica excedente da Usina São Francisco, localizada em Sertãozinho (interior do estado de São Paulo), para a Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL). Essa energia excedente é derivada da queima do bagaço de cana-de-açúcar, resíduo fibroso que sobra ao final da moagem da cana. Do vapor produzido na queima do bagaço, obtém-se um tipo de energia denominada de bioeletricidade (UNICA, 2012).

No entanto, devido à grave inflação que acometeu o país no início da década de 1990, a venda de automóveis no Brasil sofreu uma grande queda e o governo brasileiro teve de reduzir os incentivos à produção de etanol. Por falta de incentivos, o etanol brasileiro perdeu competitividade no mercado e, no final da década de 1990, o petróleo voltou ao cenário energético do país e o etanol chegou a ter de ser importado dos Estados Unidos (UNICA, 2012).

A produção de etanol entrou em declínio, no entanto, a produção de açúcar cresceu sobremaneira na década de 1990, principalmente após a liberação das exportações em 1994 e o aumento da demanda mundial de açúcar, propiciando a entrada do Brasil em novos mercados de exportação de açúcar. Dessa forma, no ano-safra de 1995/96, o Brasil se tornou o maior exportador de açúcar no mundo (UNICA, 2012).

Mesmo com as altas taxas de exportação de açúcar, o país não deixou de produzir etanol. Devido ao país ter assinado a Agenda 21 em 14 de junho de 1992, o Brasil se comprometeu a atingir metas de curto, médio e longo prazo para solução de problemas relacionados ao desenvolvimento sustentável. Um dos grandes entraves do desenvolvimento sustentável é a geração de resíduos e as grandes emissões urbanas de dióxido de carbono. Uma saída para a diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera é a utilização de energias limpas (como o etanol) no lugar da queima de combustíveis fósseis (gasolina) (CORDANI *et al.*, 1997).

O conceito de sustentabilidade foi amplamente difundido após a firmação da Agenda 21 por 174 países. Especialistas e pesquisadores do mundo todo discutiam como seria possível conciliar o desenvolvimento econômico com a proteção dos ecossistemas brasileiros (BRASIL, 1997).

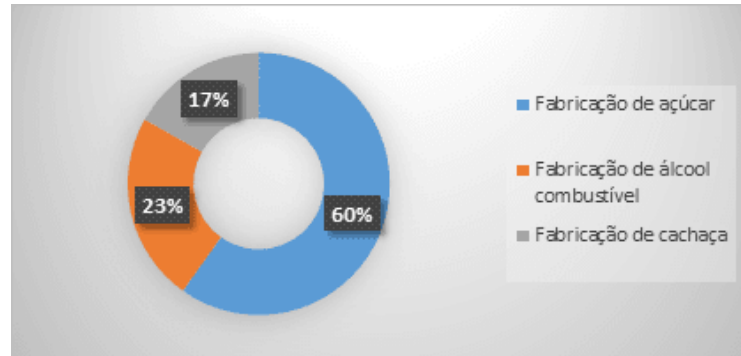
Novamente, o Brasil encontrou na produção de etanol uma forma de fomentar a economia e diminuir as emissões de gás carbônico na atmosfera. Em 2003, o etanol voltou a ser foco dos produtores de cana-de-açúcar, pois o mercado automobilístico brasileiro lançou motores *flex fuel*, ou seja, automóveis que poderiam ser movidos à gasolina, etanol ou qualquer mistura entre os dois combustíveis. Em 2010, os automóveis flex fabricados já totalizavam 95% da produção nacional. Com a introdução dos carros flex, entre 2003 e 2012, o Brasil poupou o mundo de 160 milhões de toneladas de dióxido de carbono (UNICA, 2012).

No ano de 2005, segundo a União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, a produção de cana-de-açúcar era dividida basicamente em três fabricações: açúcar, álcool e cachaça. Nessa época, a indústria canavieira resultava em 50,9% para fabricação de açúcar, 38,6% para fabricação de álcool combustível e 10,5% para cachaça (UNICA, 2012).

Atualmente, além de ser o maior produtor e exportador de açúcar no mundo e segundo maior produtor de etanol (BRASIL, 2017), o Brasil também está investindo

em bioeletricidade de forma incipiente. Na Figura 1 pode ser observada a destinação da produção canavieira atual no Brasil.

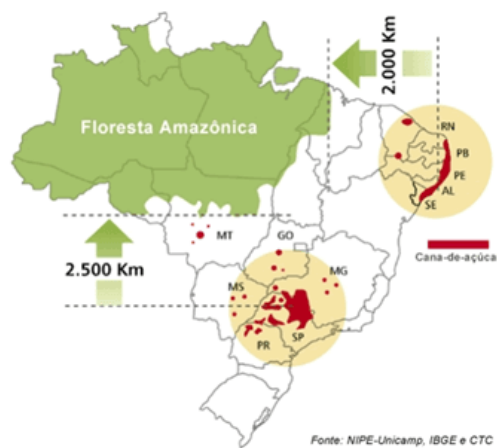
Figura 1 - Gráfico do destino da fabricação brasileira de cana-de-açúcar



Fonte: adaptado de UNICA, 2017

Em suma, a produção de cana-de-açúcar no país está cada vez maior e as regiões brasileiras para onde está crescendo a produção podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 - Avanço da produção de cana-de-açúcar no Brasil



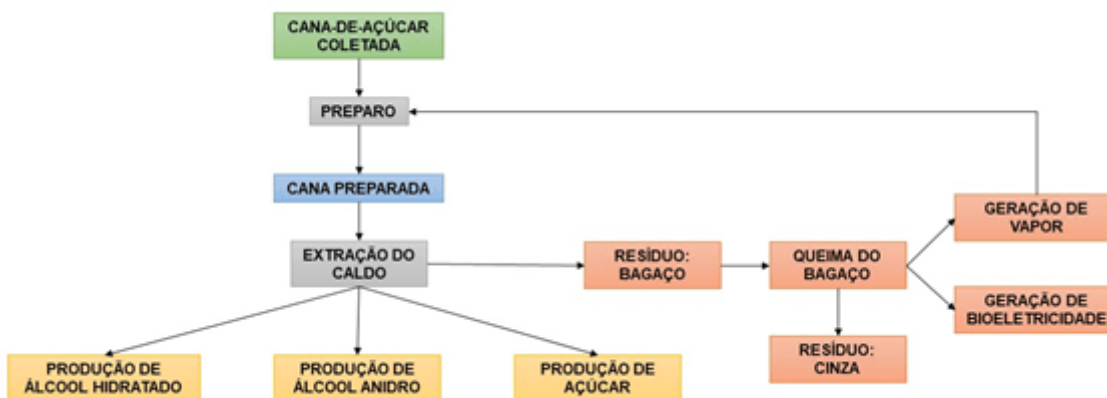
Fonte: UNICA (2012)

2.2 Resíduos da indústria sucroalcooleira

A Figura 3 representa um fluxograma simplificado da produção de álcool e açúcar nas usinas. Nele, é possível observar que há dois principais resíduos sólidos

gerados na produção: o bagaço de cana e a cinza proveniente da queima do bagaço de cana.

Figura 3 - Fluxograma básico da produção de álcool e açúcar



Fonte: adaptado de Paoliello (2006)

O processamento industrial de cana-de-açúcar, porém, resulta na emissão de vários tipos de efluentes e quantidade significativa de resíduos sólidos. Segundo Paoliello (2006), os principais despejos da indústria sucroalcooleira são: palhiço, água de lavagem de cana, vinhaça e bagaço de cana.

Palhiço é todo material remanescente na lavoura após a colheita da cana: folhas verdes, palhas, ponteiros e solo. A palha é a folhagem seca da cana-de-açúcar e normalmente é queimada ainda nos canaviais, para facilitar a limpeza do campo para início da nova plantação. A prática de sua queima é responsável pela emissão de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, poluentes atmosféricos.

Nas usinas de processamento de cana-de-açúcar, a água de lavagem é utilizada como jatos de água para carregar a sujeira da cana proveniente da lavoura. Em sua maioria, as usinas descartam ilegalmente essa água. No entanto, algumas realizam um reaproveitamento parcial, conduzindo essa água de lavagem para uma peneira, que retém as partículas maiores e, conseqüentemente, para coletores que levam o fluido para um decantador circular de fluxo contínuo (retira os sólidos sedimentados) e um flutador (retira os sólidos da superfície). Dessa forma,

aproveita-se uma parcela da água, que retorna para a produção. Entretanto, a parte residual, sem tratamento, é descartada (OMENA *et al.*, 2005).

A vinhaça é um preocupante resíduo dessa indústria e é originado no processo de destilação do álcool. É um efluente ácido, com significativa carga poluidora, elevada vazão e alta temperatura, tornando bastante complicado seu tratamento e destinação final (PAOLIELLO, 2006).

Por fim, o resíduo da indústria sucroalcooleira de principal interesse nesta pesquisa é o bagaço da cana. Também, esse é o resíduo sólido gerado de maior significado nessa indústria. A queima do bagaço gera poluentes atmosféricos (óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e monóxidos de carbono) e materiais particulados (fuligens e cinza). É a cinza proveniente da queima do bagaço que é utilizada neste trabalho, após beneficiamento, como areia reciclada.

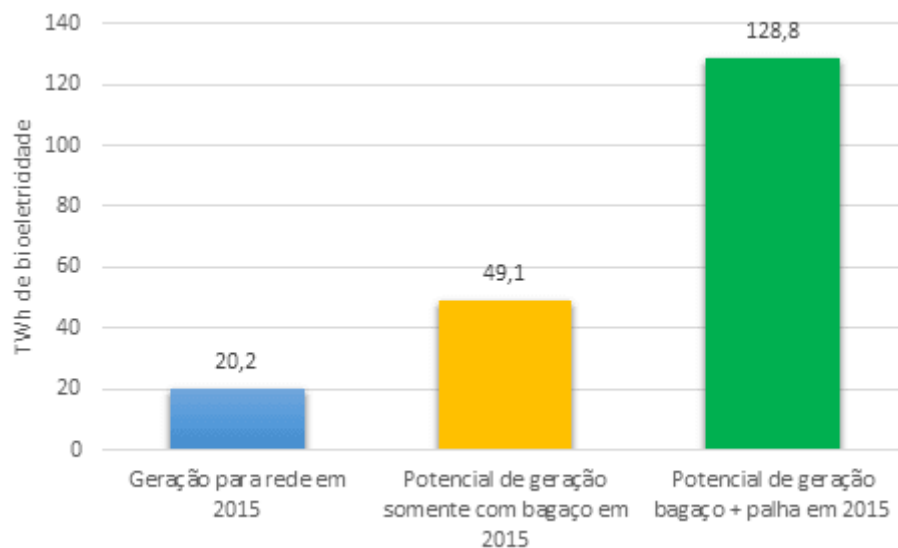
2.2.1 Aumento da geração de cinza de bagaço de cana-de-açúcar no Brasil

Em meados de 2017, o Ministério de Minas e Energia (MME) anunciou que realizará dois leilões para comprar energia a partir do início de 2021. O primeiro leilão, segundo Souza (2017), será voltado para empreendimentos de geração de energia a partir de biomassa, eólica e solar fotovoltaica e terá contrato para 20 anos. O segundo leilão será para geração de energia hidroelétrica, com contrato de 30 anos.

Cada vez mais, há incentivos ambientais e governamentais para a produção de energia através de fontes renováveis. A produção de bioeletricidade, que tem como fonte a queima de bagaço de cana-de-açúcar, como apresentado na Figura 3, tem como resíduo a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, que não tem destinação adequada, embora possa ser reutilizada.

O Brasil possui uma grande rede produtora de biomassa proveniente da cana-de-açúcar plantada para produção de açúcar, álcool e cachaça (cerca de 370 unidades produtoras segundo UNICA (2017)). Entretanto, apenas 170 unidades sucroenergéticas exportam excedentes de bioeletricidade. A maioria das unidades produz bioenergia apenas para o próprio funcionamento da usina. Na Figura 4 observa-se o potencial bioelétrico que o Brasil possuía no ano de 2015, comparando a geração de bioeletricidade no ano e o potencial que poderia ser produzido com a queima de bagaço de cana-de-açúcar e a queima de bagaço de cana e de palha juntos. O potencial técnico de geração de bioeletricidade corresponde ao equivalente de 20% da energia total produzida no Brasil.

Figura 4 - Potencial técnico de oferta da bioeletricidade sucroenergética para rede elétrica (TWh)



Fonte: UNICA (2017)

Com incentivo do governo e grande potencial de geração de energia, há interesse em descobrir formas de utilização da cinza do bagaço de cana para diminuir a deposição desse resíduo em lixões e aterros. Uma das formas de se reutilizar essa cinza é beneficiando-a e tornando-a um material viável para utilização na indústria da construção civil.

2.2.2 Viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material para indústria da construção civil

Segundo Park e Antonio (2006), cinza é o resíduo inorgânico gerado após a queima de alguma matéria orgânica. Normalmente, a composição das cinzas apresenta grande quantidade de potássio, sódio, cálcio e magnésio. Além disso, também apresentam pequenas quantidades de alumínio, ferro, cobre, manganês e zinco, podendo conter traços de argônio, iodo e flúor. As cinzas são subprodutos diretos de atividades industriais ou agroindustriais (BESSA, 2011).

As cinzas apresentam atividade pozolânica, que pode ser observada através de três ensaios: Chapelle Modificado (NBR 15895 - ABNT, 2010), índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752 - ABNT, 2014) e índice de atividade pozolânica com a cal (NBR 5751 - ABNT, 2015). Para que uma cinza possa ser utilizada como substituta – mesmo que parcial – do cimento, é necessário que ela atinja a atividade pozolânica mínima indicada nas normas mencionadas. As pozolanas são substâncias que, em presença de água, combinam-se com o hidróxido de cálcio e com os diferentes componentes do cimento formando compostos com propriedades aglomerantes.

Vários autores já estudaram a utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) como substituta parcial de cimentos e viabilizaram essa incorporação.

Paula *et al.* (2009) realizaram um estudo sobre a atividade pozolânica da CBC com o intuito de utilizá-la como substituta parcial do cimento Portland. Analisando a composição química da CBC, observaram a presença de 84% de sílica e 5% de carbono. Sobre a resistência à compressão dos concretos com teores variados de

cinza em substituição ao cimento (10, 20 e 30%), concluíram que a atividade pozolânica da cinza é muito demorada, fazendo com que os concretos produzidos com maiores teores de cinza tenham apresentado aumento considerável de resistência quando comparados em idades de 7 e 28 dias. Ainda, concluiu que uma maior quantidade de cinza fez com que as amostras se apresentassem mais porosas e absorvessem mais água. Por fim, comprovou a eficácia da utilização de 20% de CBC em substituição ao cimento em concretos para fins estruturais.

Nunes *et al.* (2008) utilizaram CBC como substituta parcial em massa do cimento (3, 5, 7, 10, 13, 15 e 20%), em relação a um traço de referência. Entretanto, em sua análise granulométrica, observou que a CBC fica com 50% de suas partículas na faixa de areia média, segundo a NBR 7181 (ABNT, 2016). A CBC, que não é beneficiada neste estudo, tem velocidade de reação pozolânica muito baixa e o autor pôde verificar que apenas os concretos feitos com substituição até 7% atendem às exigências estruturais no que se refere à resistência à compressão simples.

Cordeiro *et al.* (2008) utilizaram a CBC *in natura* e com tipos e tempos de moagem diferentes, a fim de melhorar o empacotamento de partículas nos concretos. Concluiu que quanto mais fino é o material, melhor é o empacotamento e maior é sua reatividade.

Pereira *et al.* (2015) utilizaram a CBC para substituir a escória de cimentos ativados pelos álcalis de escória de alto forno. As substituições foram feitas na proporção de 25%, 33% e 50%. Com a utilização de CBC, os autores obtiveram argamassas com maior resistência à penetração de íons cloreto e sulfato em relação a uma argamassa feita com cimento Portland. Além disso, foi observada uma grande melhora na resistência das argamassas com material reciclado após 200 dias de ataques de cloretos e sulfatos.

No México, o estudo de Ríos-Parada *et al.* (2017) foi realizado com CBC *in natura* (apenas peneirado na malha 75mm) em substituição ao cimento Portland nas

proporções de 10% e 20% para produção de argamassas, que também foram compostas com cinza volante. Foi necessária a utilização de superplastificante na mistura, uma vez que a trabalhabilidade da argamassa diminuiu muito com adição de CBC. As argamassas produzidas com 10% de CBC não diferiram quanto às propriedades físicas e mecânicas da argamassa de referência.

Rossignolo *et al.* (2017) beneficiaram a CBC retirada da usina em laboratório queimando-a novamente a 700 °C. A cinza foi utilizada como pozolana, substituindo o cimento por 20% de CBC para produção de concretos. O objetivo de seu estudo foi avaliar a interferência da CBC na zona de transição agregado-aglomerante. Concluiu que o uso de cinza fez com que a zona de transição diminuísse 70% em relação a um concreto de referência.

Os pesquisadores indianos Singh *et al.* (2018) investigaram o potencial dos resíduos provenientes do setor rodoviário e da indústria agropecuária (CBC) para a produção de concretos para fins de pavimentação. As várias misturas que realizaram mostraram que a adição de 10% de CBC no concreto aumentou significativamente as propriedades mecânicas e a durabilidade do concreto em relação a um convencional. Além disso, os autores realizaram uma pesquisa de viabilidade econômica dessa utilização, constatando que há redução de 40% do custo de pavimentação quando a CBC e os resíduos rodoviários são incorporados aos concretos.

A maioria das pesquisas com CBC utilizam-na como pozolana, mesmo quando a cinza não se encaixa na zona granulométrica que o cimento Portland se enquadra. As cinzas pesadas, provenientes do fundo da caldeira de calcinação do bagaço de cana-de-açúcar, porém, raramente têm atividade pozolânica considerável e, por isso, podem substituir parcialmente os agregados miúdos em misturas de concreto, como é o caso desta pesquisa. Neste caso, as cinzas são denominadas areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (ACBC).

Bessa (2011) obteve amostras *in natura* de ACBC e uniformizou-as por meio de sua moagem. Seu objetivo era analisar a empregabilidade de concretos produzidos com cinza para utilização em artefatos de infraestrutura urbana. Para a produção de concretos, substituiu a areia natural por 10, 15, 20, 30, 50 e 100% de ACBC e estudou tanto propriedades físicas e mecânicas como a durabilidade (profundidade de carbonatação) desses concretos. Em relação às propriedades físicas, pôde concluir que a ACBC, por não apresentar pozolanicidade significativa, pode ser considerada inerte. Sobre propriedades mecânicas, observou que os concretos produzidos com até 30% de ACBC podem ser utilizados para o fim desejado. Por fim, pontuou que a substituição de agregado miúdo efetuada não interferiu de forma significativa na carbonatação de suas amostras.

Continuando os estudos de Bessa (2011), Almeida (2013) estudou a durabilidade de concretos produzidos com ACBC (mesma moagem de Bessa (2011)) a partir da avaliação do potencial de corrosão de armaduras nesses concretos. O fato de os autores terem moído a cinza fez com que o índice de vazios dos concretos diminuísse em relação a um concreto convencional de referência. Dessa forma, Almeida (2013) observou que a profundidade de penetração dos íons cloretos nos teores de 30 e 50% de substituição de areia por ACBC diminuiu em relação à referência, pois a ACBC preenche melhor os poros do concreto – tem granulometria menor que a areia. Para os mesmos teores, houve melhora nas propriedades físicas, no desempenho mecânico e na profundidade de carbonatação. Por fim, o autor concluiu que o traço com 30% de ACBC retarda a probabilidade de ocorrência de corrosão do aço. Em suma, como o traço com 30% de ACBC melhora todas as propriedades analisadas pelo autor e ele pode ser utilizado para fins estruturais.

Modani e Vywahare (2013) utilizaram a ACBC sem beneficiamento como substituta parcial em volume à areia natural para produção de concretos. Observaram que o coeficiente de sortividade aumenta com o aumento da substituição do agregado miúdo pela cinza, devido à natureza porosa da ACBC e às

impurezas nela contida. Entretanto, os resultados de resistências mecânicas foram satisfatórios para utilização dos concretos para fins estruturais.

Uma moagem adequada pode garantir uma melhor eficiência da ACBC em argamassas e concretos. É através da moagem que se pode controlar o tamanho das partículas da cinza, fator importante para o aumento da reatividade desse material (uso em substituição ao cimento) e para o melhor empacotamento de partículas (uso em substituição ao agregado miúdo). Há vários tipos de moinhos, além de ser possível moer por tempos diferentes um material (CORDEIRO *et al.*, 2008).

Devido a isso, Moretti (2018) determinou um tipo de moagem e um tempo ótimos para a ACBC que coletou em usina na cidade de Jau (interior do estado de São Paulo), de forma que conseguiu melhores resultados que Bessa (2011) e Almeida (2013) na incorporação dessa cinza à produção de concretos. A redução do tamanho das partículas de ACBC conseguidas na moagem proporcionou uma menor permeabilidade das argamassas, uma vez que a cinza fez com que os macroporos diminuíssem. Em geral, as propriedades físicas e mecânicas das argamassas analisadas pela autora melhoraram com a incorporação da ACBC em relação a uma argamassa de referência. Além disso, houve um aumento da durabilidade dessas argamassas no que se refere à penetração de cloretos e à avaliação da passivação do aço nas argamassas com substituição de 30% de ACBC em relação à areia fina natural.

3. DURABILIDADE DE CONCRETOS

Durabilidade de concreto é definida, segundo a NBR 15575 (ABNT, 2013), como a capacidade da edificação ou de seus sistemas de desempenhar suas funções, ao longo do tempo e sob condições de uso e manutenção especificadas no manual de uso, operação e manutenção. Dessa forma, não pode ser considerada uma propriedade intrínseca à estrutura, à armadura ou ao concreto, pois uma mesma estrutura pode ter sua durabilidade modificada em função do tempo, inclusive dependendo da forma como é utilizada.

A NBR 15575 (ABNT, 2013) estipula que a vida útil de projeto (VUP) mínima das estruturas de concreto armado é de 50 anos. Dessa forma, é essencial que as estruturas de concreto desempenhem suas funções previstas em projeto (resistência perante as condições de utilização) durante toda a vida útil da estrutura. Em outras palavras, o concreto precisa ser durável na VUP.

O conceito de durabilidade para uma estrutura de concreto não impõe que a estrutura tenha vida infinita ou que seja resistente sob qualquer ação, apenas que ela mantenha as condições necessárias de desempenho para a utilização que foi projetada. Para que isso ocorra, são necessárias manutenções periódicas previstas nas normas adequadas para cada elemento/ sistema (NEVILLE, 2016).

Geralmente, os estudos de durabilidade do concreto armado consideram seus constituintes (agregados, cimento, aditivos e adições), de sua mistura (relação água/cimento ou água/aglomerante, compatibilidade de aditivos e adições etc.) e de sua construção (condições de cura etc.) (LIMA, 2011). Essas considerações são analisadas em relação ao ambiente em que o concreto armado está inserido.

A deterioração do concreto armado pode ser ocasionada por questões internas ou externas a ele e as ações podem ser físicas, mecânicas ou químicas. As ações físicas de deterioração contemplam os efeitos de altas temperaturas ou de

diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica do agregado e da pasta de cimento endurecida. A deterioração devido às ações mecânicas é causada devido a impacto, abrasão, erosão ou cavitação.

As causas químicas de deterioração são provenientes das reações álcali-sílica e álcali-carbonato (origem interna) ou são ocasionadas por carbonatação ou ataque por íons cloretos ou íons sulfatos.

Embora aqui tenha-se sistematizado os tipos de deterioração devido a diferentes causas (físicas, mecânicas e químicas), esses processos podem coexistir. É importante ressaltar, portanto, que normalmente a deterioração dos concretos é devido a um conjunto de ações que o deterioram em conjunto (NEVILLE, 2016).

A Tabela 1 é um resumo dos principais mecanismos de deterioração das estruturas de concreto armado, separadas pela natureza do processo, juntamente com suas causas e consequências.

A Tabela 2 é a tabela de classes de agressividade do ambiente com os respectivos riscos de deterioração da estrutura de concreto armado segundo a NBR 6118 (ABNT, 2014b). A agressividade do meio em que a estrutura está inserida está relacionada às ações físicas e químicas e independem das ações mecânicas.

Tabela 1 - Principais mecanismos de deterioração das estruturas de concreto armado

Agressividade do ambiente		Consequência sobre a estrutura	
Natureza do processo	Condições particulares	Alterações iniciais na superfície do concreto	Efeitos a longo prazo
Carbonatação	UR entre 60% e 85%	Impercebível	- Redução do pH; - Corrosão de armaduras; - Fissuração superficial.
Lixiviação	- Atmosfera ácida; - Águas puras	- Eflorescências; - Manchas brancas	- Redução do pH; - Corrosão de armaduras; - Desagregação superficial.
Retração	-Umedecimento e secagem; -Ausência de cura; -UR < 50%	Fissuras	- Fissuração; - Corrosão de armaduras.
Fuligem	- Partículas em suspensão na atmosfera urbana e industrial	Manchas escuras	- Redução do pH; - Corrosão de armaduras.
Fungos e mofo	Temperaturas altas (> 20°C e < 50°C) com UR > 75%	Manchas escuras e esverdeadas	- Redução do pH; - Corrosão de armaduras; - Desagregação superficial.
Concentração salina, Cl-	Atmosfera marinha e industrial	Imperceptível	Despassivação e corrosão de armaduras
Sulfatos	Esgoto e águas servidas	Fissuras	- Expansão → fissuras; - Desagregação do concreto; - Corrosão de armaduras.
Álcali-agregado	Composição do concreto, UR > 95%	Fissuras, gel ao redor do agregado graúdo	- Expansão → fissuras; - Desagregação do concreto; - Corrosão de armaduras

Fonte: adaptado de Medeiros, Andrade e Helene (2011)

Tabela 2 - Classes de agressividade ambiental

CLASSE DE AGRESSIVIDADE	AGRESSIVIDADE	CLASSIFICAÇÃO GERAL DO TIPO DE AMBIENTE PARA EFEITO DE PROJETO	RISCO DE DETERIORAÇÃO DA ESTRUTURA
I	Fraca	Rural/ Submersa	Insignificante
II	Média	Urbana	Pequeno
III	Forte	Marinha/ Industrial	Grande
IV	Muito forte	Industrial/ Respingos de maré	Elevado

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014b)

Neste capítulo, os tipos de causas de deterioração do concreto armado, que concernem à esta pesquisa, foram subdivididos em: mecanismos de deterioração dos concretos (reação álcali-agregado e ataque por sulfatos) e mecanismos de deterioração de estruturas de concreto devido à deterioração do aço.

3.1 Transporte de fluidos no concreto

Segundo Mehta e Monteiro (2014) e Neville (2016), há três tipos de fluidos importantes para serem considerados em avaliações de durabilidade de concreto: água (pura ou com íons agressivos), gás carbônico e oxigênio. Os mecanismos de transporte que possibilitam que esses fluidos penetrem e percorram o interior do concreto são: permeabilidade (movimento de fluido devido à diferença de pressão), difusão (movimento de fluido devido à diferença de concentração), absorção capilar (penetração de fluido devido à tensão superficial gerada nos poros) e migração (movimentação devido à presença de campo elétrico) (SILVA, 2006).

O transporte dos fluidos agressivos depende essencialmente da estrutura da pasta de cimento hidratada dos concretos, podendo ocorrer de diferentes formas. Assim, a durabilidade dos concretos depende da facilidade com que os fluidos podem penetrar e se movimentar no interior da estrutura. A essa característica dá-se o nome de permeabilidade, ou seja, é o fluxo através de um meio poroso.

Entretanto, não é apenas pelos poros que os fluidos se movimentam no concreto. Eles também podem se mover por difusão e por sorção, ou seja, o que importa é saber qual a penetrabilidade do concreto para avaliar sua durabilidade.

A zona de transição (interface pasta de cimento-agregado) é uma região com microestrutura diferente do restante da pasta de cimento, sendo um local mais frágil, comumente onde inicia-se a fissuração do concreto nas primeiras idades. Dessa forma, considera-se que a zona de transição contribui significativamente para a permeabilidade do concreto.

Os poros da pasta de cimento importantes para a consideração da permeabilidade são os poros contínuos com diâmetro mínimo de 120 a 160 nm (NEVILLE, 2016). São desconsiderados da análise de permeabilidade para avaliação da durabilidade os poros descontínuos ou que contenham água adsorvida, pois dificultam a movimentação dos fluidos.

Embora os agregados também tenham poros, normalmente eles são descontínuos. Além disso, os agregados estão envoltos pela pasta de cimento, impedindo que seus poros influenciem na fluidez de líquidos e gases (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

3.2 Mecanismos de deterioração de concretos

Os mecanismos mais importantes de envelhecimento e deterioração dos concretos são: lixiviação (por águas puras ou ácidas), ataque por sulfatos e/ ou magnésio e reação álcali-agregado.

3.2.1 Lixiviação

A lixiviação do concreto é um dos mecanismos mais comuns de deterioração do concreto e seu sintoma é o aparecimento de eflorescências na superfície. É causada pela remoção do hidróxido de cálcio presente no concreto, deixando-o exposto à superfície (Figura 5). A região lixiviada apresenta uma redução do pH, o que pode levar à despassivação da armadura.

Figura 5 - Fotografia de uma superfície de concreto lixiviada



Figura 6 - Fotografia da superfície inferior de uma laje que apresenta eflorescência



Fonte: Helene (2010)

Eflorescências são depósitos cristalinos esbranquiçados que surgem na superfície do concreto como resultado da lixiviação da solução salina de carbonato de cálcio e posterior evaporação da água e incrustação desse sal (Figura 6). O carbonato de cálcio é transportado pela água de lavagem ou irrigação que penetra no concreto.

Os outros dois tipos de mecanismos de degradação do concreto serão explorados nos subitens que seguem.

3.2.2 Reação álcali-agregado

De reação álcali-agregado (RAA) dá-se o nome a alguns tipos de reações químicas que ocorrem internamente ao concreto e que envolvem minerais reativos presentes nas rochas usadas como agregado em concretos e álcalis da solução dos poros, presentes nos cimentos. Para que ocorra RAA é necessária a presença conjunta de três fatores: fases mineralógicas do agregado consideradas reativas, hidróxidos alcalinos e umidade (HASPARYK, 2011).

A RAA é um fenômeno lento e complexo que ocorre nos concretos e argamassas envolvendo os álcalis e íons hidroxila da pasta de cimento Portland e minerais silicosos reativos, eventualmente presentes nos agregados. Os produtos da RAA, na presença de umidade, geram tensões no concreto, causando sua expansão

e consequente fissuração e deslocamento, que podem comprometer a estrutura de concreto.

Atualmente, a maioria dos autores consideram que a RAA é dividida em dois tipos: reação álcali-sílica (RAS) e reação álcali-carbonato (RAC), pois consideram a reação álcali-silicato como um tipo específico de RAS. Os processos e consequências desses dois tipos de reação são similares, diferindo apenas nas fases presentes nos agregados para cada classificação e no tempo de reação (HASPARYK, 2011).

A definição de cada tipo de RAA é dada pela NBR 15577 – parte 1 (ABNT, 2008a):

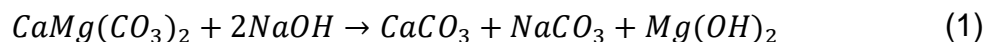
“Reação álcali-sílica (RAS): é um tipo de reação álcali-agregado em que participam a sílica reativa dos agregados e os álcalis, na presença de hidróxido de cálcio originado pela hidratação do cimento, formando um gel expansivo. Constituem exemplos de sílica reativa: opala, tridimita, vidro vulcânico, entre outros. Este é o tipo de reação álcali-agregado que mais rapidamente se desenvolve.

Reação álcali-silicato: é um tipo específico de reação álcali-sílica em que participam os álcalis e alguns tipos de silicatos presentes em certas rochas. Os silicatos reativos mais comuns são o quartzo tensionado por processos tectônicos e os minerais da classe dos filossilicatos presentes em ardósias, filitos, xistos, gnaisses, granulitos, quartzitos, entre outros. Geralmente, esta reação é mais lenta do que a descrita na RAS.

Reação álcali-carbonato (RAC): é um tipo de reação álcali-agregado em que participam os álcalis e agregados rochosos carbonáticos. A forma mais conhecida de deterioração do concreto é devida à desdolomitização da rocha e consequente enfraquecimento da ligação pasta-agregado. Não há formação de gel expansivo, mas de compostos cristalizados como a brucita, carbonatos alcalinos, carbonato de cálcio e silicato magnésiano. Como a reação regenera os hidróxidos alcalinos, a desdolomitização terá continuidade até que a dolomita tenha reagido por completo ou a fonte e álcalis se esgote.”

Como mencionado na norma, na RAC ocorre a desdolomitização, ou seja, a formação de brucita ($Mg(OH)_2$), apresentada na Equação 1. Esse composto provoca fissurações e enfraquecimento da zona de transição, mas não forma gel. É um tipo de RAA pouco estudado no Brasil, pois os tipos de rochas que possibilitam essa reação não são utilizadas na indústria da construção civil brasileira. Não há casos

oficialmente divulgados de RAC no Brasil e a NBR 15577 não recomenda experimentos para avaliação desse tipo de reação.



Os próximos itens deste capítulo abordarão a RAA apenas no que se refere à reação álcali-sílica.

3.2.1.1 Cimento e agregados que contribuem para ocorrência da reação álcali-sílica

Os álcalis do cimento Portland são provenientes das matérias-primas utilizadas para fabricação do clínquer e conferem à solução de poros em concretos um pH que varia entre 12,5 e 13,5. Esses álcalis estão presentes no cimento em uma composição na faixa de 0,2 a 1,5% de Na₂O equivalente (Na₂O + 0,658K₂O). Essa solução extremamente alcalina ao reagir com rochas ácidas (sílica e minerais silicosos) não permanece estável em situação de exposição prolongada.

A NBR 15577 (ABNT, 2018a) limita o teor de álcalis do concreto a 3,0 kg/m³ de concreto, considerando uma intensidade de ação preventiva mínima e a 2,4 kg/m³ de concreto, considerando-se uma intensidade de ação preventiva moderada. Já a ASTM C 150 (ASTM INTERNATIONAL, 2017), 0,6% de álcalis equivalente é o limite máximo de álcalis que um cimento Portland pode apresentar para que não ocorra RAA. Entretanto, apenas a presença de cimento com mais de 0,6% de Na₂O equivalente não é suficiente para que ocorra essa reação. Ainda, é preciso que esse cimento seja associado a agregados considerados reativos aos álcalis (agregado reativo).

Como os íons hidroxilas (OH⁻) estão sempre presentes nos poros dos concretos devido à alta alcalinidade conferida pelo cimento Portland, proveniente da elevada concentração de hidróxido de cálcio presente no cimento, a expansão causada pela reação álcali-agregado fica condicionada à presença excessiva de álcalis provindos de aditivos e/ ou adições, agregados contaminados por sal e água

do mar ou solução de degelo contendo cloreto de sódio (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

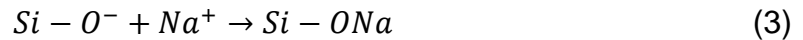
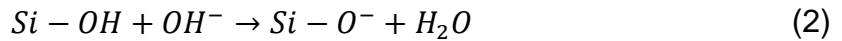
Minerais constituintes do granito, gnaiss, xisto, arenito e basalto (maioria dos agregados utilizados no Brasil) são classificados como agregados potencialmente inócuos (NEVILLE, 2016), pois têm reatividade insignificante. Entretanto, dependendo do tempo, da temperatura e da dimensão de partículas, todos os silicatos e minerais de sílica como a sílica hidratada (opala) ou formas amorfas (obsidiana, vidro de sílica) podem reagir com as soluções alcalinas. É importante salientar, porém, que Hasparyk (1999) classificou o basalto como potencialmente reativo.

3.2.1.2 Processo químico da reação álcali-sílica

O processo físico que ocorre nos concretos que sofrem RAA e que geram a sua expansão são ocasionados devido a reações químicas, de modo que se torna essencial o entendimento dos processos químicos envolvidos.

A reação química que ocorre na RAA é do tipo ácido-base, ou seja, um ácido e uma base reagem para a formação de um sal e liberação de água. A RAA inicia-se com o ataque realizado pelos hidróxidos alcalinos da água de poros (derivados do Na_2O e do K_2O) aos materiais silicosos dos agregados. O resultado dessa reação é a formação de um gel álcali-silicato (Si-ONa) nos poros dos agregados ou na superfície das partículas. Quando a formação do gel se dá na superfície das partículas, a aderência entre o agregado e a pasta de cimento fica fragilizada (NEVILLE, 2016).

De forma simplificada, então, no primeiro estágio da RAA, o grupo silanol (Si-OH), presente na superfície da sílica, é atacado pelos íons hidroxilas (OH^-), liberando água (Equação 2). Os cátions presentes no concreto (representados pelo Na^+ na Equação 3) são associados ao grupo silanol, formando um gel sílico-alcalino (Si-ONa), como explicam as equações que seguem e a Figura 7.



Em um segundo estágio da reação, os íons hidroxila, que estão em excesso, reagem com o grupo siloxano (Si-O-Si), tendo como produto íons Si-O⁻ e O⁻-Si, além de liberar água (Equação 4 e Figura 8).

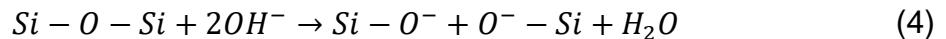


Figura 7 - Neutralização das ligações do grupo silanol pelas hidroxilas

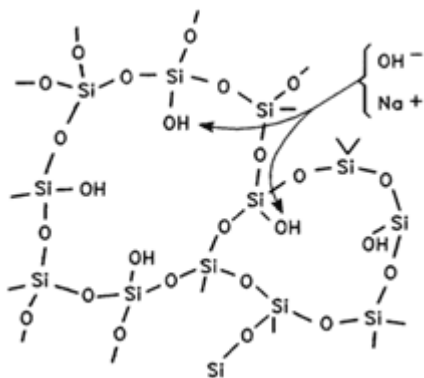
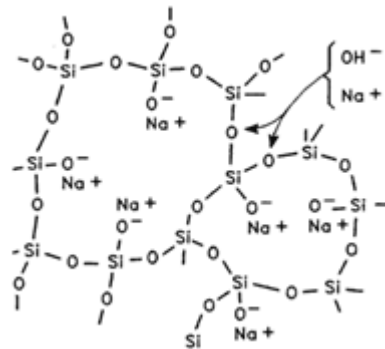


Figura 8 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelos íons hidroxila



Fonte: Turriziani (1986)

Portanto, as equações apresentadas demonstram a desagregação da sílica presente nos agregados devido a fragmentação da estrutura tridimensional da sílica em ânions de silicatos com tamanho variado (HASPARYK, 2005).

Como é possível observar, há muitas cargas negativas presentes no grupo siloxano. Essas cargas são balanceadas pelos cátions presentes na matriz (Na⁺ e K⁺), conforme é possível observar na Equação 2, formando o gel da RAA. Esse gel silicato também pode se associar aos íons Ca²⁺, ou seja, a composição química do gel não é bem definida e, por isso, a fluidez do gel também pode variar conforme a composição. É a composição do gel que está diretamente relacionada à sua capacidade de expansão (HASPARYK, 1999).

Como o gel é hidrófilo, ele absorve água com tendência de aumento de volume, expandindo-se infinitamente. Confinado na pasta de cimento, no gel

começam a surgir pressões internas que podem ocasionar fissuração e desagregação da pasta de cimento hidratada. A expansão, portanto, pode ser causada tanto pela pressão hidráulica, gerada por osmose, quanto pelo aumento de volume dos produtos da RAA no estado sólido (NEVILLE, 2016). Aparentemente, o aumento do volume das partículas dos agregados é mais danoso ao concreto.

Na Figura 9 observa-se uma microscopia eletrônica de varredura feita em uma amostra de matriz cimentícia deteriorada pela RAS. Como é possível perceber, na zona de transição formou-se o gel silicato. O acúmulo de gel e a pressão interna gerada pela reação ocasionam a fissuração da matriz.

Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz cimentícia deteriorada pela reação álcali-agregado

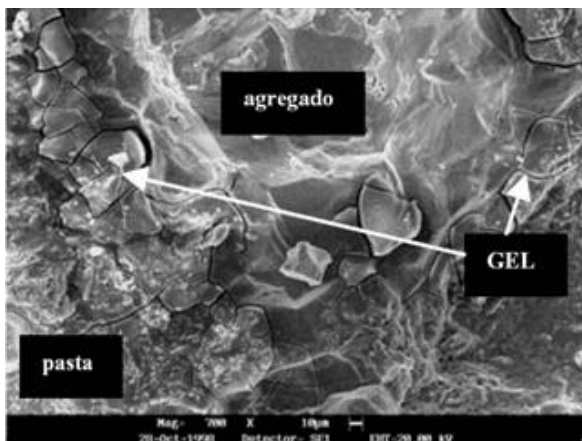


Figura 10 - Exemplo de superfície de elemento de concreto que sofreu reação álcali-agregado, na qual é possível observar o gel lixiviado



Fonte: adaptado de Hasparyk (1999)

Em sequência à fissuração, normalmente ocorre o preenchimento das fissuras, ocasionadas pela expansão dos produtos da RAA, pelo gel ainda mole, que é lixiviado pela água e depositado nessas fissuras, como é possível observar no exemplo da Figura 10. Hasparyk (2005) explicitou em sua pesquisa a dificuldade em se caracterizar o gel exsudado. Segundo a autora, as características macroscópicas do gel podem ser variadas, embora as características físico-químicas, cristalográficas, microestruturais e anatômicas sejam semelhantes. Classificou o gel como sendo um silicato de potássio hidratado, que possui semelhanças com os vidros, contendo água livre e adsorvida e baixa concentração de sódio. A partir de

experimentos de difração de raio-X e espectrometria de infravermelho, Hasparyk (2005) observou que o gel é um material praticamente amorfo.

Neville (2016) atenta para o fato de que não é a presença do gel de álcali-silica em si que leva à fissuração do concreto, mas a resposta físico-química às reações. Muitas teorias acerca do mecanismo de expansão em concretos que sofrem RAA já foram expostas. A explicação melhor aceita pela sociedade científica é a elaborada por Prezzi, Monteiro e Sposito (1997), na qual abordam a expansão com base em conceitos básicos de química de superfície. Nessa hipótese, os pesquisadores acreditam que a causa do inchamento do gel é atribuída às forças de repulsão ocorridas na dupla camada elétrica. O processo ocorre devido ao fato de que um líquido (no caso, o gel) em contato com um sólido (no caso, a matriz cimentícia) resulta em excesso de carga na superfície do sólido, que fica eletrificado. Essa explicação é bem embasada, uma vez que é sabido que quanto maior o pH do meio, maior a probabilidade de dissociação dielétrica e o pH concreto tende a ser em torno de 12 (elevado). As cargas negativas acumuladas nas partículas atraem os cátions para neutralizá-la e repele os ânions. Um campo elétrico é formado, interferindo na espessura da dupla camada na superfície da sílica. Quanto maior a área de interface, maior é a quantidade de água adsorvida e, conseqüentemente, maior será a força de repulsão da dupla camada. É nesse momento em que não é possível distinguir as características do gel, pois se ele possui mais íons monovalentes (Na^+ e K^+), maior é a dupla câmara formada, pois geram maiores forças de repulsão que os íons bivalentes (Ca^{2+}). Caso todas as outras variáveis da RAA permaneçam constantes, um gel rico em sódio e potássio terá maior tendência de expansão que um gel rico em cálcio (HASPARYK, 2011).

A RAA ocorre apenas em presença de água, com umidade relativa mínima no interior do concreto de 85% a 20 °C. Em temperaturas mais elevadas, a umidade mínima necessária pode ser mais baixa, mas afirma Neville (2016) que mesmo a temperatura sendo maior e, conseqüentemente, a velocidade da reação maior, o

aumento da expansão continua sendo relativamente igual a quando a velocidade da reação é menor.

A RAA é muito lenta e suas manifestações patológicas aparecem após vários anos de construção. As razões dessa lentidão ainda são pouco conhecidas, mas sabe-se que depende da concentração local dos íons envolvidos na reação.

Embora seja possível prever a ocorrência de RAA devido à presença de determinados materiais, normalmente não é possível prever os efeitos deletérios baseando-se nas quantidades de material reativo. Isso se deve ao fato de a reatividade ser causada tanto pela presença de íons reativos quanto pela dimensão e porosidade do agregado, influenciando na área em que a reação vai ocorrer. Normalmente, segundo Neville (2016), a expansão do concreto será maior quanto maior o teor de álcalis no cimento e quanto mais fino ele for.

Outro fator importante que influencia a RAA é a permeabilidade da pasta de cimento hidratada, pois é essa propriedade que rege sobre a movimentação dos íons e da água, bem como do gel de sílica. Mais uma vez, é provado que a RAA depende de tantos fatores que fica impossível prever como vai ocorrer em cada caso. A diferença na permeabilidade, por exemplo, pode fazer com que alguns elementos do gel sejam mais ou menos absorvidos, variando sua composição e gerando maior ou menor expansão, dependendo do caso, como já mencionado.

3.2.1.3 Avaliação da reação álcali-agregado

No Brasil, a norma que rege os experimentos para avaliação da RAA é a NBR 15577 (ABNT, 2008b), inspirada na norma canadense CSA A23.2-27A (CSA, 2014), que tem como objetivo estabelecer requisitos para uso de agregados em concretos no que se refere a possível ocorrência de reação álcali-agregado, prescrevendo métodos de ensaio para verificação. Essa norma possui seis partes, que serão melhor exploradas nos itens que seguem.

A ASTM *International* possui um tipo de avaliação que não é contemplada na NBR 15577 (ABNT, 2008), um método químico para avaliar o potencial reativo de

um agregado. Esse método consiste em produzir uma solução de agregado com hidróxido de sódio e resulta na verificação gráfica da redução da alcalinidade *versus* a quantidade de sílica dissolvida e não pode ser usado isoladamente para avaliação da potencialidade reativa de um agregado.

Na sequência serão apresentadas cada uma das partes da NBR 15577 (ABNT, 2008a):

- Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto

A primeira parte da NBR 15577 (ABNT, 2008a) apresenta um guia para direcionar o pesquisador quanto ao risco de um agregado ser reativo e mostrar qual o nível de precaução deve ser considerado para determinado agregado. Para tanto, devem ser analisados, além da composição do concreto, outros fatores como:

- ✓ Condições de exposição da estrutura ou do elemento de concreto ao ambiente em contato com água, úmido ou seco;
- ✓ As dimensões da estrutura ou do elemento de concreto: maciço ou não maciço;
- ✓ A responsabilidade estrutural.

Através do fluxograma geral para uso do agregado em concreto apresentado pela NBR 15577 (ABNT, 2008a), obtém-se o risco de ocorrência de RAA em um elemento de concreto. Quando o risco for desprezível ou se tratar de uma estrutura provisória, não é necessária nenhuma ação preventiva ou troca de agregado. Quando o risco de RAA for mínimo, é indicada a adoção de medidas mitigadoras da reação. Por fim, quando o risco de ocorrência de RAA for máximo, aconselha-se a troca do agregado se possível. Caso não seja, recomenda-se a adoção de medidas mitigadoras com cautela de análise. A NBR 15577 (ABNT, 2008a) apresenta as ações mitigadoras que podem ser utilizadas e quais casos são considerados de risco desprezível, mínimo, moderado ou forte no que se refere à ocorrência de RAA.

A NBR 15577 (ABNT, 2008a) não estabelece critérios sobre a avaliação e prevenção da reação álcali-carbonato, uma vez que nunca foi oficializado um caso dessa reação em estruturas de concreto no Brasil. Caso haja necessidade de se avaliar a reatividade quanto a combinação de álcalis e agregados carbonáticos, a norma recomenda a utilização das normas canadenses CSA A23.2-14A e CSA 23.2-26A.

- Parte 2: Coleta, preparação e periodicidade de ensaios em amostras de agregados para concreto

A NBR 15577 (ABNT, 2008c) estabelece a forma pela qual devem ser coletadas as amostras de agregado destinados à preparação de concreto, considerando sua potencial reatividade com os álcalis do concreto.

- Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto

A NBR 15577 (ABNT, 2008d) apresenta alguns métodos para análise petrográfica de amostras representativas de rochas para uso em agregados de concreto, enfatizando os fatores condicionantes para a ocorrência de RAA. É o primeiro passo na investigação de agregados potencialmente reativos.

A análise petrográfica depende de uma larga escala de amostras representativas, pois a análise dos resultados é subjetiva, depende da experiência do examinador.

É necessário que se utilizem os métodos de análise petrográfica usuais:

- ✓ Exame macroscópico da amostra e classificação quanto ao tipo (cascalho, pedrisco, fragmento de rocha, testemunho de sondagem ou pedra britada);
- ✓ Avaliação das propriedades físico-mecânicas e classificação da rocha constituinte como: muito coerente, coerente, pouco coerente ou friável;
- ✓ Exame macroscópico da rocha constituinte e registro da cor e da estrutura (maciça, foliada, bandada etc.).

No entanto, apenas a caracterização mineralógica e a análise petrográfica isoladas não são suficientes para avaliar a probabilidade de ocorrer RAA, embora forneçam informações importantes para essa avaliação.

A norma brasileira também orienta a execução de análise microscópica, observando os seguintes aspectos importantes para a RAA:

- ✓ Textura dos grãos;
- ✓ Granulação (distinção de matriz e cimento se houver) e classificação como grossa, média ou fina);
- ✓ Composição mineralógica com os principais minerais subordinados. Caso haja minerais opacos, um petrógrafo deve indicar o percentual de ocorrência (estimado ou por contagem). Os sulfetos (minerais opacos) merecem atenção especial, pois levam a manifestações patológicas não somente no âmbito da RAA;
- ✓ Presença de minerais e fases deletérias quanto à RAA, estimando seu teor e modo de ocorrência;
- ✓ Estimativa da quantidade de quartzo microgranular (menor que 0,5 mm);
- ✓ Havendo feldspato, é necessário indicar sua textura (mirmequítica, pertítica ou não aplicada);
- ✓ Indicação da rocha como sã, pouco alterada ou alterada e descrição dos minerais específicos;
- ✓ Indicação da natureza da rocha (ígnea, sedimentar ou metamórfica) e classificação petrográfica da rocha.

Segundo a norma, os materiais reativos considerados são: opala, tridimita ou cristobalita, vidro vulcânico ácido, intermediário ou básico para minerais com cristalinidade baixa ou sílica metaestável e vidros vulcânicos. Dos minerais contendo quartzo, são considerados reativos: calcedônia, quartzo micro e criptocristalino, quartzo macrogranular, com retículo cristalino deformado, rico em inclusões, intensamente fraturado, com quartzo microcristalino no contato do grão. A norma também apresenta um limite máximo para alguns minerais: 5% (quartzo deletério),

3% (calcedônia), 1% (tridimita ou cristobalita), 3% (vidro vulcânico) e 0,5% (opala). Entretanto, com base em sua experiência e nas feições presentes, o petrógrafo pode admitir limites distintos.

Esse método é similar ao método americano C295/ C295M (ASTM INTERNATIONAL, 2015a).

- Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado

A NBR 15577 (ABNT, 2008b), em sua quarta parte, apresenta um método acelerado de ensaio que, por meio da variação de comprimento de barras de argamassa, determina a suscetibilidade de um agregado participar de RAA na presença de hidroxila associada aos álcalis com cimento padrão.

Este ensaio consiste em preparar uma amostra de agregado miúdo padronizada pela granulometria e quantidade de material retido especificada pela norma. O material é utilizado para moldagem de barras de argamassa com a dosagem também especificada pela norma. É utilizado o cimento Portland CP V ARI, o cimento mais puro produzido no Brasil.

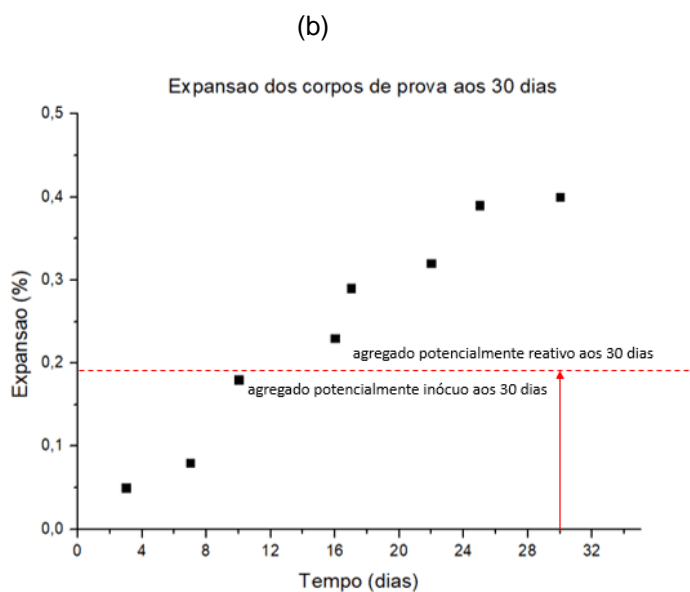
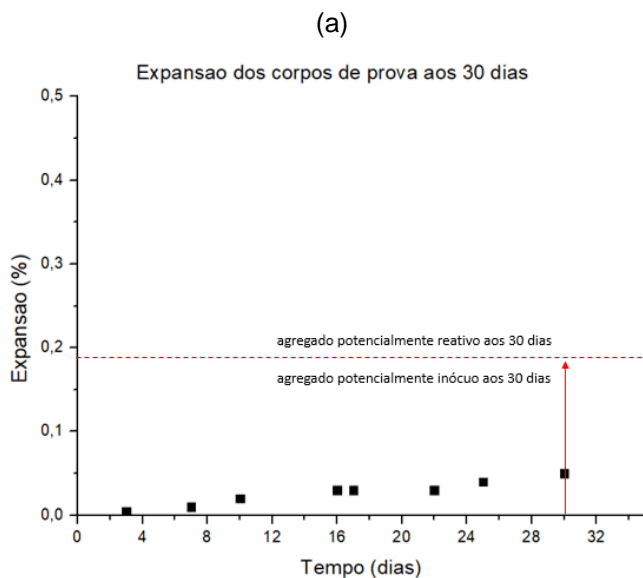
Os CPs têm dimensão 2,5 mm x 2,5 mm de seção transversal e 285 mm de comprimento, com um pino nas faces menores de 5 mm. A norma orienta para o preenchimento em duas camadas, cada uma adensada com 20 golpes de soquete.

As medidas de expansão dos CPs são feitas em idades obrigatórias: medida preliminar (idade: 1 dia), medida zero (idade: 2 dias), medida 4 (idade: 16 dias) e medida 8 (30 dias). Além dessas medidas, são necessárias três medidas, em idade a escolher, entre as medidas zero e 4 e mais três medidas entre as medidas 4 e 8.

Os resultados devem ser apresentados em forma de gráfico de expansão (em porcentagem) dos corpos de prova (medida relativa entre a idade medida e a medida zero) *versus* tempo (em dias). Caso a expansão exceda 0,19%, o agregado é considerado potencialmente reativo. Caso não exceda, é considerado

potencialmente inócuo, como pode ser observado no exemplo da Figura 11, (a) e (b).

Figura 11 - Exemplo de apresentação gráfica de resultado do ensaio de RAA acelerado em argamassas quando o agregado é potencialmente inócuo (a) e potencialmente reativo (b)



Fonte: adaptado de Quitete (2016)

Após a avaliação proposta neste ensaio, se os CPs expandirem 0,19% ou mais em 30 dias (28 dias de exposição dos corpos de prova em solução agressiva de hidróxido de sódio), podem ser seguidas três alternativas:

- ✓ Realização do ensaio de longa duração de prismas de concreto (NBR 15577 (ABNT, 2008e);
- ✓ Realização de experimento de mitigação de expansão (NBR 15577 (ABNT, 2008f);
- ✓ Uso de outro agregado e reinício do processo de avaliação da suscetibilidade de ocorrência de RAA.

Esse método é similar ao método americano da C227 – 10 (ASTM INTERNATIONAL, 2010). Entretanto, a norma americana orienta para a execução do ensaio por um ano, sendo medidas expansões aos 14 dias, 1, 2, 3, 4, 6, 9 e 12 meses. Os corpos de prova não são imersos em solução de hidróxido de sódio, apenas em água a $(38 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

- Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado

A NBR 15577 (ABNT, 2008f), em sua quinta parte, apresenta um método de ensaio acelerado para determinar a suscetibilidade de cimentos Portland, em combinação ou não com adições pozolânicas, em mitigar a variação de comprimento de barras de argamassa elaboradas com agregados potencialmente reativos.

As medidas mitigadoras de RAA consideradas pela norma são:

- ✓ Uso de um tipo de cimento Portland apropriado para inibição da reação;
- ✓ Incorporação ou aumento dos teores de sílica ativa ou metacaulim na barra de argamassa;
- ✓ Troca de agregado, quando o potencial reativo for muito elevado.

- Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto

A NBR 15577 (ABNT, 2008e), em sua última parte, apresenta um método de longa duração para avaliar, por meio da variação de comprimento de prismas de concreto, a suscetibilidade de um agregado participar da RAA em presença de

hidroxila associada aos álcalis com cimento padrão e adição suplementar de hidróxido de sódio.

São moldados corpos de prova de concreto de dimensões 75 mm x 75 mm de seção transversal e 250 mm de comprimento. O cimento utilizado deve ser o CP V ARI. Os agregados, assim como na parte 4 da norma, são definidos de acordo com porcentagens individuais em massa de cada faixa de granulometria especificada.

O ensaio dura pelo menos um ano e são considerados reativos os agregados dos quais os corpos de prova apresentarem expansão igual ou maior que 0,04%.

Esse método é similar ao método aplicado na norma americana C1293 – 08b (ASTM INTERNATIONAL, 2015b).

Ao final de todos os ensaios realizados e com os resultados obtidos sobre análise da estrutura e sua condição de exposição ambiental, histórico de uso dos agregados, ensaios de materiais e avaliação da eficiência das medidas mitigadoras da expansão, é possível afirmar com grande probabilidade de acerto sobre a possibilidade de se usar ou não um agregado para produção de concreto que não vá apresentar RAA durante sua vida útil.

É importante mencionar que foi publicada uma nova versão da NBR 15577 (ABNT, 2018b) em 2018, entretanto, na época da publicação o experimento de RAA desta pesquisa já havia sido realizado, de forma que preferiu-se apresentar a norma como foi utilizada. A revisão da norma tem uma parte adicional em relação à norma de 2008, a parte 7, que será explicada a seguir:

- Parte 7 – determinação da expansão em prismas de concreto pelo método acelerado

Essa parte da norma estabelece um método acelerado de ensaio para avaliar, por meio da variação de comprimento de prismas de concreto, a suscetibilidade de um agregado participar da RAS na presença de íons hidroxila associados aos álcalis

(sódio e potássio), fazendo-se uso de cimento-padrão com adição suplementar de hidróxido de sódio por um período de 20 semanas.

São moldados três prismas de concreto de seção quadrada com $(75,0 \pm 0,7)$ mm de lado e 285 mm de comprimento com traço estabelecido pela norma. O concreto é adensado em duas camadas em mesa vibratória. Em seguida, o molde é levado a câmara úmida por (24 ± 1) h e, após esse período, os prismas são desmoldados.

Imediatamente após desmoldados, os prismas devem ser pesados e deve ser feita uma leitura inicial de comprimento. Em seguida, eles vão para um recipiente com água a (23 ± 2) °C por (30 ± 5) min. Após esse período, os prismas devem ser pesados novamente (a massa obtida deve ser ligeiramente superior à obtida após a desmoldagem) e deve ser feita uma nova medida de comprimento, que deve ser igual à inicial. Por fim, os prismas são acondicionados em recipiente fechado com água a (60 ± 2) °C durante todo o ensaio.

Devem ser realizadas leituras de massa e comprimento dos prismas, contadas a partir da moldagem, nas idades de 5, 10, 15 e 20 semanas. Ao final do ensaio, podem ser calculados a variação de massa e a expansão dos prismas.

3.2.1.4 Estudo de reação álcali-agregado em concretos produzidos com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

Até o presente momento, pouco se estudou sobre os efeitos da adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) em concretos no que se refere à avaliação da reação álcali-agregado.

Como fora explicitado no capítulo 2 e, como apresentou todo o estudo de pesquisas realizadas com CBC feito por Moretti (2018), são poucos os trabalhos que utilizam a cinza de bagaço de cana como agregado. Na maioria dos estudos, essas cinzas são usadas como pozolanas.

O único estudo recente efetuado com CBC incorporado ao concreto para avaliação da RAA foi realizado por Kazmi *et al.* (2017). Entretanto, diferentemente do que ocorre nesta pesquisa, a CBC foi utilizada como pozolana. O objetivo da pesquisa foi avaliar se a substituição de cimento Portland por CBC em 10%, 20%, 30% e 40% ajuda no controle da reação álcali-agregado em um concreto produzido com agregado reativo contendo dolomita. Ao final, concluiu-se que os corpos de prova analisados em todos os teores de substituição de cinza expandiram menos que os corpos de prova de concreto convencional e o concreto produzido com 40% de CBC foi o que menos expandiu. Em análise microscópica, os autores observaram microfissuras na matriz do concreto de referência, enquanto nos concretos com CBC a estrutura apresentou-se bastante densa, sem sinais de RAA ou fissuração de outra natureza. Por fim, foi concluído que a composição da CBC ajuda a ligar os álcalis da reação pozolânica, levando à redução da expansão devido à reação álcali-agregado.

3.2.3 Ataque por sulfatos

As matrizes cimentícias estão sujeitas à reação com íons sulfatos presentes em meios aquosos. Esta ação pode ser deletéria e é conhecida como ataque por sulfatos e pode ter origem interna (cimento, agregado e/ ou água de amassamento contaminados) ou externa (contato com solo ou águas contaminados) à matriz. O ataque por sulfatos acarreta na expansão do concreto e conseqüente fissuração, como pode ser observado no exemplo da Figura 12.

O ataque por sulfatos tem duas origens: ataque externo por sulfatos (AES) e ataque interno por sulfatos (AIS) ao concreto. Quando o ataque é de origem externa, o sulfato penetra no concreto em contato com solos, águas e águas de infiltração que estejam contaminados. Nesse contato, o sulfato reage com os produtos de hidratação do cimento ocasionando reações expansivas. Quando o ataque é de origem interna, algum componente da produção do concreto está contaminado com íons sulfatos: o cimento, os agregados ou a água de amassamento. Neste caso, há

grande chance de formação de etringita tardia, que enfraquece a zona de transição e favorece a fissuração da matriz cimentícia.

Figura 12 - Exemplo de estrutura degradada por ataque por sulfatos



Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

Alguns fatores influenciam o ataque por sulfatos: o tipo de sulfato, a composição do cimento, o pH e a temperatura.

3.2.2.1 Tipo de sulfato

Para iniciar o estudo de ataque por sulfatos é importante saber qual o cátion do sal contaminou o concreto analisado. Cada cátion leva a diferentes reações e, principalmente, deve-se atentar para reações de sulfatos trocando cátions com o Ca(OH)_2 gerando hidróxidos de solubilidade variável. Neste estudo, são destaque os sulfatos de sódio, magnésio e cálcio devido às suas agressividade e abundância (SILVA FILHO, 1994). A Tabela 3 apresenta as características dos principais sais de sulfato.

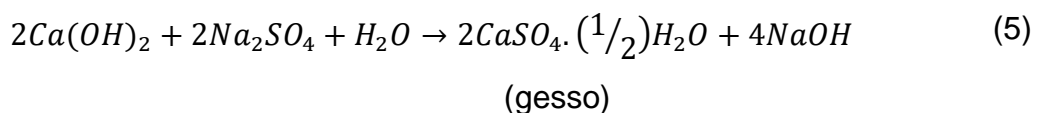
Tabela 3 - Características dos principais sais selenitosos

TIPO	CÁTION	COR	SOLUBILIDADE	ORIGEM	AGRESSIVIDADE
K₂SO₄	Potássio	Branca	Baixa	Água do mar/ subterrânea	Elevada
NH₄SO₄	Amônia	Branca	Alta	Fáb. explosivos/ coque/ ind. quím./ águas sub.	Elevada
NA₂SO₄	Sódio	Branca	Alta	Ind. quím./ leite de mar/ água do mar	Elevada
CASO₄	Cálcio	Branca	Baixa	Águas subterrâneas/ escória de carbono	Elevada
MGSO₄	Magnésio	Branca	Alta	Água do mar/ subterrânea	Elevada
CUSO₄	Cobre	Branca	Alta	Conservação de madeiras/ galvanotecnia	Elevada
FESO₄/ FE₂(SO)₄	Ferro	Verde/ branca	Alta	Desinfetante/ tinturaria/ tratamento de água	Elevada
ZNSO₄	Zinco	Branca	Baixa	Ind. químicas/ tinturarias	Média
KALSO₄	Potássio/ alumínio	Branca	Baixa	Indústrias químicas	Média
PBSO₄	Chumbo	Branca	Muito baixa	Indústrias químicas	Reduzida
COSO₄	Cobalto	Vermelha	Baixa	-	Reduzida
NISO₄	Níquel	Verde	Baixa	Indústrias químicas	Reduzida

Fonte: Silva Filho (1994)

- Sulfato de sódio

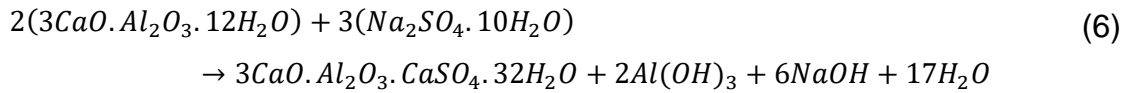
A Equação 5 apresenta a conversão do hidróxido de cálcio, reagido com o sulfato de sódio, gerando gesso e liberando hidróxido de sódio.



Esse ataque é do tipo ácido e os produtos da reação apresentam volume 100% maior que os reagentes. O hidróxido de cálcio, em água corrente, pode ser totalmente lixiviado, entretanto, quando há acúmulo do produto NaOH, o equilíbrio da reação é atingido e uma parte do SO₃ é depositado como sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita). Em suma, o sulfato de sódio hidratado ataca tanto o hidróxido de

cálcio, quanto o aluminato tricálcico hidratado (C₃A), conforme a Equação 6 (SILVA FILHO, 1994; NEVILLE, 2016).

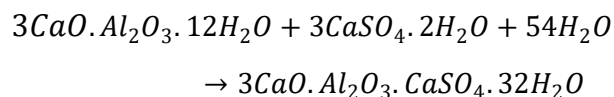
(aluminato tricálcico)



- Sulfato de cálcio

Sulfato de cálcio ocorre na natureza tanto em sua forma anidra (gesso), quanto em sua forma hidratada (gipsita) – formados na reação da Equação 5 - e, nos concretos ataca somente o C₃A, formando trissulfoaluminato (etringita), como mostra a Equação 7 (SILVA FILHO, 1994; NEVILLE, 2016).

(gipsita) (7)

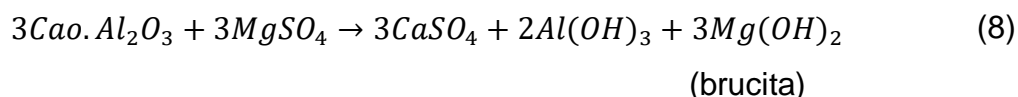


Segundo Silva Filho (1994), embora a solubilidade do CaSO₄ seja baixa (0,2%), ele é bastante agressivo, pois causa um incremento de volume, uma vez que a etringita ocupa um volume 2,5 vezes maior que o C₃A. Uma pequena quantidade de sulfato de cálcio já é incorporada ao clínquer na fabricação de cimento para regularizar o tempo de pega. Porém, isso não contamina as matrizes cimentícias, pois, durante a dissolução de compostos anidros, forma-se monossulfato hidratado de cálcio, ao invés de trissulfato. Nesse caso, não há acúmulo de tensões da cristalização do monossulfato, uma vez que a massa ainda não endureceu completamente. Entretanto, quando o concreto endurecido é exposto à solução externa de sulfato de cálcio, as tensões geradas elevam a pressão no interior deste, devido ao sal se recristalizar na forma de trissulfato.

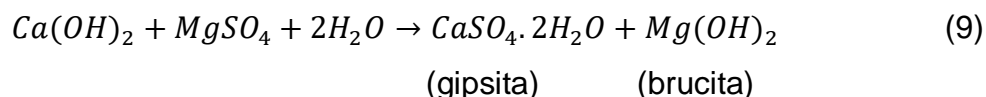
- Sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio causa degradação intensa do concreto, pois reage com o hidróxido de cálcio e os aluminatos, além de reagir com os silicatos hidratados. Ou seja, atinge a estrutura resistente do concreto. Esse tipo de sulfato é, portanto, potencialmente mais perigoso, embora visualmente não se possa observar a diferença.

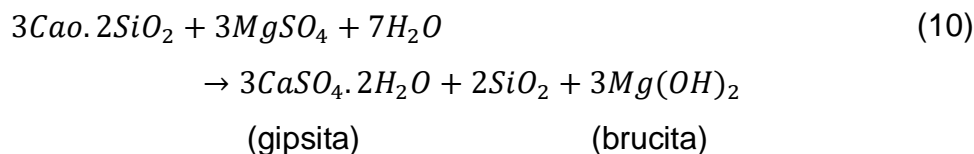
Primeiramente, o sulfato de magnésio reage com o C₃A, conforme a Equação 8:



Em sequência, o sulfato de magnésio ataca a portlandita (hidróxido de cálcio), conforme a Equação 9:



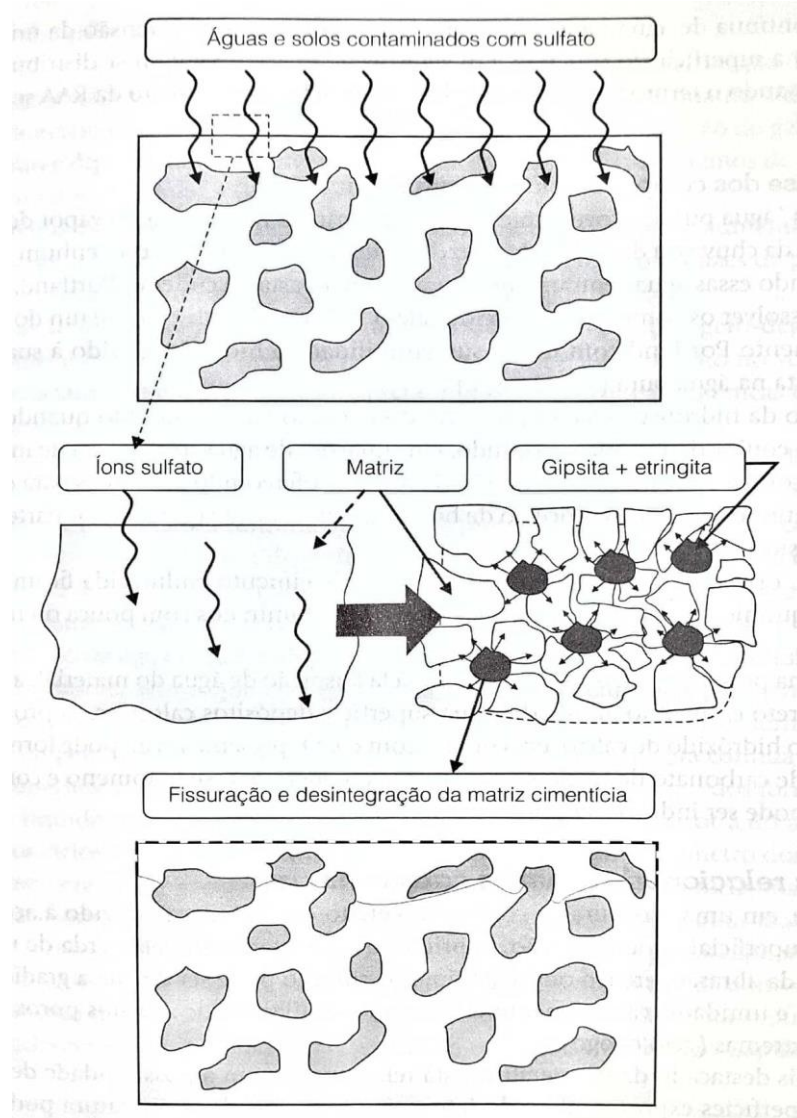
Por fim, o sulfato de magnésio ataca os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), Equação 10, resultando também na formação de gipsita e brucita:



A formação de brucita, composto gelatinoso, presente em todas as etapas da ação do sulfato de magnésio, ocasiona a formação de uma película que dificulta migração de íons nos poros do concreto. Entretanto, sob o efeito de águas correntes, esse gel é lixiviado e essa “ação protetora” da brucita não mais cessa as reações (SILVA FILHO, 1994).

No geral, então, o ataque por sulfatos causa a desintegração da matriz cimentícia, como é possível observar na Figura 13.

Figura 13 - Representação da desintegração da matriz cimentícia causada pelo ataque por sulfatos



Fonte: Ribeiro *et al.* (2018)

3.2.2.2 Composição do cimento

A composição química do cimento interfere primordialmente no ataque por sulfatos. A NBR 15900 (ABNT, 2009a) limita o teor de sulfato na água a 2000 mg/l enquanto a norma C150/C150M (ASTM INTERNATIONAL, 2017) limita a quantidade de sulfato no cimento Portland a 3%. Entretanto, é interessante atentar também para o limite de C_3A no cimento, indicado pela mesma norma americana como 5% (para o

CP V ARI), pois embora a reação expansiva desse componente não seja a única, é a que mais compromete a resistência da pasta de cimento (SILVA FILHO, 1994).

Segundo Mehta e Monteiro (2014), limitando o C_3A como orienta a norma estadunidense, a matriz cimentícia resiste a ações moderadas de sulfatos (formação de etringita apenas). No entanto, caso a matriz seja contaminada por mais de 1500 mg/l de sulfatos (de cálcio ou magnésio), o CP V ARI pode não barrar a troca catiônica que resulta na formação de gipsita, notadamente se o teor de C_3S for alto. Nesse caso, os cimentos com escória de alto forno (com mais de 50% de escória) e os cimentos pozolânicos (com mais de 25% de pozolanas naturais) são mais eficientes, pois contém pouco ou nenhum hidróxido de cálcio na hidratação.

3.2.2.3 Potencial hidrogeniônico

O pH da solução de sulfato influencia nitidamente na agressividade da reação expansiva no ataque por sulfatos. Nas reações das Equação 8, Equação 9 e Equação 10, quando ocorre a formação da brucita, há um grande consumo de portlandita, acarretando a descalcificação da estrutura (SOUZA, 2006).

Feng *et al.* (2018) produziram modelo microestrutural para a simulação de ataque externo por sulfatos. Sobre a influência do pH no ataque, concluíram que, especialmente quando há carbonatos solúveis presentes na reação, a redução do pH na solução de poros (ocasionada pela entrada de sulfatos) desestabiliza significativamente o monossulfato de cálcio e acelera o crescimento da etringita tardia.

3.2.2.4 Temperatura

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de qualquer reação química. A associação do aumento da temperatura com o ataque por sulfatos está na formação da etringita tardia (*Delayed Ettringite Formation* - DEF). Segundo Mehta e Monteiro (2014), a etringita não é estável acima dos 65 °C. Quando essa temperatura é atingida, a etringita se decompõe em monossulfato hidratado e os íons sulfato liberados nessa decomposição são adsorvidos pelo silicato de cálcio

hidratado. Em idades avançadas, a formação da nova etringita causa expansão e consequente fissuração na matriz cimentícia.

3.2.2.5 O ataque interno por sulfatos e a formação da etringita tardia

Como mencionada no item anterior, há um consenso entre os pesquisadores de que a DEF não é estável acima de 65 °C e de que essa formação está associada à existência de fontes internas de sulfatos, sendo a etringita formada pouco cristalina (MEHTA e MONTEIRO, 2014). No entanto, há uma discordância sobre os fatores que influenciam na DEF. Alguns autores acreditam que a cura térmica e a adsorção de íons sulfato pelo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), presente no cimento, é essencial para a DEF. No entanto, outros autores, como Collepari (2003), que realizou um extenso estudo sobre o estado da arte da DEF no ataque por sulfatos, observaram que a DEF não está restrita à cura térmica e à adsorção pelo C-S-H em meio a sulfato.

A hipótese bem fundamentada de Collepari (2003) é a que segue:

1. O concreto apresenta microfissuras advindas do processo de fabricação ou de mecanismos de degradação, aumentando sua permeabilidade;
2. Íons sulfato penetram no concreto ou são produzidos no processo de hidratação do cimento;
3. Há umidade suficiente para migração iônica no interior do concreto;
4. Deposita-se a etringita no interior das microfissuras, propagando-se por expansão ou crescimento de cristais de etringita.

A representação da hipótese de Collepari (2003) é observada na Figura 14.

Segundo Neville (2016), caso a temperatura no interior do concreto contaminado por sulfatos atinja de 70 °C a 80 °C, este sofre expansão e fissuração devido à lenta DEF. O concreto, então, sofrerá os efeitos nocivos dessa reação: perda de resistência, diminuição do módulo de elasticidade e, em algumas situações, fissuração.

Figura 14 - Formação da etringita tardia (DEF)

- Retração térmica e por secagem restringida;
- Cura a vapor por alta temperatura;
- Carregamento severo durante o uso;
- Distribuição de tensão excessiva e não-uniforme no concreto protendido.



Fonte: adaptado de Collepari (2003)

Collepari (2003), ainda, realizou a diferenciação das reações de AES e AIS.

Para o autor, a AES ocorre seguindo as condições:

- ✓ Sulfato presente na água ou no solo penetra no concreto;
- ✓ Os concretos são permeáveis;
- ✓ A umidade, presente nas soluções de poro dos concretos, favorece a difusão dos sulfatos.

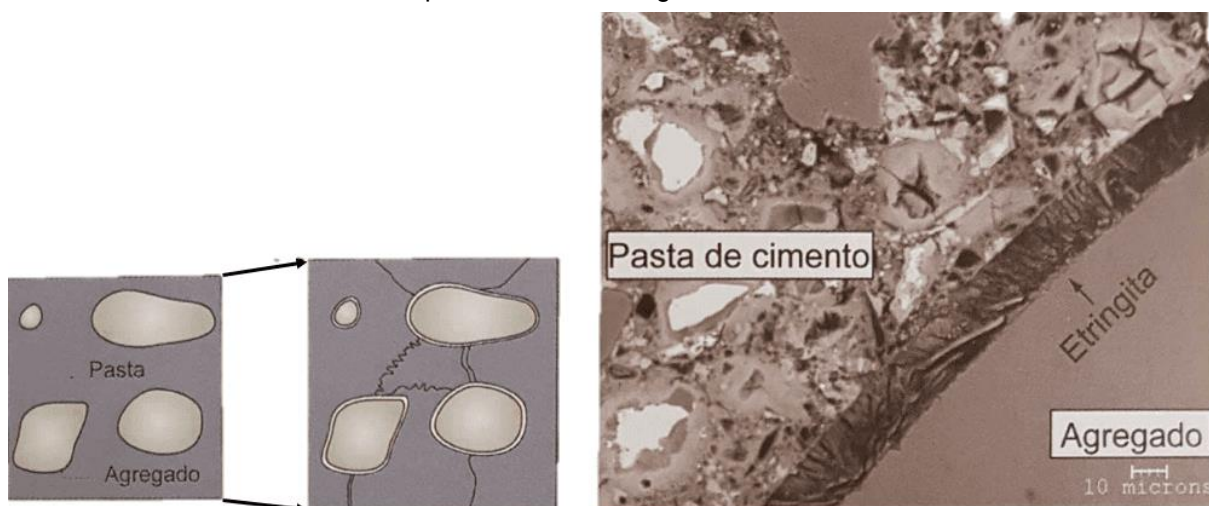
Já no AIS, as condições são as seguintes:

- ✓ O ataque de sulfatos ocorre devido à presença de agregados contaminados com gipsita ou devido à decomposição térmica da etringita;
- ✓ A ocorrência de microfissuras preliminares favorece o depósito de cristais de etringita;
- ✓ A umidade, presente nas soluções de poro dos concretos, favorece a difusão dos sulfatos.

É importante salientar, portanto, que, segundo o pesquisador, a presença de etringita primária, formada na hidratação do cimento, na presença de altas temperaturas decompõe-se e forma monossulfato hidratado ($C_3A.CS.H_{18}$). Quando o monossulfato volta a se transformar em etringita – agora, secundária – devido a diminuição da temperatura, a matriz fissa.

Na Figura 15 observa-se um esquema e o exemplo de uma micrografia realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em uma amostra de argamassa com formação de etringita tardia (DEF).

Figura 15 - Representação esquemática da expansão da argamassa causada pela DEF e micrografia obtida por MEV de uma argamassa com DEF



Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

3.2.2.6 Experimento para verificação do ataque por sulfatos

Como já mencionado, não há norma para verificação do ataque interno por sulfatos.

A NBR 15900 (ABNT, 2009a) limita a presença de íons sulfato na água de amassamento de concretos em 2000 mg/l. Já a NBR 12655 (ABNT, 2015b) impõe limites sobre a presença de sulfatos em soluções às quais o concreto pode estar exposto, conforme mostra a Tabela 4.

No Brasil, o experimento realizado para verificação do ataque por sulfatos de origem externa é normalizado pela NBR 13583 (ABNT, 2014c), norma similar à C1012 (ASTM INTERNATIONAL, 2019). A norma brasileira estabelece o método para a determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio.

Tabela 4 - Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos

Condições de exposição em função da agressividade	Sulfato solúvel em água (SO_4^{2-}) presente no solo (% em massa)	Sulfato solúvel (SO_4^{2-}) presente na água (ppm)	Máxima relação a/c, em massa, para concreto com agregado normal	Mínimo f_{ck} (para concreto com agregado normal ou leve) em MPa
Fraca	0,00 a 0,10	0 a 150	*	*
Moderada	0,10 a 0,20	150 a 1500	0,50	35
Severa	Acima de 0,20	Acima de 1500	0,45	40

*conforme Tabela 2 da NBR 12655 (ABNT, 2015b)

Fonte: NBR 12655 (ABNT, 2015b)

Para realização do ensaio, utiliza-se solução de sulfato de sódio de 10% (100 g de Na_2SO_4 por litro de água), com pH entre 6 e 8. A argamassa dosada deve ter 3,2 partes de areia, composta em quatro frações, para cada parte de cimento e fator água/cimento de 0,60. Não há procedimento orientado para a mistura da argamassa. A norma orienta para a moldagem de quatro CPs de cada traço para cada tipo de cura, embora permita a produção de três CPs também.

Nesse ensaio, objetiva-se comparar corpos de prova submetidos à cura em cal (referência) com CPs submetidos à cura em solução de sulfato de sódio, seguindo o procedimento que segue:

- Cura inicial: após a moldagem, os CPs ficam em cura úmida durante 40 h a 48 h;
- Cura intermediária: os CPs saem da câmara úmida e vão para um recipiente fechado com solução saturada de cal por 12 dias;
- Cura final em solução saturada de cal e em solução agressiva de sulfato de sódio: os CPs destinados à cura em solução saturada de cal permanecem no recipiente da cura intermediária, mas vão para estufa a (40 ± 2) °C por 42 dias. Já os CPs destinados à cura em solução agressiva de sulfato de sódio são colocados em recipiente fechado com a solução de sulfato de sódio preparada e o recipiente também vai para estufa a (40 ± 2) °C por 42 dias.

As medidas de comparação de comprimento dos CPs é feita da mesma maneira que na NBR 15577 – parte 4 (ABNT, 2008b). As idades de medida são padronizadas pela NBR 13583 (ABNT, 2014c) e feitas aos 14 dias (medida inicial - dia em que os CPs passam da cura intermediária para a cura final), aos 28 dias, aos 42 dias e aos 56 dias.

O resultado das medidas é expresso em expansão relativa dos CPs em cada idade relacionada à medida inicial (como no exemplo da Figura 16) e em expansão média (diferença entre a expansão relativa dos CPs em solução de sulfato de sódio e dos CPs em solução de cal (como no exemplo da Figura 17).

Há algumas diferenças entre a norma brasileira e a americana, C1012 (ASTM INTERNATIONAL, 2019), que podem ser observadas na Tabela 5. Principalmente, é possível observar que a norma americana orienta para serem realizadas medidas de expansão por um ano ou mais se necessário, enquanto a brasileira orienta para apenas 42 dias de exposição da argamassa ao ataque externo por sulfatos. Entretanto, a concentração da solução de sulfato de sódio preparada para exposição dos CPs é diferente: a norma americana sugere a execução de uma solução de 50 g/l de Na_2SO_4 em água, enquanto a brasileira, 100 g/l.

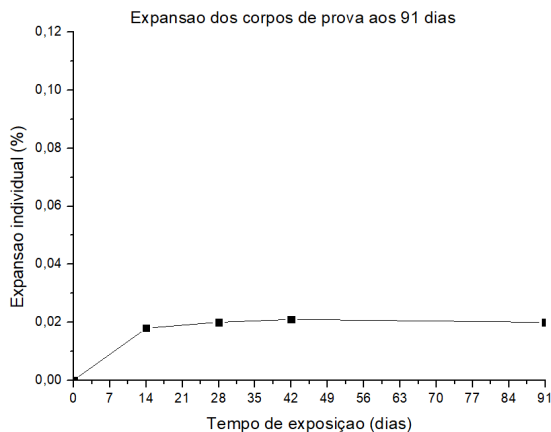
Naturalmente, pode-se observar que a NBR 13583 (ABNT, 2014c) pretende acelerar o ataque por sulfatos mais que a C1012 (ASTM INTERNATIONAL, 2019). Mesmo assim, o tempo de medição de expansão dos CPs não é suficiente para verificar o efeito do ataque nas argamassas. O estudo realizado por Schamlz (2018), por exemplo, seguiu o método da NBR 13583 (ABNT, 2014c), mas teve que estender o ensaio por 91 dias para obter variação dimensional em seus CPs. Além de propor uma avaliação da variação dimensional por menor tempo, a norma brasileira limita a comparação com resultados internacionais, que normalmente seguem a norma americana.

Tabela 5 - Diferenças entre a norma brasileira e a americana de ataque por sulfatos

Quesitos para comparação	NBR 13583 (ABNT, 2014c)	C1012 (ASTM INTERNATIONAL, 2019)
Concentração de Na₂SO₄	100 g/l de Na ₂ SO ₄ em água	50 g/l de Na ₂ SO ₄ em água
Traço	1 (cimento):3,2 (areia) Não menciona relação a/c	1 (cimento):2,75 (areia) Relação a/c = 0,485
Corpos de prova	3 ou 4 barras de argamassa para avaliação do ASE por traço	6 barras para avaliação do ASE e 21 cubos para resistência à compressão por traço
Temperatura de cura	Cura inicial: (25 ± 2) °C Cura final: (40 ± 2) °C	Cura inicial: (35 ± 3) °C Cura final: (23 ± 2) °C
Início da cura final	Após 12 dias de moldagem	Após a resistência à compressão alcançar 20 MPa
Idades de medição	14, 28 e 42 dias de exposição na solução de Na ₂ SO ₄	1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas após exposição na solução de Na ₂ SO ₄ e medidas subsequentes em 4, 6, 9 e 12 meses (estender até 15 e 18 meses caso necessário)

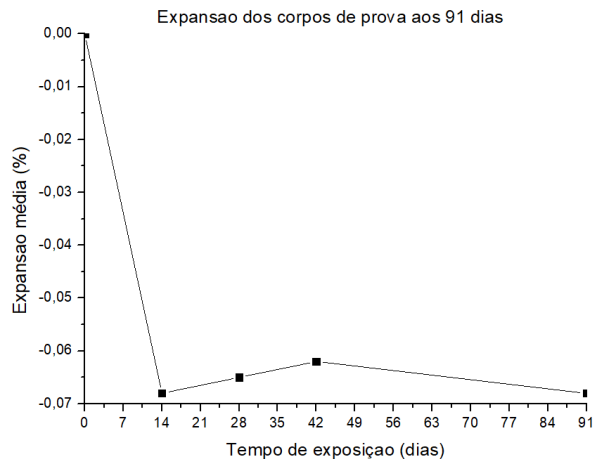
Não há limite de expansão dos CPs sugerido pelas normas brasileira e americana quanto ao ataque externo por sulfatos.

Figura 16 - Exemplo de resultado de expansão de CPs submetidos ao ataque externo por sulfatos



Fonte: adaptado de Schmalz (2018)

Figura 17 - Exemplo de resultado de expansão média de CPs submetidos ao ataque por sulfatos de origem externa



Fonte: adaptado de Schmalz (2018)

3.2.2.7 Pesquisas sobre ataque por sulfatos em concretos com cinza do bagaço de cana-de-açúcar

A única pesquisa encontrada sobre a avaliação do ataque por sulfatos em concretos produzidos com cinza de cana-de-açúcar foi mencionada no capítulo 2. O trabalho de Pereira *et al.* (2015) comprovaram que a utilização dessa cinza fez com que a resistência do concreto quanto à penetração de sulfatos aumentasse. A adição mineral da cinza mostrou boas propriedades cimentícias como escória de alto forno em sistemas ativados por álcalis.

3.3 Mecanismos de deterioração de armaduras

Afirma Gentil (1996) que a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação metálica, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos.

No concreto armado, há mecanismos que propiciam a ocorrência de corrosão do aço. São eles: o fenômeno da carbonatação e a penetração de íons cloreto.

A deterioração de materiais é fruto de processos físico-químicos na interação desses materiais com o ambiente em que estão inseridos. Essa interação ocorre em função das características dos materiais e dos mecanismos que regem os agentes agressivos do meio.

O concreto armado, em especial, deve ser analisado frente a algumas agressões específicas. Sua durabilidade depende diretamente de suas características (relação água/ cimento, resistência à compressão) e da espessura do cobrimento da armadura (CARVALHO e FIGUEIREDO FILHO, 2014). Além disso, a porosidade do concreto deve ser considerada, uma vez que é caracterizada pela presença de microestruturas de poros de várias dimensões, através das quais podem penetrar substâncias presentes no ambiente (BERTOLINI, 2010).

Em geral, considera-se a resistência à compressão do concreto sua principal característica e fator que define sua durabilidade. Entretanto, é sabido que considerar a resistência à compressão isoladamente é inconclusivo quando o que se quer é avaliar a durabilidade do componente. Para tanto, são necessários além de ensaios de estudo de propriedades físicas e mecânicas do concreto, ensaios específicos de durabilidade e corrosão de armaduras.

A perda de durabilidade das estruturas de concreto é dada essencialmente pela agressividade do meio em que esta está inserida, o que se relaciona diretamente com as ações físicas e químicas que atuam sobre uma estrutura. Esse fato independe muitas vezes das ações mecânicas sofridas pelos concretos, exceto se essas ações provocarem a fissuração do concreto.

Os mecanismos que deterioram as armaduras são uma das principais preocupações no que se refere à vida útil de uma estrutura de concreto armado. A corrosão de armaduras, provocada por quaisquer que sejam esses mecanismos de deterioração, geram manifestações patológicas nos concretos, tais como expansão, fissuração, lascamento do cobrimento do concreto armado e, principalmente, danos estruturais resultantes da perda de aderência das barras de aço com o concreto.

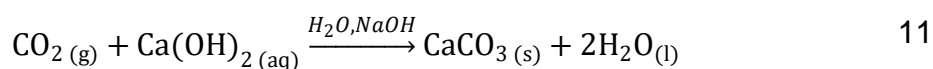
Há dois mecanismos que podem resultar na deterioração de armaduras causando sua corrosão: a carbonatação de concretos e a penetração de íons cloreto no concreto.

O fenômeno da carbonatação é importante na verificação da durabilidade do concreto, principalmente em cidades com alta taxa de motorização e/ ou muito industrializadas. Em suma, locais com alta concentração de CO₂.

Segundo Helene (1981), a máxima velocidade de carbonatação ocorre quando a umidade relativa é mantida entre 60% e 85%, sendo que fora dessa faixa, a carbonatação é praticamente insignificante. Além disso, o tipo de concreto também interfere no fenômeno. Quanto mais alto for o fator água-cimento, mais poroso é o concreto, aumentando a chance de propagação da frente de carbonatação. Também, um concreto mal adensado pode ser mais poroso, igualmente aumentando a chance de penetração do CO₂ no concreto.

A carbonatação é uma reação físico-química que ocorre nos concretos (compostos altamente alcalinos), que diminui o pH destes. Dessa forma, o pH praticamente neutro, que se estabelece com esse processo de carbonatação, faz com que as barras de aço do concreto armado encontrem ambiente favorável à sua despassivação. O aço despassivado fica vulnerável à propagação da corrosão.

A reação de carbonatação pode ser resumida pela Equação 11 (HELENE, 1993).

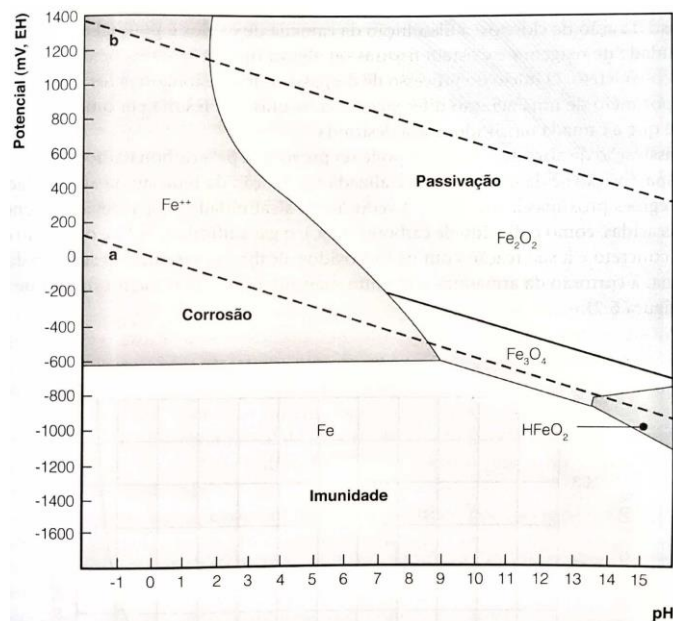


Observa-se, na Equação 11, que o hidróxido de cálcio (portlandita), presente na composição dos concretos, em meio aquoso e, na presença de hidróxido de sódio, reage com o gás carbônico que penetra do meio para o concreto. O resultado dessa reação é a formação de água e de carbonato de cálcio, um composto sólido que preenche os poros presentes no concreto. Embora esse preenchimento dos

poros confira ao concreto uma maior resistência, já que o hidróxido de cálcio é solúvel e o carbonato de cálcio, sólido, sua formação ocorre com consumo de álcalis da pasta de cimento (hidróxido de cálcio) e, principalmente, com diminuição do pH do concreto.

A camada passivadora das barras de aço do concreto armado é estável em um pH entre 11,5 e 12 (Figura 18). Logo, valores abaixo deste índice, verificados em regiões carbonatadas de concreto (normalmente possui pH de 9), resultam na destruição da camada passivadora, deixando-a suscetível à corrosão, devido à presença de água no concreto. Vale ressaltar que a corrosão de aço que ocorre em meio aquoso é o principal tipo de corrosão de armaduras que se observa na construção civil.

Figura 18 – Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-H₂O a temperatura de 25 °C, sendo as retas inclinadas a e b indicando equilíbrios eletroquímicos dependentes do potencial e do pH e a região compreendida entre elas é o domínio de estabilidade termodinâmica da água

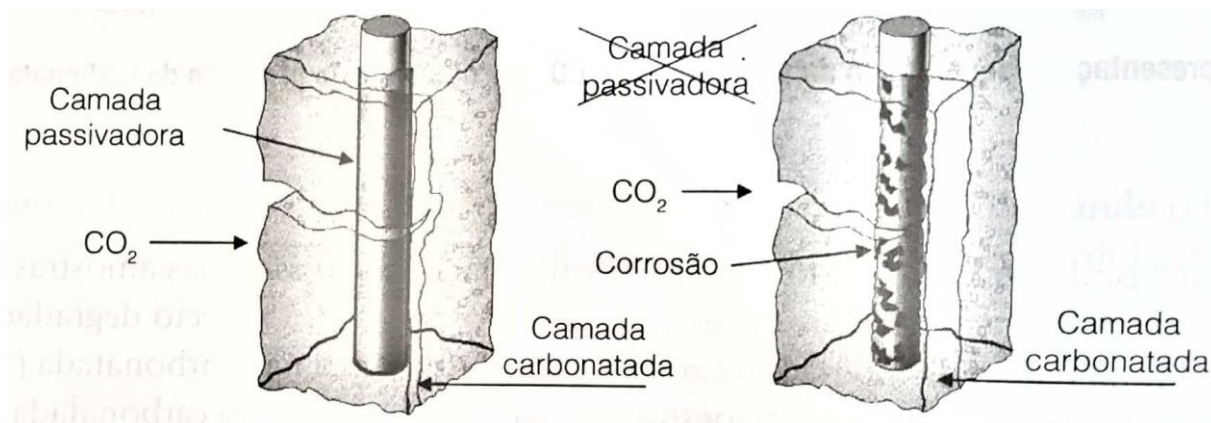


Fonte: adaptado de Ribeiro *et al.* (2018)

Corrosão em meio aquoso ocorre quando um metal entra em contato com soluções aquosas, o que excita o movimento de elétrons ao longo do trecho da armadura na presença dessas soluções. Assim, inicia-se um movimento de íons na superfície do metal através do eletrólito (meio aquoso), formando uma pilha ou

célula de corrosão (Figura 19). A corrosão do aço, que acontece devido à carbonatação, é do tipo generalizada na superfície do aço.

Figura 19 - Representação esquemática do processo de carbonatação



Fonte: Ribeiro *et al.* (2018)

A formação de portlandita nos concretos, como já mencionado, aumenta a resistência deste, além de servir como uma proteção para a própria propagação da frente de carbonatação (ALMEIDA, 2013). Isso se dá uma vez que a portlandita preenche poros do concreto, diminuindo a possibilidade de o dióxido de carbono penetrar no concreto por esses poros.

Na Figura 20 observa-se a imagem de uma ponte carbonatada na Eslováquia como um exemplo de concreto que sofreu carbonatação.

Segundo Silva (2006), o problema mais sério que existe em uma estrutura de concreto armado é a penetração de íons cloreto, pois esses íons são capazes de provocar a corrosão de armaduras mesmo em pH elevado.

É possível encontrar os íons cloreto de diversas formas na natureza: água marinha, maresia, aceleradores de pega com CaCl_2 , locais com poluentes industriais, locais que foram limpos com ácido muriático, entre outros.

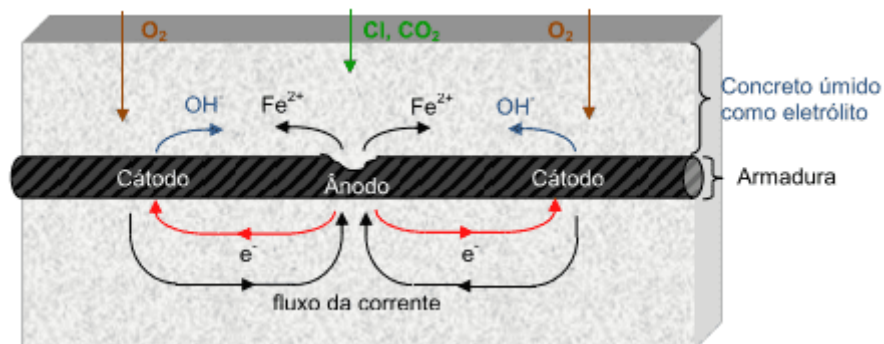
Figura 20 - Exemplo de concreto carbonatado em ponte



Fonte: Janotka, Bacuvcik e Paulik (2018)

Cascudo (2000) pontua que os cloretos só apresentam risco às armaduras de concreto quando estão livres, ou seja, na forma de íons cloreto (Cl^-). Esses íons agem de forma localizada e rompem de forma local o filme de passivação, diferentemente da ação na carbonatação, que provoca uma corrosão generalizada. A corrosão do aço por cloretos, então, acarreta a formação de pites, pontos de corrosão que têm pequena área, mas podem ser profundos.

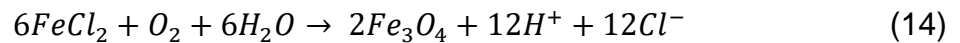
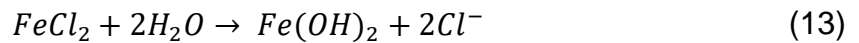
Figura 21 - Esquema de corrosão de armadura provocada por íons cloreto



Fonte: Almeida (2013)

A Figura 21 é uma representação esquemática da corrosão do aço pontual que ocorre devido à penetração de cloretos no concreto armado.

As equações químicas que regem a corrosão de aço na presença de íons cloreto são dadas nas Equação 12, Equação 13 e Equação 14.



Como é possível perceber, após a corrosão da armadura (formação de óxido de ferro), ainda são formados seis vezes mais íons cloretos, que ficam susceptíveis no concreto para continuação da corrosão do aço.

Na Figura 22 observa-se uma ponte na Austrália suscetível à ação constante de íons cloreto.

Figura 22 - Exemplo de ponte submetida à ação direta de íons cloreto



Fonte: *Concrete Inspection and Testing* (2018)

3.3.1 Passivação de armaduras

As barras de aço dentro do concreto armado que não sofreram nenhuma deterioração encontram um ambiente de pH que pode variar de 12 a 14, ou seja, um pH extremamente alcalino, propiciado pela presença nos poros de soluções saturadas de $Ca(OH)_2$. Esse pH alcalino mantém em volta do aço uma camada de

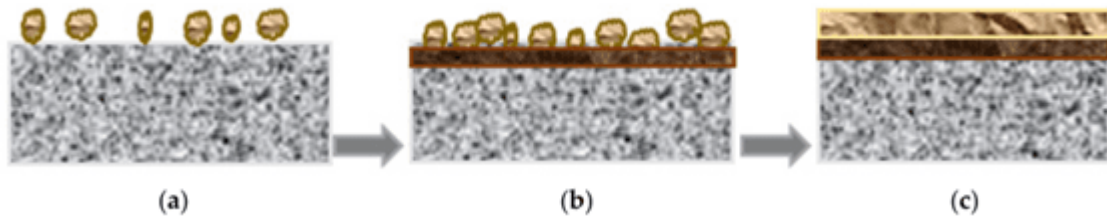
óxidos e/ ou hidróxidos estabilizados, os quais são chamados de filme de passivação da armadura. O filme passivador protege o aço de oxidação e o seu rompimento dá início da corrosão em metais.

Esse filme de passivação tem composição que varia de acordo com os materiais formadores do aço e do ambiente em que o aço está inserido, configurando uma proteção química à armadura, separando a superfície metálica do ambiente envolvente de concreto.

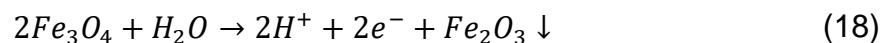
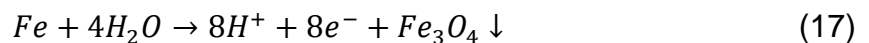
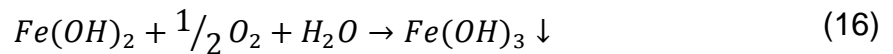
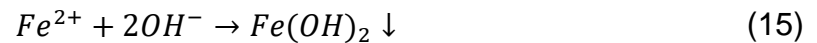
Cascudo (2000) descreve o filme de passivação como muito aderente ao aço e bastante delgado, normalmente invisível, compacto, insolúvel e com espessura que pode variar de 1 nm a 10^{-1} nm (FENG *et al.*, 2017) em concretos convencionais. Ainda, é característica dos filmes passivadores a formação rápida, sobre os metais ferrosos, por meio de reações de oxidação do ferro e de redução do oxigênio presente na fase líquida dos concretos.

A Figura 18, o Diagrama de Pourbaix (1974), apresenta de forma clara, sobre a variação do pH e do potencial de circuito aberto, se o aço está na zona de imunidade, de corrosão ou de passivação. No início do diagrama, o ferro se dissocia, aumentando a corrente do sistema. Na sequência, o hidróxido de ferro se precipita no aço, aumentando o potencial (região ativa) e reduzindo a corrente, quando se dá a formação do Fe_2O_3 (início do crescimento do filme). O potencial, depois, aumenta até o crescimento completo do filme (região passiva). A Figura 23 apresenta um esquema de formação do filme passivo.

Figura 23 - Diagrama esquemático da formação dos filmes passivadores em aço no meio de concreto. (a) início da deposição do óxido de ferro; (b) formação da primeira camada de óxido (Fe^{2+}) e continuação da deposição; (c) formação completa do filme passivador (segunda camada de Fe^{3+})



Fonte: Jiang *et al.* (2017)



Nas Equação 15 e Equação 16 pode ser observada a formação do filme de hidróxidos de ferro e, nas Equação 17 e Equação 18, do filme de óxidos de ferro.

3.3.1.1 Métodos de avaliação do filme passivador

Não há normas para avaliar a qualidade e a espessura dos filmes passivadores de metais. Embora haja um recente aumento no número de pesquisa sobre esse assunto especificamente para a passivação de aço da construção civil em concretos, ainda se observa uma grande lacuna de conhecimento por meio de engenheiros civis para aplicação de técnicas que possam solucionar as dúvidas sobre o tema.

Muitos pesquisadores estudam a corrosão de armaduras no concreto, uma vez que há norma que rege o ensaio que possibilita observar quando há a máxima chance de o aço imerso no concreto já ter corroído, a C876-15 (ASTM INTERNATIONAL, 2015c). Entretanto, muito pouco se estuda sobre a passivação do aço. Dessa forma, há poucas fontes de comparação de resultados e não há experimentação definida para avaliação do filme passivo.

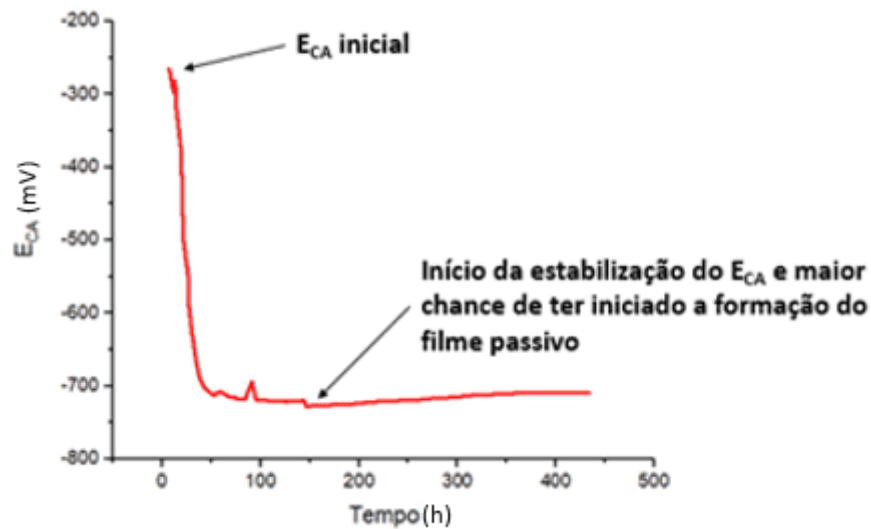
No universo físico-químico, alguns experimentos são habituais para avaliação da qualidade e da espessura do filme passivo. São eles:

- Monitoramento do potencial de circuito aberto

A medida do potencial eletroquímico de um sistema é um dos experimentos mais simples e fundamentais em eletroquímica, sendo a técnica eletroquímica mais aplicada em estudos de corrosão pela Engenharia Civil (ASTM C876-15:2015d). Quando um metal é colocado em uma solução contendo íons, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica na superfície desse metal, também podem ocorrer reações químicas que levam à alteração da superfície deste metal. Enquanto a dupla camada é formada pela organização dos íons na superfície do metal de modo a estabilizar o potencial na interface metal-solução, as reações químicas na superfície provocam oscilações no potencial da interface metal-solução. A formação da dupla camada é rápida, mas a formação de filmes passivadores pode ter uma cinética de crescimento lenta (ZIMER, 2009). Assim, com o monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{CA}) pode-se acompanhar o crescimento do filme durante a estabilização do potencial.

Esse experimento oferece uma informação termodinâmica sobre o sistema e serve como um indicativo da corrosão ou de passivação aço. A representação do monitoramento de E_{CA} é um gráfico de E_{CA} do eletrodo de trabalho e de um eletrodo de referência pelo tempo de monitoramento (Figura 24).

Figura 24 - Representação de monitoramento do potencial de circuito aberto ao longo do tempo



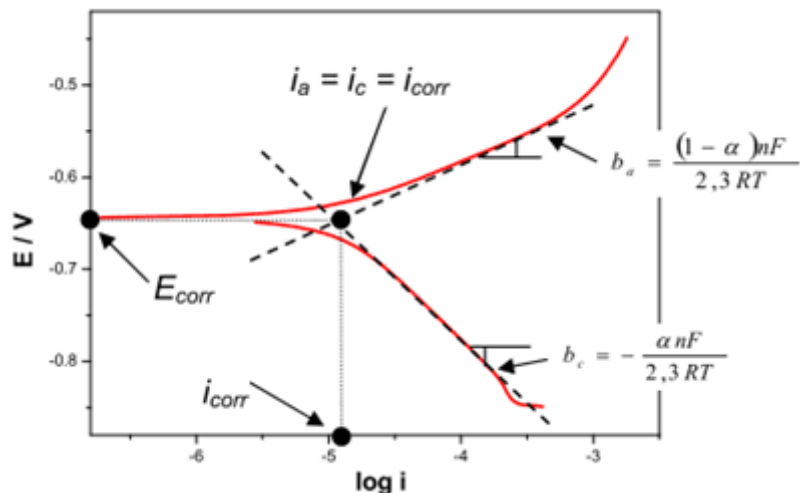
Fonte: autora

Vale novamente ressaltar que o patamar de estabilização do potencial indica o momento de grande probabilidade de ter se iniciado a formação de um filme passivador na superfície do metal. Dessa forma, é possível averiguar quanto tempo demora a formação de um filme de passivação que se deseja estudar.

- Curvas de polarização e diagrama de Evans

Em condições ideais, uma curva de polarização é o resultado de um experimento acelerado de corrosão no qual polariza-se um metal em duas regiões distintas (para potenciais mais positivos que o potencial de circuito aberto (E_{CA}) – polarização anódica - e mais negativos – polarização catódica). Normalmente essa amplitude é de 200mV a poucos volts a partir do E_{CA} (SRINIVASAN e KANE, 1999). A partir das curvas anódica e catódica de polarização e das retas de Tafel, pode-se analisar o sistema eletroquímico por meio do diagrama de Evans (Figura 25).

Figura 25 – Representação do diagrama de Evans para um metal em solução obtido a partir das curvas de polarização anódica e catódica



Fonte: Zimer (2009)

Na Figura 25, as constantes α e n são o coeficiente de transferência de carga e o número de elétrons envolvidos na reação respectivamente. R é a constante universal dos gases e T , a temperatura.

O valor de início das duas curvas de polarização, anódica e catódica, indica o potencial de corrosão do sistema (E_{corr}).

Das retas de Tafel são determinados os coeficientes angulares anódico (b_a) e catódico (b_c), que combinados, segundo a Equação 19, a seguir, fornecerá o coeficiente de Stern-Geary (B), a constante que varia em função das características do metal e do meio, apresentando normalmente valores entre 13 mV a 52 mV (STERN e GEARY, 1957)

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (19)$$

A partir do coeficiente de Stern-Geary, obtém-se o valor da resistência à polarização (R_p) por meio da Equação 20, na qual i_{corr} é a corrente de corrosão.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (20)$$

Em suma, o objetivo da obtenção das curvas de polarização é, a partir do diagrama de Evans, obter informações diretas sobre parâmetros cinéticos da passivação. Os parâmetros obtidos em um eletrólito podem ser comparados aos obtidos em outro eletrólito quando o mesmo eletrodo é utilizado, sabendo-se que quanto maior a resistência à polarização, maior é a proteção proporcionada pelo eletrólito para o eletrodo.

- Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica muito útil empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, dentre eles o estudo de passivação, pois fornece uma visão detalhada das características da interface eletrodo-solução. Essa técnica tem como princípio a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. A EIE distingue as inúmeras contribuições ôhmicas do sistema como o da resistência à solução (R_s), de modo que a resistência à polarização (R_p) é obtida com um menor erro experimental quando comparada ao método utilizado nas curvas de polarização. Ela também é usada em meios muito resistivos para compensar o alto valor da resistência da solução (R_s) para um determinado valor de resistência à polarização (R_p) (BARD e FAUKNER, 1980; BRETT e BRETT, 1996).

As perturbações na EIE são aplicadas quando o estado estacionário é atingido, enquanto no método das curvas de polarização, o sistema é perturbado até uma situação longe do equilíbrio.

Também, pela EIE, é possível representar o sistema eletroquímico como um modelo eletrônico através de circuitos elétricos equivalentes, uma vez que a interface do eletrodo que está sofrendo uma reação eletroquímica contém combinações que podem ser representadas por resistores, capacitores e indutores. Através dos modelos propostos, é possível correlacionar propriedades físicas ou

químicas com os elementos do circuito e extrair valores numéricos dos dados que podem ser representados graficamente (SRINIVASAN e KANE, 1999).

Considerando a aplicação de uma voltagem senoidal na célula eletroquímica igual a:

$$E = E_0 \cdot \sin \omega t \quad (21)$$

Na qual E_0 é a amplitude máxima da voltagem aplicada em Volts e ω é a frequência em rad.s^{-1} de um circuito elétrico que contém combinações de resistências e capacitâncias. A resposta é a corrente elétrica, dada por:

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (22)$$

Na qual φ é o ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. O fator de proporção entre E e I é a impedância (Z). As impedâncias consistem em resistências, reatâncias (derivadas de elementos capacitivos) e indutâncias, que, no caso de estudos eletroquímicos, aparecem apenas para frequências muito elevadas (maiores que 1 MHz).

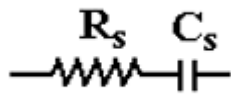
Qualquer célula eletroquímica pode ser representada através de um circuito elétrico equivalente, o qual deve conter, pelo menos, os seguintes componentes, segundo os procedimentos relatados por Srinivasan e Kane (1999):

- ✓ Dupla camada: um condensador de capacidade (C_d);
- ✓ Impedância do processo faradaico (Z_f);
- ✓ Resistência não compensada (R_s), que é a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência.

A impedância (Z_f) pode ser subdividida de dois modos equivalentes:

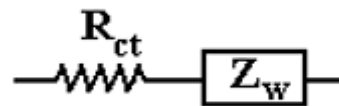
1. Uma resistência R_s , proveniente da solução e processos de eletrodo, em série com uma pseudocapacitância (C_s), proveniente do eletrodo de trabalho, de acordo com o esquema da Figura 26;
2. Uma resistência proveniente da transferência de carga (R_{ct}) e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies eletroativas, a qual é denominada impedância de Warburg (Z_w), conforme a Figura 27.

Figura 26 – Representação do circuito de impedância do processo faradaico com R_s e C_s



Fonte: Zimer (2009)

Figura 27 – Representação do circuito de impedância do processo faradaico com R_{ct} e Z_w



Fonte: Zimer (2009)

Nos casos em que se têm reações cineticamente favorecidas $R_{ct} \rightarrow 0$ e Z_w predomina. Quando se têm reações desfavorecidas, $R_{ct} \rightarrow \infty$ e R_{ct} predomina.

No caso de uma resistência pura (R), a lei de Ohm ($E = I \cdot R$) conduz a:

$$I = \frac{E_0}{R} \cdot \sin \omega t \quad (23)$$

E $E_0 = 0$, portanto não há diferença de fase entre potencial e corrente.

No caso de um capacitor puro (C) tem-se:

$$I = C \cdot \frac{dE}{dt} \quad (24)$$

Substituindo para dE/dt pela Equação 23 obtém-se:

$$I = \omega \cdot C \cdot E_0 \cdot \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (25)$$

$$I = \frac{E_0}{X_C} \cdot \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (26)$$

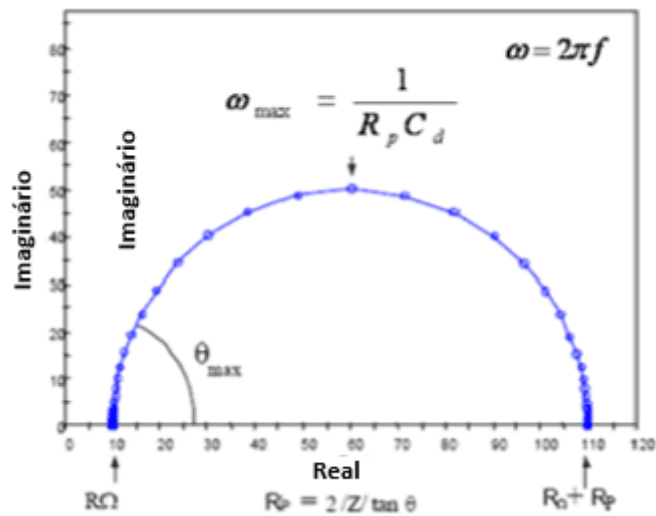
Na qual $X_C = (-2\pi fC)^{-1}$ é a reatância do sistema. Comparando as equações 23 e 26 observa-se um atraso de $\pi/2$ da corrente em relação ao potencial.

A análise dos resultados pode ser feita com o uso de um circuito equivalente que associa fenômenos observados no sistema físico com componentes elétricos em um circuito. Por exemplo, a uma dupla camada elétrica pode ser associado um capacitor, devido ao arranjo das cargas, enquanto um filme formado sobre um metal pode ser representado por um resistor (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

Para verificar se um circuito equivalente representa realmente um sistema físico basta fazer a simulação de um espectro de impedância utilizando esse circuito. Quanto mais próxima dos dados experimentais for a simulação, mais representativo é o circuito proposto. Os dados de impedância podem ser apresentados de diferentes formas em diagramas variados. Os mais comuns são os de Nyquist, os de Bode e adaptações desses para melhor visualização de parâmetros específicos. O diagrama de Nyquist apresenta os diferentes pontos obtidos de uma varredura em diferentes frequências, é um diagrama de Argand (diagrama de números complexos apresentados como vetores) expandido (Figura 28). Já os diagramas de Bode (Figura 29) apresentam o logaritmo do módulo da impedância (em Ohm) e o ângulo de fase (em graus) em função da frequência. Esse tipo de diagrama facilita a visualização de informações que nem sempre são facilmente identificadas no diagrama de Nyquist.

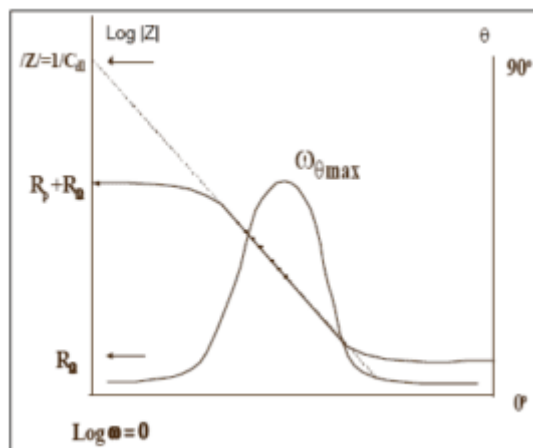
A espectroscopia de impedância eletroquímica possibilita uma grande diversidade de interpretações matemáticas, principalmente quando são utilizados circuitos equivalentes. O circuito equivalente relaciona-se com as equações matemáticas que o descrevem e é muito importante que a matemática esteja de acordo com o sistema físico em estudo e que essas duas coisas estejam de acordo com os dados experimentais.

Figura 28 - Diagrama de Nyquist com a descrição da obtenção dos valores de R_s , R_p e C_d



Fonte: Zimer (2009)

Figura 29 - Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples



Fonte: Zimer (2009)

- Impedância de Mott-Schottky

A medida de espectroscopia de impedância de Mott-Schottky é similar à EIE, mas em vez de variar a frequência no potencial de circuito aberto, faz-se o contrário: estipula-se uma faixa de varredura em torno do PCA e fixa-se uma frequência. Essa medida só pode ser utilizada para semicondutores (SRINIVASAN; KANE, 1999).

Vale ressaltar, que o filme passivador do aço (eletrodo de trabalho desta pesquisa) é um óxido/ hidróxido e estes são semicondutores.

Na Equação 27 observa-se a relação de Mott-Schottky:

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon q N_D} \left(E_{ap} - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (27)$$

Na qual ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm), ε é a constante dielétrica do filme passivador (considerado como 15,6 para o aço), q é a carga elétrica ($1,602 \times 10^{-19}$ C), k é a constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e N_D é a densidade de doares do filme passivador (coeficiente angular do gráfico de $1/C^2$ vs. E). E_{FB} é o potencial de banda plana e T, a temperatura absoluta.

O método de Mott-Schottky permite, a partir das inclinações do gráfico ($1/C^2$ vs. E) calcular a densidade de doadores e aceptores nos semicondutores e determinar o potencial de banda plana pela extrapolação de $1/C^2$ tendendo a zero (FENG *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2017). No caso, C é a capacitância e E, o potencial.

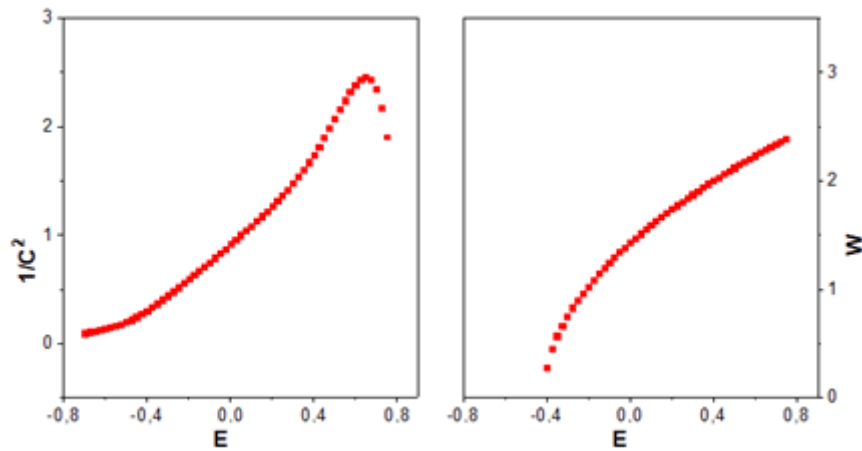
Para a avaliação de filmes de passivação, o método é importante pois pode-se dizer que quanto maior é a densidade de doares, maior é a susceptibilidade de ocorrer corrosão por pite, ou corrosão localizada (FREIRE *et al.*, 2010).

Ainda, a derivação da Equação 27 fornece a espessura do filme passivador (W) em função do potencial aplicado, como expresso na Equação 28:

$$W = \frac{2\varepsilon^0 \varepsilon}{q N_D} \left[\left(E_{ap} - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad 28$$

Na Figura 30 observa-se o resultado da avaliação de um filme passivador pela impedância de Mott-Schottky.

Figura 30 - Exemplo dos gráficos que as equações de Mott-Schottky fornecem: C^{-2} [F^{-2}] vs. E [V] e W [nm] vs. E [V]



Fonte: autora

- Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de raios-X

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são uma ótima caracterização qualitativa de amostras, uma vez que são capazes de ampliar a imagem em até 300 mil vezes com alta resolução.

Em um equipamento de MEV típico, um feixe de elétrons é emitido através de um cátodo (filamento) de tungstênio ou hexaboreto de lantânio e acelerado através de um ânodo. Há a possibilidade desse feixe também ser emitido através de emissão de campo magnético. O tungstênio é tipicamente usado por ser o metal com mais alto ponto de fusão e mais baixa pressão de vapor, permitindo que seja aquecido para a emissão de elétrons. O feixe de elétrons, o qual normalmente têm uma energia que vai desde as algumas centenas de eV até 100 keV, é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal muito fino, com tamanho variando de 0,4 a 0,5 nm. Este feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. Lentes objetivas possibilitam que o feixe seja defletido horizontal e verticalmente, a fim de que a amostra seja varrida em uma área retangular.

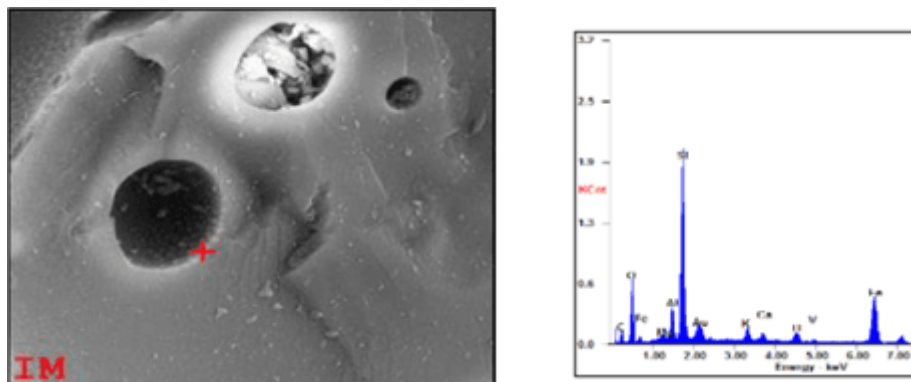
As imagens obtidas por MEV possuem caráter virtual, uma vez que o monitor do aparelho representa a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

É importante salientar que as amostras não condutivas precisam ser preparadas para execução de MEV. Para tanto, são cobertas com material condutivo, normalmente ouro, platina, tungstênio ou grafite.

Alguns microscópios eletrônicos de varredura são equipados com EDX (espectroscopia de dispersão de raios-x). A análise com EDX resulta num espectro plotado em um gráfico do número de raios-X detectados em função as energias dos elementos que compõem a amostra. Dessa forma, os picos de raios-X característicos de cada elemento podem ser identificados.

A Figura 31 apresenta um exemplo de microanálise de uma amostra feita no MEV com EDX de ACBC.

Figura 31 - Exemplo de microanálise com espectro de EDX



Fonte: Moretti (2018)

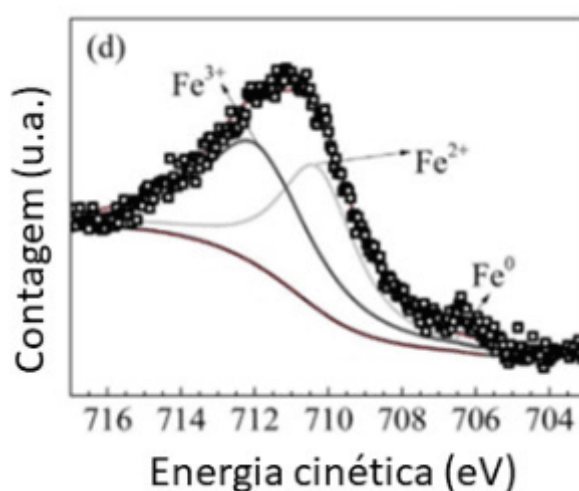
- Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raio-X (XPS) é uma técnica experimental de análise de superfícies. Consiste em iluminar uma amostra sólida com raios-X e coletar os fotoelétrons por ela emitidos em um analisador de elétrons, dispositivo capaz de resolvê-los em função das respectivas velocidades (energias cinéticas) e contá-los.

Os espectros XPS permitem identificar quantitativamente todos os elementos químicos na superfície da amostra, suas concentrações, o ambiente químico dos elementos, seus estados de oxidação e, em casos específicos, permite inferir a morfologia da superfície em análise. A análise alcança profundidades da ordem de dezenas de nanômetros e com incerteza de fração centesimal de camada atômica.

Na Figura 32 pode ser observado um exemplo de espectro de XPS.

Figura 32 - Exemplo de espectro de XPS de uma amostra de aço



Fonte: Feng *et al.* (2017)

Em suma, o XPS é uma técnica importante para análises de composição dos filmes passivadores, pois pode identificar as espécies que compõem o filme.

3.3.1.2 Pesquisas realizadas em corpos de prova de concreto sobre passivação do aço

Muito já se pesquisou sobre a corrosão do aço em concreto armado. Entretanto, são poucos os trabalhos realizados especificamente sobre o comportamento passivante do aço em corpos de prova de concreto. Normalmente, os pesquisadores têm a intenção de descobrir, por meio de ensaio acelerado, qual a taxa de corrosão do aço em meio a um ambiente agressivo.

Glass, Hassanein e Buenfeld (1997), embora não tivessem a intenção de estudar a passivação do aço, mas a corrosão, realizaram o monitoramento do

potencial de circuito aberto e da corrente após perturbar o aço em um corpo de prova de argamassa de 10 mV até 150 mV para observar a resposta do sistema por cerca de 40 s. Embora essa técnica seja utilizada por eletroquímicos, ela não é adequada uma vez que força a formação do filme passivador artificialmente por meio da aplicação de uma faixa de potenciais.

Poursaee e Hansson (2007) estudaram a passivação do aço em corpos de prova de concreto através dos métodos: monitoramento da densidade de corrente elétrica, do potencial de circuito aberto e da resistência do concreto e espectroscopia de Raman.

Cao *et al.* (2017) realizaram experimentos de DRX, obtiveram curvas de polarização e realizaram EIE em concretos com inibidor de corrosão formado por óxidos duplos com camadas de MgAl. Os métodos de avaliação da passivação foram capazes de determinar que o inibidor estudado providencia um filme passivador mais protetor ao aço comparado a quando esse inibidor não é utilizado.

Koga *et al.* (2018) realizaram monitoramento do potencial de circuito aberto em argamassas feitas com tipos de cimento diferentes (cimento convencional e cimento com *Belite-Ye'elimite-Ferrite*) por 360 dias, realizando uma medida por dia inicialmente. Ao observar o momento em que o filme passivador se forma (potencial estável) e o momento final do experimento, concluíram que o concreto feito com cimento não-convencional e fator a/c de 0,50 proporciona ao aço um ambiente mais protetor que utilizando o cimento Portland. Ainda, os autores realizaram um monitoramento de corrente ao longo desses dias de ensaio, além de EIE e curvas de polarização, podendo concluir que o filme passivador nos concretos com *Belite-Ye'elimite-Ferrite* formam-se em dois dias e, em concretos com cimento Portland, demoram sete dias para se formar.

Não foram encontradas pesquisas sobre a formação do filme passivador do aço em meio a concretos produzidos com resíduo agroindustrial em CPs de matrizes cimentícias.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste item será apresentado o programa experimental desta pesquisa, bem como os materiais e traços de concreto nela utilizados.

Moretti (2018) determinou alguns traços de concreto produzido com ACBC para estudar qual a porcentagem ideal de ACBC para ser incorporada na produção de concreto. Analisou concretos com 10%, 20%, 30% e 40% de adição de ACBC, sobre os quais concluiu, devido às propriedades físicas, mecânicas e algumas análises de durabilidade que a substituição em massa de 30% de ACBC em relação ao agregado miúdo torna o concreto mais resistente mecanicamente que uma referência, menos poroso e com maior resistividade elétrica.

Sendo assim, o traço com 30% de ACBC foi o traço escolhido para avaliação da durabilidade no que tange à reação álcali-agregado, ao ataque por sulfato e à passivação do aço. Os traços da fase argamassa do concreto de referência (REF) e do concreto com 30% de ACBC (30ACBC) definidos por Moretti (2018) estão apresentados na Tabela 6.

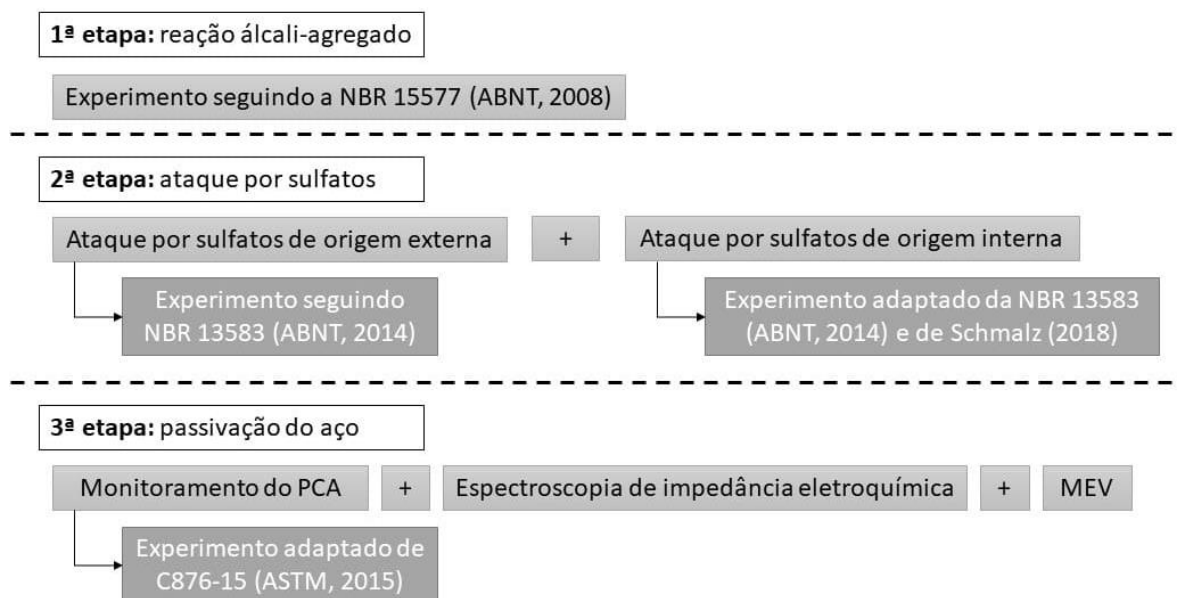
Tabela 6 - Traço em massa de argamassa estabelecido por Moretti (2018)

Traço unitário	Cimento	Areia fina	Areia média	ACBC	Relação a/c
REF	1	1,3500	1,6500	0,0000	0,55
30ACBC	1	0,9456	1,6500	0,4130	0,55

Fonte: Moretti (2018)

O programa experimental desta pesquisa foi dividido em três etapas independentes, como pode ser observado na Figura 33.

Figura 33 - Programa experimental



Fonte: autora

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram: cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI), areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (ACBC), areia fina e areia média, caracterizados por Moretti (2018), conforme apresenta o Anexo deste trabalho. Ainda, foram utilizados aço CA-60, água deionizada, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e sulfato de sódio.

4.1.1 Aço CA-60

O aço utilizado neste trabalho foi o aço CA-60. Embora o tipo de aço mais utilizado na construção civil seja o CA-50 (utilizado nas armaduras principais), o CA-60 (utilizado para estribos) fica posicionado mais na superfície do concreto, de forma que é mais vulnerável à corrosão, mais suscetível à ação de agentes degradadores.

Além disso, como o CA-60 é trefilado a frio, isso corrobora para sua corrosão, pois esse processo industrial encrua os grãos do aço, fazendo com que haja um maior acúmulo de energia no material e maior facilidade de sofrer oxidação.

O lote de aço CA-60 utilizado nesta pesquisa foi analisado quimicamente pelos métodos de análise elementar de CHNS (para determinar os teores de carbono e de enxofre) e de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FXR) para analisar os outros elementos. A análise foi realizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e está apresentada na Tabela 7, na qual foi comparada com a análise do aço CA-60 realizada por Cascudo e Helene (2001).

Tabela 7 - Determinação dos elementos presentes no lote de aço utilizado nesta pesquisa e a comparação com o estudo realizado por Cascudo e Helene (2001)

Elemento	Lote da pesquisa (% massa)	Literatura* (% massa)
Fe	99,098	99,05
C	0,054	0,12
Mn	0,384	0,78
P	0,027	0,02
S	0,036	0,031
Si	0,081	-
Cr	0,077	-
Ni	0,059	-
Mo	0,014	-
Cu	0,17	-

*Fonte: Cascudo e Helene (2001)

Conforme a NBR 7480 (ABNT, 2007), o aço CA-60 tem que apresentar limite de escoamento ≥ 600 MPa, limite de resistência ≥ 777 MPa ($\geq 1,05f_y$) e alongamento em 10Φ (em %) ≥ 5 , sendo f_y a resistência ao escoamento do aço.

4.1.2 Soluções

Para os experimentos realizados neste trabalho, foi necessário a preparação de algumas soluções:

- ✓ Reação álcali-agregado (NBR 15577 (ABNT, 2008b): solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração $(1,00 \pm 0,01)$ N;

- ✓ Ataque por sulfato (NBR 13583 (ABNT, 2014c): solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) de concentração de 100 g/l e solução saturada de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) – utilizado 0,17 g/l à temperatura de 23°C;
- ✓ Passivação do aço: solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – utilizado 0,17 g/l à temperatura de 23°C.

4.2 Avaliação da reação álcali-agregado

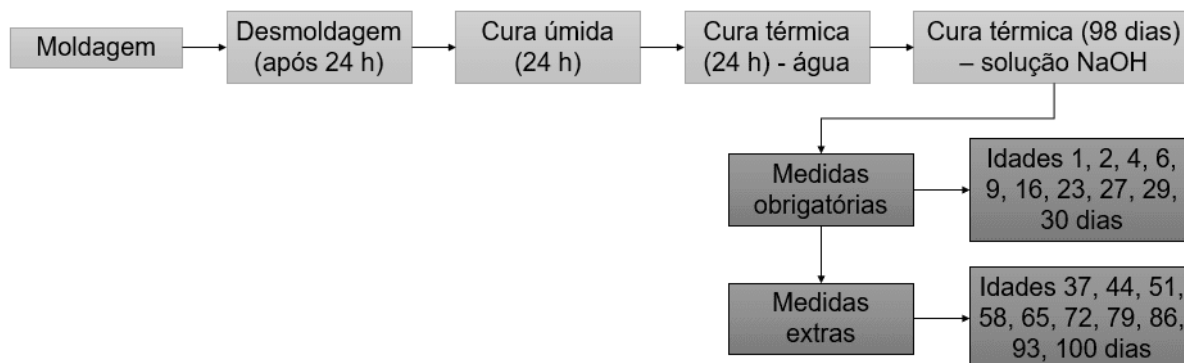
Para avaliar a suscetibilidade de a ACBC em combinação com o CP V ARI em mitigar a expansão de barras de argamassa devido à reação álcali-agregado, foi utilizado o método acelerado recomendado pela NBR 15577 – parte 5 (ABNT, 2008f). Neste método, objetiva-se determinar, por meio da variação de comprimento de barras de argamassas, a suscetibilidade do agregado reciclado em diminuir a reação expansiva álcali-sílica na presença de íons hidroxila associados aos álcalis (sódio e potássio) através do uso de um cimento padrão.

As barras de argamassa são de seção 2,5 mm x 2,5 mm e comprimento de 285 mm. Possuem um pino de 5 mm de diâmetro posicionado no meio de cada uma das extremidades das barras. É através desses pinos que as barras são posicionadas em um comparador de comprimento para que seja medida a variação dimensional das barras. A distância entre pinos fixada foi de 255 mm para todos os CPs.

Bessa (2011) verificou que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar não apresenta reatividade com o cimento por meio da avaliação da potencialidade reativa da ACBC segundo a NBR 15577 – parte 4 (ABNT, 2008b). Por isso, neste trabalho objetivou-se avaliar se a ACBC auxilia na mitigação da expansão causada pela RAA, especialmente porque a moagem feita por Moretti (2018) resultou numa granulometria mais fina da ACBC em relação à moagem feita por Bessa (2011), tamponando melhor os poros das argamassas e dos concretos e, conseqüentemente, podendo barrar o avanço da reação.

O procedimento experimental realizado para avaliação da RAA pode ser observado na Figura 34.

Figura 34 - Procedimento experimental utilizado para avaliação da RAA



Fonte: autora

Para a moldagem das barras de argamassas, foi utilizado o procedimento recomendado pela NBR 15577 – parte 5 (ABNT, 2008f), com duas camadas de argamassa postas no molde e adensadas com 20 golpes cada uma. Foram moldadas três barras de argamassas de REF e três barras de 30ACBC. A Figura 35 apresenta os corpos de prova do traço 30ACBC.

Após a moldagem, os corpos de prova (CPs) de argamassa foram postos em câmara úmida por (24 ± 2) h dentro do molde e resguardados de respingos. Passado esse período, as barras foram desmoldadas e identificadas. Então, foi efetuada uma leitura preliminar orientativa e as barras foram colocadas em recipiente fechado contendo água suficiente para imergi-las totalmente. O recipiente contendo as barras e a água foi posto em estufa com circulação e renovação de ar da marca Marconi, que elevou os CPs da temperatura ambiente de (23 ± 2) °C até 80 °C no período de (6 ± 2) h. Ao mesmo tempo, outro recipiente contendo solução de NaOH $(1 \pm 0,01)$ N também foi posto para aquecer da mesma maneira. Após 24 h imerso em água, os CPs foram retirados da água um a um, tiveram sua superfície seca e foi realizada a medida zero. Em seguida, os CPs foram postos na solução já aquecida de NaOH mencionada. A Figura 36 apresenta os corpos de prova do traço REF imersos na solução de NaOH.

Figura 35 - Corpos de prova do traço de ACBC para o ensaio de reação álcali-agregado



Fonte: autora

Figura 36 - Corpos de prova do traço de referência imersos em solução de NaOH



Fonte: autora

As barras permaneceram na estufa a 80 °C durante todo o período de ensaio. Embora a NBR 15577 (ABNT, 2008f) recomende que o ensaio seja executado por 30 dias, optou-se por executá-lo por 100 dias, por se tratar de um material novo, que não apresentou RAA aos 30 dias, como explicita-se no capítulo 5.

As leituras de comparação de comprimento nas barras de argamassas foram feitas nas idades 1 (leitura preliminar - obrigatória pela norma), 2 (leitura zero - obrigatória pela norma), 4, 6, 9, 16 (obrigatórias pela norma), 23, 27, 29, 30 (obrigatórias pela norma), 37, 44, 51, 58, 65, 72, 79, 86, 93 e 100 dias. A Figura 37 apresenta um corpo de prova do traço de REF sendo medido.

Figura 37 - Medição de comprimento de um corpo de prova do traço de referência



Fonte: autora

Para apresentação dos resultados, as medidas de expansão foram calculadas em porcentagem da relação da leitura na idade da medida em relação à leitura zero. Segundo a norma utilizada, a expansão das barras de argamassa não pode exceder 0,10% aos 30 dias, para que os agregados utilizados sejam considerados mitigadores de expansão.

4.3 Avaliação dos ataques por sulfatos

Para avaliação do ataque externo por sulfatos (AES) foi seguida a NBR 13583 (ABNT, 2014c), que estabelece o método para determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio.

Não há norma para a avaliação do ataque interno por sulfatos (AIS). Para tanto, a NBR 13583 (ABNT, 2014c) foi utilizada de forma adaptada e o sulfato foi incorporado à mistura de argamassas. Devido ao fato de estudos mostrarem que a DEF ocorre em temperaturas maiores que 70 °C, foi analisada a diferença entre a cura úmida e a cura térmica (até 75 °C) nos CPs, além de analisar a presença ou não de sulfatos. Os procedimentos de ensaio de AIS foram realizados da mesma

forma que Schmalz (2018), exceto pela temperatura da cura térmica, utilizada pela autora como 80 °C.

Para tanto, foram moldadas barras de argamassas de REF e 30ACBC com as mesmas dimensões que as barras do experimento de avaliação de RAA. Os procedimentos de mistura e adensamento também foram os mesmos.

Como mencionado no capítulo 3, é importante analisar o ataque interno e externo de sulfatos nos concretos, bem como a cura úmida e térmica. Os itens que seguem descreverão o procedimento realizado para avaliação desses dois tipos de ataques nas barras de argamassas moldadas.

Na Tabela 8 pode-se observar a nomenclatura e o número de CPs moldados para avaliação do ataque interno e externo de sulfato nas argamassas, com os tipos de cura efetuadas.

Tabela 8 - Nomenclatura e número de barras de argamassas moldadas para a avaliação do ataque de sulfato

Nomenclatura das barras	Tipo de ataque	Tipo de cura	Número de CPs (de cada traço)	Solução
REF u/ 30ACBC u	Interno	Úmida	3	Ca(OH) ₂
REF t/ 30ACBC t	Interno	Térmica	3	Ca(OH) ₂
REF u cal/ 30ACBC u cal	Externo	Úmida	3	Ca(OH) ₂
REF u sulf/ 30ACBC u sulf	Externo	Úmida	3	Na ₂ SO ₄
REF t cal/ 30ACBC t cal	Externo	Térmica	3	Ca(OH) ₂
REF t sulf/ 30ACBC t sulf	Externo	Térmica	3	Na ₂ SO ₄

4.3.1 Ataque externo por sulfatos

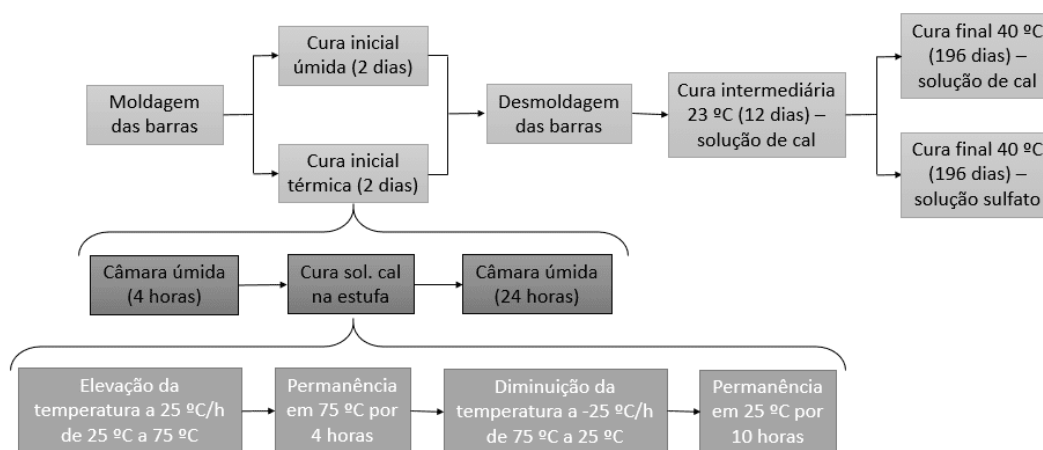
Para realização do experimento de ataque externo por sulfatos foi seguida a NBR 13583 (ABNT, 2014c). Primeiramente, foram moldados três corpos de prova de cada traço para cura úmida em solução de cal e cura úmida em solução de sulfatos e três corpos de prova de cada traço para cura térmica em solução de cal e cura térmica em solução de sulfatos.

O procedimento de cura do ensaio pode ser observado no esquema da Figura 38.

Como a NBR 13583 (ABNT, 2014c) não apresenta detalhes sobre a moldagem dos CPs, o procedimento de moldagem e adensamento das barras foi realizado segundo a NBR 15577 (ABNT, 2008a), uma vez que os CPs possuem a mesma dimensão nas duas normas.

Os corpos de prova destinados à cura úmida foram moldados, curados em câmara úmida a $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 99% por dois dias e desmoldados no terceiro dia. Em seguida, os CPs foram identificados e colocados para a cura intermediária de 12 dias em solução saturada de cal a $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ em recipiente fechado (Figura 39 e Figura 40). Findado esse período, os CPs que permaneceram na solução de cal foram mantidos na mesma solução e mesmo recipiente e colocados em estufa a $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ por 196 dias (154 dias a mais que o recomendado pela norma brasileira). Já os CPs que foram para o AES foram colocados em solução de sulfato também a $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ na estufa em recipiente fechado também por 196 dias.

Figura 38 - Procedimentos do ensaio de ataque por sulfatos de origem externa



Fonte: autora

Os corpos de prova destinados à cura térmica foram moldados e colocados imediatamente em cura inicial na câmara úmida a $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade relativa de

99% por quatro horas. Em seguida, foi iniciado o aumento de temperatura dos CPs submersos em solução de cal de 25 °C a 75 °C a uma taxa de 25 °C/h. Os CPs permaneceram a 75 °C por quatro horas. Após esse período, iniciou-se o resfriamento dos CPs de 75 °C a 25 °C a uma taxa de -25 °C/h. Os CPs ficaram em solução de cal por mais 10 h e, na sequência, foram desmoldados e colocados em câmara úmida por mais 24 h. Iniciou-se, então, o processo de cura intermediária em solução de cal em recipiente fechado a (23 ± 2) °C por 12 dias. Findado esse período, os CPs que permaneceram na solução de cal foram mantidos na mesma solução e mesmo recipiente e colocados em estufa a (40 ± 2) °C por 196 dias. Já os CPs que foram para o AES foram colocados em solução de sulfato também a (40 ± 2) °C na estufa em recipiente fechado também por 196 dias (Figura 41).

Figura 39 - Corpos de prova do traço de referência em cura intermediária de solução de cal a 23 °C



Fonte: autora

Figura 40 - Recipientes fechados com corpos de prova em cura intermediária de solução de cal a 23 °C



Fonte: autora

Figura 41 - Corpos de prova de ataque por sulfatos em solução de sulfato a 23 °C



Fonte: autora

Figura 42 - Recipientes fechados com corpos de prova de ataque por sulfatos na estufa a 40 °C



Fonte: autora

Na Figura 42 observam-se os recipientes com as soluções de cal e sulfato de sódio em cura final a 40 °C em estufa. Os recipientes coloridos foram destinados aos CPs em solução de cal – os verdes, foram de AIS; os cor-de-rosa, foram de AES. Os recipientes transparentes foram destinados aos CPs em solução de sulfato.

Foram feitas medidas de expansão sugeridas pela NBR 13583 (ABNT, 2014c): 14 (leitura inicial), 28, 42 e 56 dias, além de medidas extras a cada 14 dias até que fossem completados os 196 dias de cura térmica mencionados (idades: 70, 84, 8, 112, 126, 140, 154, 168, 182 e 196 dias).

As medidas de comprimento para avaliação da expansão dos CPs de ataque por sulfatos são feitas da mesma maneira que as medidas para avaliação da RAA. Os resultados foram expressos graficamente em expansão em relação à leitura inicial em porcentagem *versus* a idade em dias do CP. Ainda, foi necessário expressar graficamente a expansão média de cada traço em cada tipo de cura. Essa

expansão média é a diferença da expansão em porcentagem dos CPs submetidos à solução de sulfato em relação aos CPs submetidos à solução de cal.

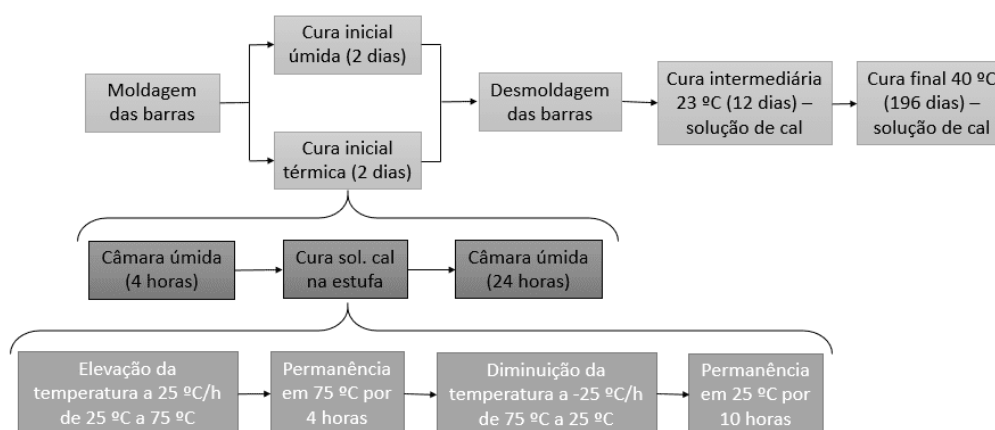
4.3.2 Ataque interno de sulfatos

Não há norma que reja sobre o ataque interno de sulfatos. Entretanto, nesta pesquisa foi executado um procedimento de avaliação desse tipo de ataque com base no experimento executado por Schmalz (2018).

As barras de argamassas moldadas foram das mesmas dimensões que as utilizadas para o ataque externo, entretanto, foi adicionado 3% de Na_2SO_4 em relação à massa de cimento na mistura das argamassas, para providenciar o ataque de origem interna.

Na Figura 43 podem ser observados os procedimentos realizados para execução do experimento de AIS nas barras de argamassa. Como é possível perceber, o procedimento é igual ao realizado para AES, diferindo apenas na cura final. Como não foi objetivo do trabalho avaliar o ataque por sulfatos combinando origem interna com externa, nesta etapa não houve cura final em solução de sulfatos.

Figura 43 - Procedimentos do ensaio de ataque por sulfatos de origem interna



Fonte: autora

As medidas foram realizadas nas mesmas idades e os resultados expressos da mesma forma que no AES.

4.4 Avaliação da passivação do aço

Como já mencionado, não há norma para avaliar a passivação do aço em corpos de prova de concreto ou argamassa. Dessa forma, primeiramente foram preparados os corpos de prova e foi elaborado um circuito para monitorar o potencial de circuito aberto (PCA) de barras de aço imersas em argamassas e foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

4.4.1 Preparação das amostras

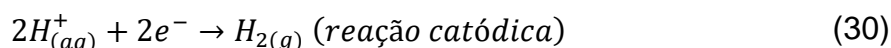
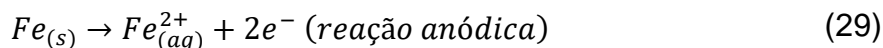
Para iniciar a análise de passivação do aço, primeiramente foram preparadas as barras de aço e, em seguida, moldados os CPs com o aço embutido.

O aço utilizado na pesquisa foi o CA-60, com diâmetro de 5 mm. Para isso, primeiramente a barra de aço de 12 m do fabricante Gerdau foi cortada em barras de 10 cm. Em seguida, foi realizada sua limpeza em laboratório, para garantir que os resíduos de corrosão superficial e eventuais impurezas que estivessem presentes nas barras não interferissem nas medidas eletroquímicas e na adesão das argamassas às barras. O procedimento de limpeza foi baseado na norma americana G1-03 (ASTM INTERNATIONAL, 2011).

Segundo a norma mencionada, uma correta limpeza de barras de aço para procedimentos de avaliação de corrosão deve remover apenas os produtos de corrosão e impurezas superficiais, mas não o metal de trabalho, no caso, o aço.

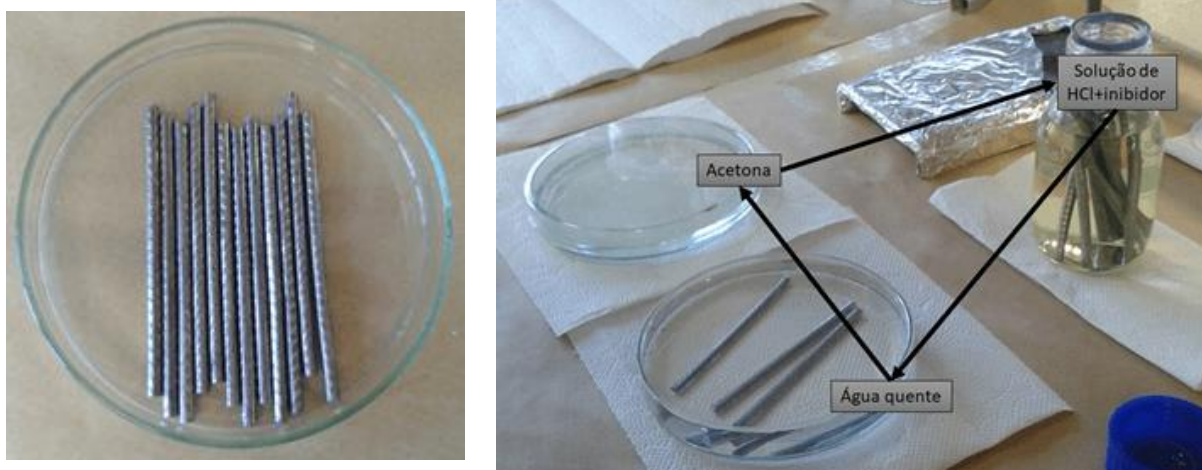
As barras foram imersas em acetona por cerca de 5 min (Figura 44a) para que saísse das barras a gordura superficial. Em seguida, com o auxílio de uma pinça, as barras foram colocadas em solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1 com 3,5 g/l de hexametenotetramina, um inibidor de corrosão, onde permanecem por 10 min, tempo suficiente para remoção dos óxidos. Tanto essa remoção quanto o inibidor de corrosão são essenciais para que o metal não sofra corrosão facilmente, uma vez que é imergido em solução ácida. Nesse procedimento, é possível observar a diferença entre a solução de HCl com inibidor antes e depois dos 10min. A coloração amarelada que ela apresenta é devido à presença dos óxidos liberados pelas barras

para a solução. Ainda, é possível verificar a liberação de $H_{2(g)}$, o que indica a reação de oxirredução entre o aço e o HCl (Equação 29 e Equação 30).



Em seguida, as barras foram passadas em água quente (a 50 °C), o que garante total remoção dos gases que possam ter ficado nas barras. Depois, apenas por garantia de remoção de gordura, as barras foram deixadas cerca de 2 min novamente em acetona (Figura 44b).

Figura 44 – (a) Barras cortadas e imersas em acetona; (b) Sequência de limpeza das barras de aço



Fonte: autora

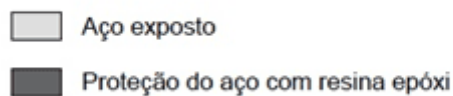
Por fim, com o auxílio de papel toalha e um jato de ar quente, as barras foram secas e a limpeza foi finalizada.

Na sequência, as barras foram preparadas para isolar apenas uma área conhecida do aço que sofrerá corrosão. Para tanto, conforme o modelo da Figura 45, 1 cm de um lado da barra e 5 cm do outro lado foram isolados com resina epóxi transparente, deixando 4 cm da barra expostos. As barras pintadas com resina ficaram secando por 60 min em recipiente fechado com sílica gel.

A sequência de moldagem das argamassa foi a mesma utilizada por Moretti (2018) e realizada com argamassadeira de capacidade de 5 l em velocidade lenta.

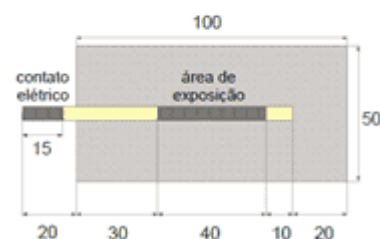
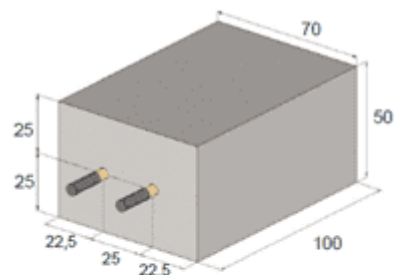
1. Umedecer a cuba da argamassadeira;
2. Misturar os agregados miúdos por 1 min;
3. Adicionar 90% da água de amassamento por 0,5 min;
4. Bater até 2 min;
5. Parar de misturar e raspar as laterais da cuba até 2,5 min;
6. Ligar a argamassadeira e adicionar o cimento durante 0,5 min;
7. Parar 0,5 min para raspar as laterais da cuba;
8. Ligar a argamassadeira e adicionar os 10% restantes da água de amassamento – misturar por 1 min;
9. Parar 0,5 min para raspar as laterais da cuba;
10. Bater por mais 1,5 min.

Figura 45 - Modelo da barra de aço com isolamento nas pontas (medidas em mm)



Fonte: autora

Figura 46 - Modelo de molde prismático com armadura



Fonte: Almeida (2013)

Na sequência à mistura e colocação das barras de aço nos moldes (Figura 46), as argamassas foram colocadas no molde prismático em duas camadas, sendo cada camada adensada em mesa vibratória. Depois, as argamassas foram rasadas

e cobertas com plástico filme para evitar que a água de hidratação do cimento não evaporasse.

Após a moldagem, os moldes foram postos para curar em câmara seca a (23 ± 2) °C por 16 h, quando os CPs foram desmoldados (Figura 47). Foram moldados três corpos de prova de argamassas de REF e três de argamassas de 30ACBC. Dessa forma, como cada CP possui duas amostras de aço, foram obtidas seis amostras de cada traço.

Figura 47 - Corpos de prova com armaduras após a desmoldagem



Fonte: autora

Após a desmoldagem e identificação dos CPs, cada CP foi preparado de forma diferente para cada ensaio realizado.

4.4.2 Monitoramento do potencial de circuito aberto

Os CPs utilizados para o monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA) foram preparados para serem ligados no sistema de monitoramento. Como a ponta da barra de aço exposta estava com resina, foi necessário passar acetona para remover essa resina e iniciar o contato elétrico. Para esse contato, foi soldado um cabo de fios de cobre em cada barra. Depois, foi passada massa plástica no topo do CP para que não houvesse contato do topo do CP com a solução de cura. Por fim, a parte exposta da solda foi isolada com fita isolante líquida. Na Figura 48 pode ser observado o corpo de prova com armadura finalizado após o contato elétrico e o isolamento.

Para realizar o monitoramento do PCA, foi montada uma placa controladora acoplada a um arduíno a fim de serem monitoradas seis amostras ao mesmo tempo (três de cada traço), nas mesmas condições. Na placa, foram conectados as amostras de aço no CP e um eletrodo de referência de Hg/ HgO, ambos imersos em solução saturada de Ca(OH)₂, aproveitando-se a solução de cura como eletrólito da medida de PCA. As condições de cura foram respeitadas seguindo a NBR 9479 (ABNT, 2006a).

Figura 48 - Corpos de prova com armadura finalizados após o contato elétrico



Fonte: autora

É importante salientar que, embora normalmente se utilize eletrodo de referência de calomelano saturado, esse eletrodo é instável para pH básico, podendo liberar Cl⁻ na no meio. Como foi mencionado no capítulo 3 (item 3.3), a presença de cloretos no meio provoca a corrosão por pites da armadura. Devido ao fato de a solução saturada de hidróxido de cálcio apresentar pH em torno de 12, mesmo que a recomendação da C876-16 (ASTM INTERNATIONAL, 2015c) seja a de utilizar o eletrodo de calomelano, nesta pesquisa, optou-se por utilizar o eletrodo de Hg/ HgO, que é estável em meio básico.

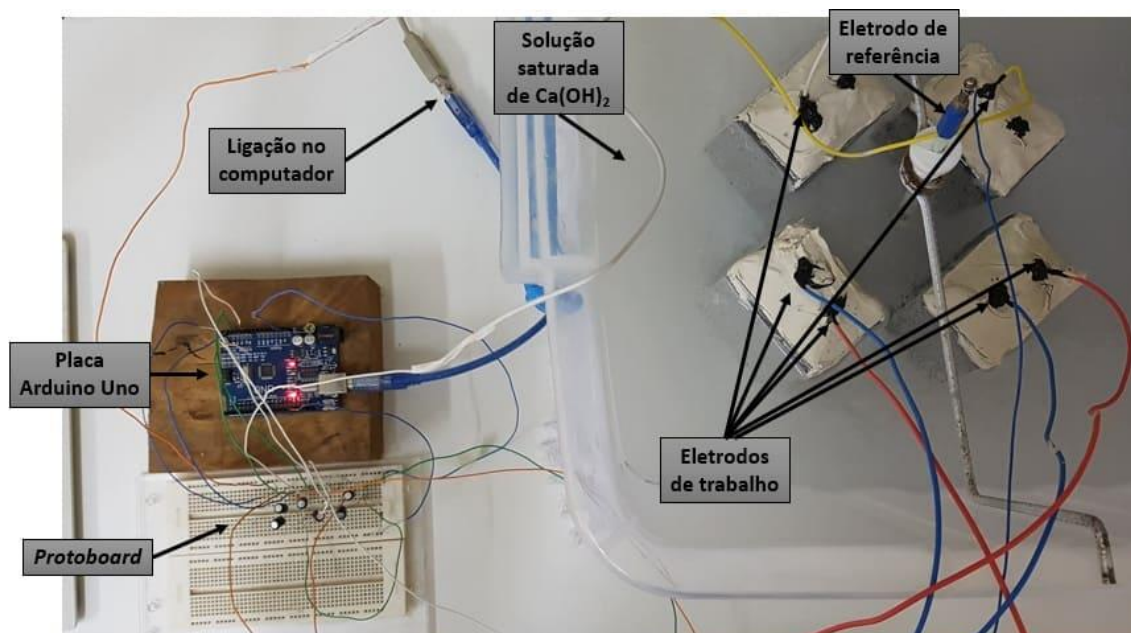
A ideia de montagem da placa controladora foi a de simular um multímetro de multicanais de saída, ou seja, um multímetro no qual há apenas uma entrada comum (eletrodo de referência) e seis saídas de trabalho (as seis amostras analisadas). Para tanto, um circuito de divisor de tensões com capacitores, como o

que se encontra dentro de multímetros comerciais, mas com as características mencionadas anteriormente, foi montado em uma *protoboard*.

O controle do circuito foi feito através de um programa executado em linguagem C++, escrito no *software* livre Arduino IDE 1.8.8 (BANZI *et al.*, 2018), que possibilitou que a cada 10 min fosse realizada uma leitura de diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho (barras de aço) e o eletrodo de referência. Esse programa foi carregado em uma placa de Arduino Uno. Ao ser iniciada a rotação do programa pelo *software*, os dados puderam ser acompanhados pelo monitor serial do programa e armazenados como texto para posterior análise.

A Figura 49 apresenta o sistema de monitoramento de PCA montado com o circuito na *protoboard* ligado à placa de Arduino Uno para controle no computador, ao eletrodo de referência e às amostras de aço.

Figura 49 - Sistema de monitoramento do potencial de circuito aberto



Fonte: autora

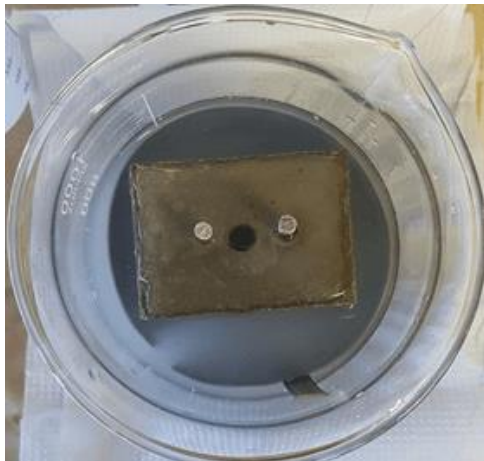
O monitoramento do PCA foi realizado por 28 dias, entretanto, observou-se que a estabilização do potencial ocorrera em aproximadamente 10 dias, de forma que os resultados foram apresentados apenas neste período.

4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para realização de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi feito um furo no meio do CP, com distância equivalente entre o furo e as barras de aço, para ser colocado o eletrodo de referência de Hg/HgO o mais próximo possível do eletrodo de trabalho. Por fim, foi isolado o encontro da barra com o CP no topo da amostra com fita isolante líquida para prevenir a oxidação do aço.

Terminada a preparação dos CPs, estes foram postos em um béquer com solução saturada de Ca(OH)_2 (Figura 50), onde permaneceram por aproximadamente uma hora, antes de ser iniciado o experimento. Por fim, foi necessária a utilização de um contra-eletródo (no caso, de titânio) em forma cilíndrica para envolver o corpo de prova na medida (Figura 51). O formato arredondado feito com a placa de titânio favorece a formação de um campo magnético mais uniforme atuando sobre o CP.

Figura 50 - Furo no meio dos eletrodos de trabalho do corpo de prova



Fonte: autora

Figura 51 - Corpo de prova imerso em solução saturada de cal e envolto pelo contra-eletródo



Fonte: autora

Finalizada a preparação do experimento, foi montada a célula eletroquímica na gaiola de Faraday conforme observa-se na Figura 52. A gaiola foi aterrada junto à célula (Figura 53).

Figura 52 - Montagem da célula eletroquímica no corpo de prova



Fonte: autora

Figura 53 - Célula eletroquímica aterrada na gaiola de Faraday



Fonte: autora

Para as medidas de EIE, o equipamento utilizado para as medidas foi um potenciostato/galvanostato Autolab-PGSTAT 20 controlado pelo programa NOVA com o módulo FRA (*Frequency Response Analyzer System*), que permite aquisição e tratamento dos dados. O intervalo de frequência utilizado foi de 100 kHz a 1 mHz (CAO *et al.*, 2017), distribuído logaritmicamente em 10 pontos por década, com amplitude de 10 mV a partir do potencial de circuito aberto do sistema. Além do NOVA para aquisição de dados, também foi utilizado o programa NOVA 2.1 para o tratamento dos dados de impedância.

Foram feitas medidas em duplicada de cada traço. A primeira medida foi realizada logo após terminada a uma hora de colocação do CP na solução saturada de hidróxido de cálcio, ou seja, com idade de um dia. Foram feitas outras medidas aos dois, três, seis, 15, 21 e 28 dias.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras destinadas à execução de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram postas em solução saturada de hidróxido de cálcio juntamente com as amostras destinadas ao monitoramento do PCA. Antes disso, porém, o topo das barras expostas foi isolado com fita isolante líquida (Figura 54).

Figura 54 - CPs para realização de MEV em solução saturada de hidróxido de cálcio



Fonte: autora

Figura 55 - Barra de aço retirada do CP para preparação de amostra para MEV



Fonte: autora

Para preparar as amostras para realização da microscopia eletrônica de varredura, um CP de cada traço foi rompido em prensa para retirar as barras do interior da argamassa. As barras de aço retirada do CP (Figura 55) foram limpas com um pincel e, em seguida, em ultrassom imersas em acetona por 1 min. Em seguida, retirou-se uma fatia da superfície exposta da barra e prepararam-se as amostras de forma a ver no MEV a seção longitudinal da barra, como pode ser observado na Figura 56. Além das amostras de REF e 30ACBC, foi preparada uma amostra branca, ou seja, uma amostra do aço sem exposição à nenhuma solução e limpo conforme o procedimento explicado no item 4.4.1.

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas após 7 e 21 dias de exposição do CP à solução saturada de hidróxido de cálcio.

Figura 56 - Amostras preparada para realização de MEV



Fonte: autora

O objetivo da realização de MEV foi o de verificar se é possível ver diferença entre a amostra branca e as amostras de REF e 30ACBC, caracterizando a formação de um filme passivador, e entre as amostras REF e 30ACBC, para avaliar qualitativamente se o filme passivador formado é diferente nas duas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão acerca desses resultados obtidos ao longo do programa experimental realizado. É importante salientar que a caracterização do aço foi apresentada na Tabela 7, para fim de comparação com a literatura. Já a caracterização dos outros materiais é apresentada em Anexo.

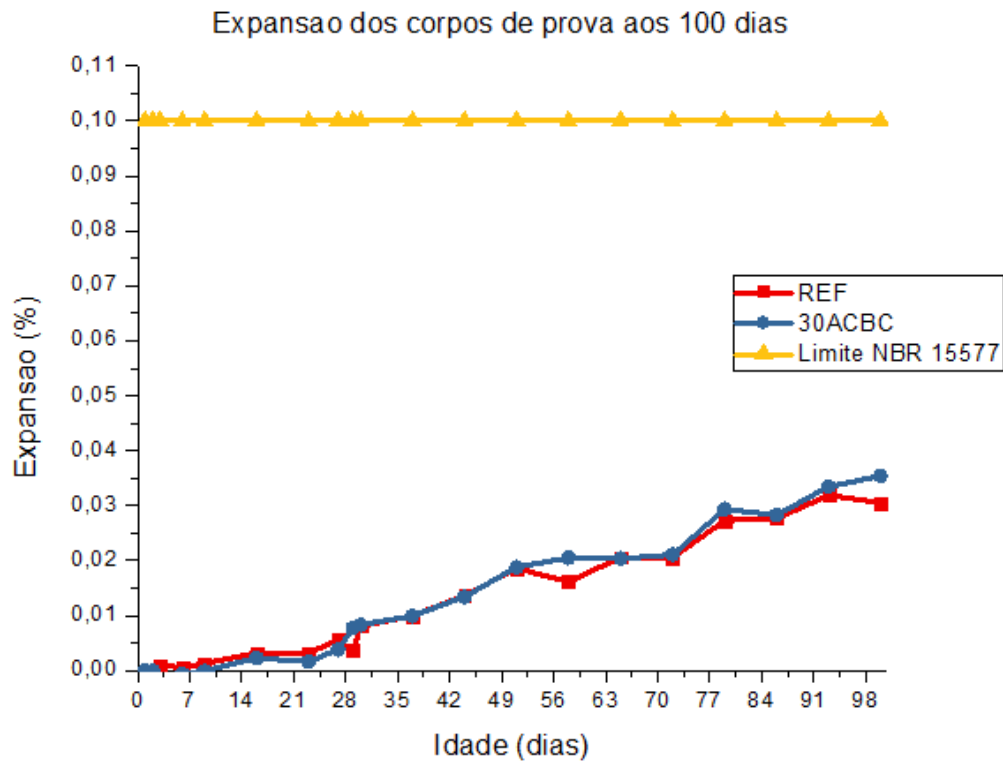
5.1 Reação álcali-agregado

Primeiramente, é importante mencionar que a ACBC possui equivalente alcalino igual ao limite da recomendação normativa, 0,6% (Anexo) e o cimento utilizado nesta pesquisa, possui equivalente alcalino de 0,46% (Anexo).

O resultado da expansão dos corpos de prova moldados para avaliação da RAA, em porcentagem, está exposto no gráfico da Figura 57.

Como é possível observar, houve expansão relativa dos corpos de prova em cada idade, comparados à leitura zero. Entretanto, essa expansão foi aproximadamente de 0,03% para o REF e 0,04% para o 30ACBC, ambas expansões menores que o limite estabelecido pela NBR 15577 – parte 5 (ABNT, 2008f), de 0,10%.

Figura 57 - Expansão dos corpos de prova expostos à solução agressiva de hidróxido de sódio aos 100 dias



Fonte: autora

Devido à pouca diferença existente entre as medidas de expansão dos corpos de prova de REF e de 30ACBC, foi necessária a avaliação estatística dos dados por meio de testes paramétricos ANOVA e Teste de Tukey. Essa análise foi realizada com auxílio do *software* Origin 2017 e pode ser observada nas Tabela 9 e Tabela 10.

Com os resultados obtidos na análise de variância (Tabela 9), observa-se que não há diferença significativa entre as medidas do REF e do 30ACBC, pois tanto o valor de distribuição de Fisher-Snedecor ($F = 13365,3$) é maior que a estatística F calculada ($Est.F = 0$), quanto o valor p é menor que o nível de significância estabelecido de 0,05. Entretanto, as medidas são significativamente diferentes quando se comparam às medidas do REF com o limite da NBR 15577 (ABNT,

2008b) e do 30ACBC com o limite da NBR 15577 (ABNT, 2008b), como comprovado pelo Teste de Tukey (Tabela 10).

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para os valores de expansão obtidos no experimento de reação álcali-agregado

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Limite NBR 15577	10	1,9	0,10	8,56E-34
REF	10	0,0265564	0,00265564	6,93E-06
30ACBC	10	0,02108757	0,00210876	1,25E-05

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,234671	2	0,11733555	18072,73	6,1E-43	3,354131
Dentro dos grupos	0,000175	27	6,4924E-06			
Total	0,234846	29				

Tabela 10 - Teste de Tukey realizado para os dados do ensaio de reação álcali-agregado

TESTE DE TUKEY

<i>Duplas</i>	<i>Diferença</i>	<i>SEM</i>	<i>Valor-q</i>	<i>Prob</i>	<i>Sig</i>
REF – Limite NBR 15577	-0,18668	0,00132	199,87272	0	1
30ACBC – Limite NBR 15577	-0,18736	0,00132	200,60452	0	1
30ACBC – REF	-6,84E-04	0,00132	0,7318	0,86372	0

Como orienta a norma brasileira, os corpos de prova foram analisados visualmente após cada medida a fim de se observar possíveis fissuras na superfície da argamassa. Como mostra a Figura 58, ao final dos 100 dias exposição dos CPs à solução de NaOH a 80 °C, as barras não apresentaram fissuras, apenas incrustações de hidróxido de sódio em sua superfície.

Figura 58 - Faces de um corpo de prova de REF e de 30ACBC após 100 dias submerso em solução de NaOH a 80 °C



Fonte: autora

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a ACBC é um agregado mitigador de expansão devido à RAA, pois as barras de argamassa moldadas com ACBC não expandiram mais que 0,10%. Isso ocorre porque a ACBC é um agregado de granulometria mais fina que a areia, porém mais grossa que o cimento. Conforme pode-se observar na Figura 76 com a distribuição granulométrica discreta das areias e do cimento, a ACBC preenche exatamente o *gap* existente entre a granulometria da areia fina e do cimento. Dessa forma, proporciona um ótimo empacotamento para a matriz cimentícia.

5.2 Avaliação do ataque por sulfatos

Neste item serão apresentados os resultados da avaliação do ataque por sulfatos de origem externa e interna.

5.2.1 Avaliação do ataque por sulfatos de origem externa

A avaliação da expansão de barras de argamassa submetidas ao ataque externo por sulfatos (AES) foi feita com dois tipos de cura: úmida e térmica. Os resultados serão apresentados como recomenda a norma brasileira (por expansão resultante).

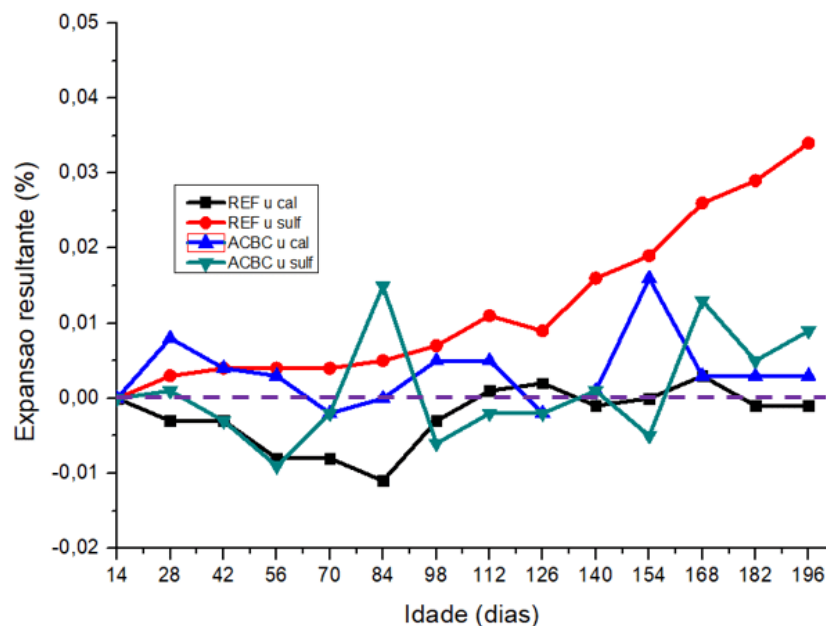
5.2.1.1 Ataque externo por sulfato em cura úmida

As expansões resultantes das barras de argamassas que foram submetidas ao ataque externo por sulfatos constam no gráfico da Figura 59.

Como pode-se observar, todas as amostras, exceto a amostra de referência em solução de sulfato de sódio, sofreram expansão e retração ao longo das medições. Ao final do ensaio, porém, apenas a amostra de referência em solução de cal sofreu retração resultante, enquanto as outras amostras sofreram expansão.

A média das expansões resultantes das amostras de referência em solução de cal foi de -0,001%; a das amostras de referência em solução de sulfato foi de 0,034%; a das amostras de 30ACBC em solução de cal, 0,003% e a das amostras de 30ACBC em solução de sulfato, de 0,009%.

Figura 59 - Gráfico de expansão resultante dos CPs submetidos ao ataque externo por sulfatos em cura úmida



Fonte: autora

Devido ao fato de não terem sido encontradas pesquisas que tivessem realizado avaliação de argamassas com incorporação de ACBC ou material similar

quanto ao ataque por sulfatos, encontrou-se dificuldade em comparar o material aqui estudado. Entretanto, pode-se comparar as expansões das argamassas de referência. O comportamento das argamassas de referência de Schmalz (2018) foi diferente do encontrado nesta pesquisa, pois as barras retraíram ao final de 91 dias de ensaio. No geral, porém, as argamassas expostas ao ataque externo por sulfatos apresentam expansão (YU *et al.*, 2018; ATAHAN e ARSLAN, 2016; FENG *et al.*, 2018).

Como recomendam as normas brasileira e americana, as quatro faces das amostras foram analisadas após o término de cada medição e, para a cura úmida, não foi observado nenhum sinal de ataque externo por sulfatos nas amostras até a última medição. Pela Figura 60 pode ser observado que as amostras REF u cal (Figura 60a), ACBC u cal (Figura 60b) e ACBC u sulf (Figura 60d) não apresentaram nenhum sinal de ataque externo por sulfatos após os 196 dias de ensaio. Porém, na amostra REF u sulf (Figura 60c) foram observadas fissuras principalmente no topo das barras, onde encontra-se o pino que auxilia na medição de variação dimensional.

Com os resultados obtidos na análise de variância (Tabela 11), observa-se que há diferença significativa entre as medidas do REF u cal, REF u sulf, ACBC u cal e ACBC u sulf, pois tanto o valor de distribuição de Fisher-Snedecor ($F = 10,83863$) é maior que a estatística F calculada ($Est. F = 2,7822600423$), quanto o valor p é menor que o nível de significância estabelecido de 0,05. Foi necessário, então realizar o teste de Turkey (Tabela 12) para descobrir quais amostras são significativamente diferentes entre si. Por esse teste, como pode ser observado, foi identificado que há diferença significativa apenas nas expansões entre as amostras REF u sulf e REF u cal e entre as amostras REF u sulf e ACBC u sulf. Com isso, é possível afirmar que o ataque agressivo com solução de sulfato de sódio tem efeito sobre as argamassas e que as amostras com ACBC expandiram menos que as amostras de referência. A explicação para isso possivelmente encontra-se no efeito

filler proporcionado pela cinza, que ajuda a densificar melhor a matriz cimentícia, barrando a entrada de agentes agressivos.

Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) de fator único feita para as amostras REF u cal, REF u sulf, ACBC u cal e ACBC u sulf

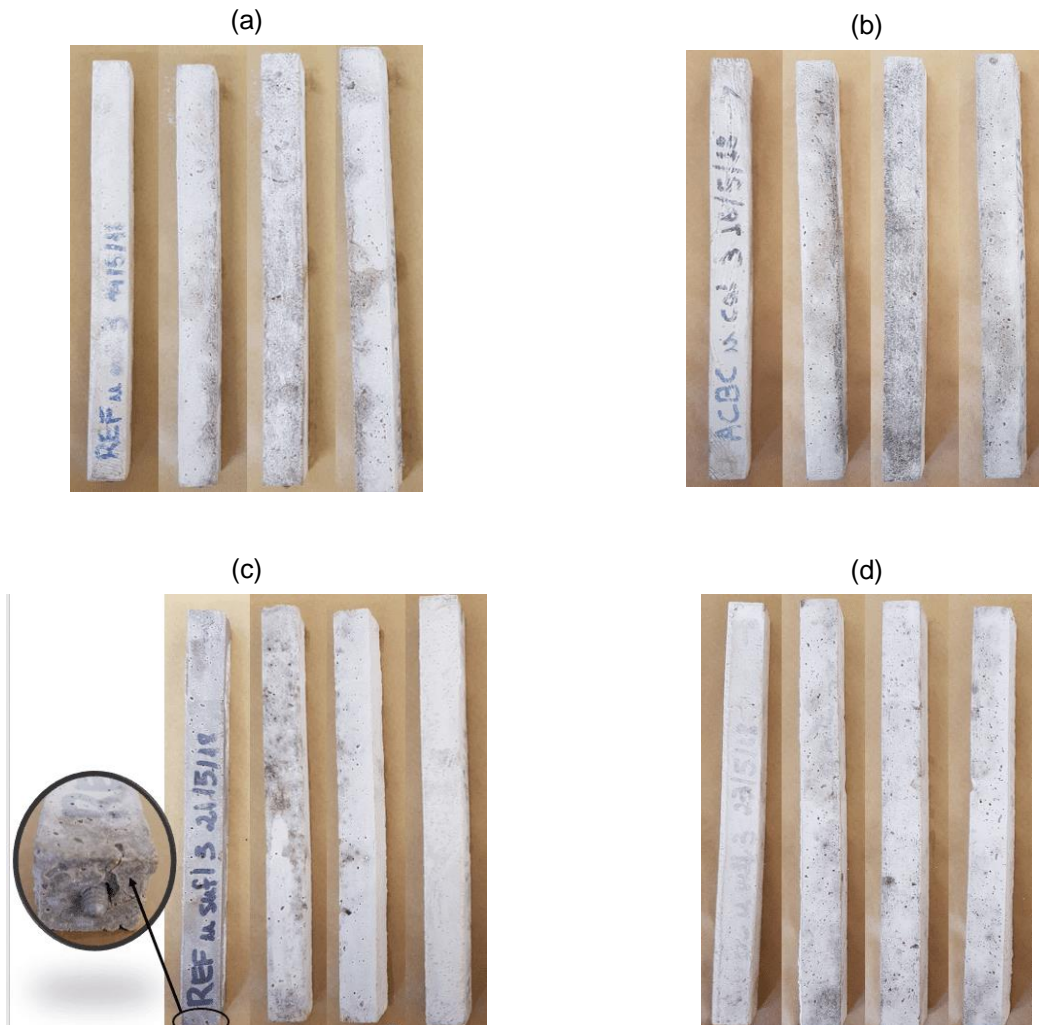
RESUMO				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF u cal	14	-0	-2,438E-05	1,5E-09
REF u sulf	14	0,002 5E-	0,000122999	1,19E-08
ACBC u cal	14	04 1E-	3,23336E-05	2,17E-09
ACBC u sulf	14	04	1,05521E-05	4,89E-09

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,66237E-07	3	5,54123E-08	10,83863	1,22106E-05	2,782600423
Dentro dos grupos	2,65849E-07	52	5,11248E-09			
Total	4,32086E-07	55				

Tabela 12 - Teste de Tukey feito para as amostras REF u cal, REF u sulf, ACBC u cal e ACBC u sulf

<i>Duplas</i>	<i>MeanDiff</i>	<i>SEM</i>	<i>q Value</i>	<i>Prob</i>	<i>Sig</i>
REF u sulf e REF u cal	1,47E-04	2,70E-05	7,7123	8,10E-06	1
ACBC u cal e REF u cal	5,67E-05	2,70E-05	2,96779	0,1671	0
ACBC u cal e REF u sulf	-9,07E-05	2,70E-05	4,74451	0,00787	1
ACBC u sulf e REF u cal	3,49E-05	2,70E-05	1,82797	0,57174	0
ACBC u sulf e REF u sulf	-1,12E-04	2,70E-05	5,88433	6,72E-04	1
ACBC u sulf e ACBC u cal	-2,2E-05	2,7E-05	1,13982	0,85133	0

Figura 60 - As quatro faces das amostras de referência submetidas ao ataque por sulfatos em solução de cal (a), de ACBC em solução de cal (b), de referência em solução de sulfato (c) e de ACBC em solução de sulfato (d) após a última medição de expansão aos 196 dias

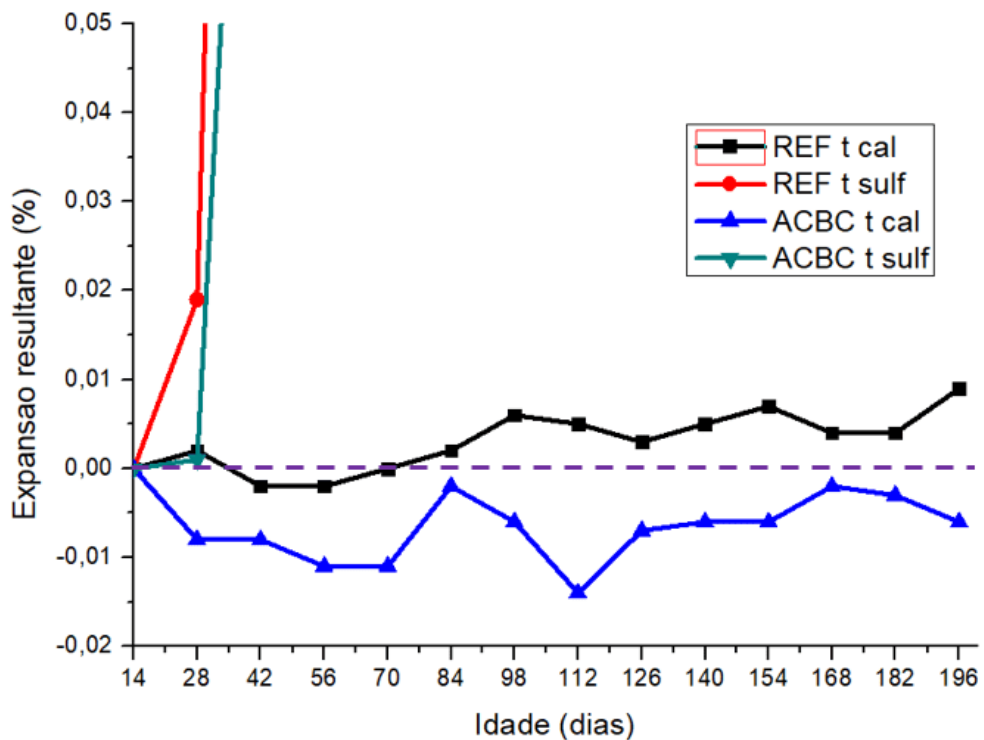


Fonte: autora

5.2.1.1 Ataque externo por sulfato em cura térmica

As expansões resultantes das barras de argamassas que foram submetidas ao ataque externo por sulfatos em cura térmica constam no gráfico da Figura 61.

Figura 61 - Expansão resultante das amostras submetidas ao ataque externo por sulfatos em cura térmica



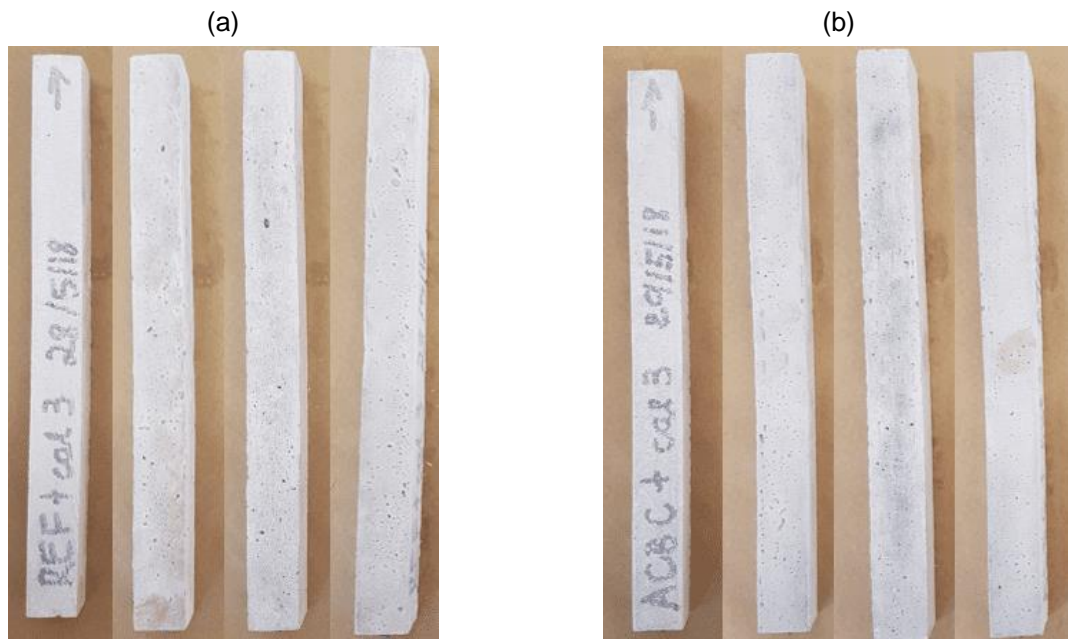
Fonte: autora

Como pode-se observar, as amostras de referência submetidas à cura térmica em solução de cal expandiram 0,009%, enquanto a amostra de ACBC submetida à cura térmica em solução de cal retraiu -0,006%. As amostras submetidas à cura térmica em solução de sulfato, tanto REF quanto ACBC, romperam antes do final do ensaio. A amostra REF t sulf, apresentou elevada expansão aos 28 dias (primeira medida), 0,019%, porém, rompeu antes da segunda medida (42 dias). A amostra ACBC t sulf apresentou expansão aos 28 dias similar à REF t cal (0,009% de expansão), porém também rompeu antes de ser realizada a segunda medida (aos 42 dias), sendo possível realizar uma medida aos 28 dias.

A expansão média apresentada pelas amostras REF t cal e REF t sulf foi de 0,017% aos 28 dias, enquanto a expansão média das amostras ACBC t cal e ACBC t sulf foi de 0,009%.

Como recomenda a norma, foram analisadas as quatro faces das amostras REF t cal (Figura 62a) e das amostras de ACBC t cal (Figura 62b), que não apresentaram nenhum sinal visual de ataque por sulfatos.

Figura 62 - As quatro faces das amostras de referência submetidas à cura térmica em solução e cal (a) e das amostras de ACBC submetidas à térmica em solução de cal (b)



Fonte: autora

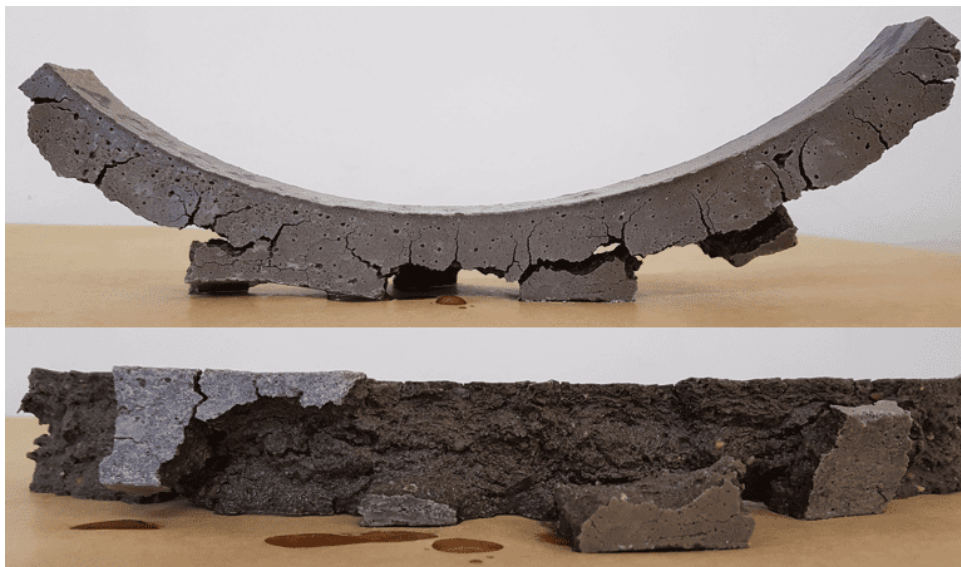
Pode-se observar, pela Figura 63a, uma amostra de REF t sulf, que fissurou após os 28 dias e antes dos 42 dias de exposição à solução agressiva de sulfato. A Figura 63b mostra a amostra ACBC t sulf nas mesmas condições, também rompida.

Figura 63 - Amostra de referência submetida à cura térmica e solução de sulfato (a) e amostra de ACBC submetida à cura térmica e solução de sulfato (b) rompidas

(a)



(b)



Fonte: autora

Devido à impossibilidade de ser realizado MEV, é difícil afirmar o motivo pelo qual as barras de ataque externo em cura térmica fissuraram. A causa da fissuração pode ter sido a formação da etringita tardia (DEF), pois matrizes cimentícias submetidas à cura térmica com excessiva quantidade de SO_3 apresentam maior propensão à formação de DEF (TAYLOR *et al.*, 2001). Alguns autores, como por

Escadeilla *et al.* (2007), Amine *et al.* (2016) e Schmalz (2018), chegaram a essa conclusão. Entretanto, como não houve fissuração da matriz cimentícia no ataque interno (item 5.2.2.), que é mais propenso à formação de DEF, acredita-se que essa fissuração tenha ocorrido devido à elevação da temperatura.

Ao final do ensaio de ataque por sulfatos de origem externa, constatou-se que os traços que expandiram mais foram os traços REF e ACBC submetidos à cura térmica e expostos à solução agressiva de sulfato de sódio, pois estes fissuraram antes de terminar o experimento.

5.2.2 Avaliação do ataque por sulfatos de origem interna

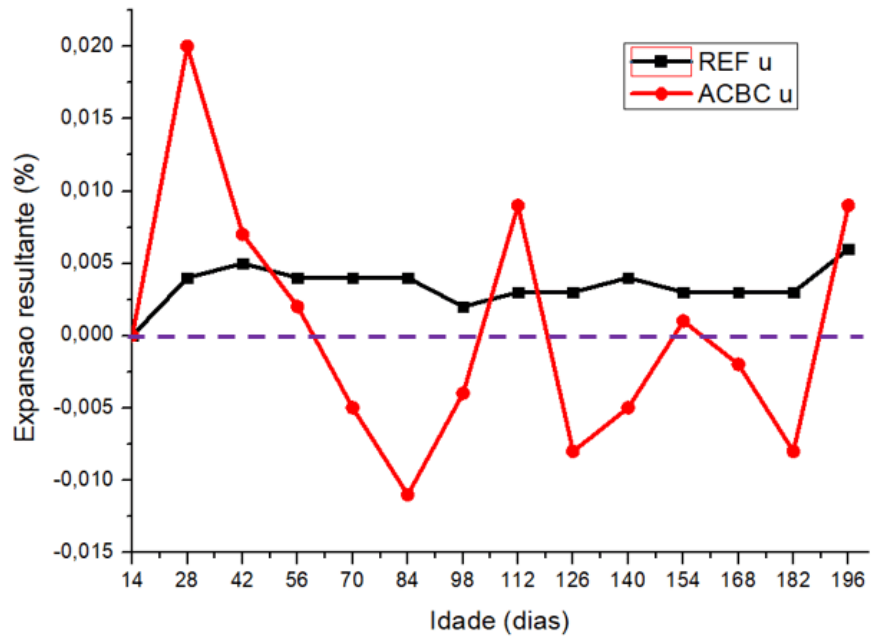
A avaliação de expansão de barras de argamassa submetidas ao ataque interno por sulfatos (AIS) foi feita com de dois tipos de cura: úmida e térmica. Os resultados serão apresentados como recomenda a norma brasileira (por expansão resultante).

5.2.2.1 Ataque interno por sulfato em cura úmida

As expansões resultantes das barras de argamassas que foram submetidas ao ataque interno por sulfatos constam no gráfico da Figura 64.

Como pode ser observado, a expansão resultante das amostras de ACBC u variou muito ao longo do ensaio, mas ao final de 196 dias, apresentou expansão de 0,009%. Já as amostras de REF u apresentaram expansão ao longo de todo ensaio e, ao término, apresentou expansão de 0,006%, menor que a expansão da ACBC u.

Figura 64 - Gráfico de expansão *versus* idade das argamassas submetidas à cura úmida com ataque interno por sulfatos



Fonte: autora

Em cura úmida com argamassas convencionais expostas ao ataque interno por sulfatos, Schmalz (2018) obteve resultado diferente, pois ao final de 91 dias, estas apresentaram retração de aproximadamente 0,025%. Arel e Thomas (2017), porém, obtiveram comportamento semelhante de expansão ao final de 161 dias de ensaio, mas o valor da expansão foi consideravelmente maior do que o encontrado neste trabalho (0,05%).

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) de fator único feita para as amostras REF u e ACBC u

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF u	14	0,000481	3,43802E-05	2,11E-10
ACBC u	14	5,67E-05	4,04847E-06	7,08E-09

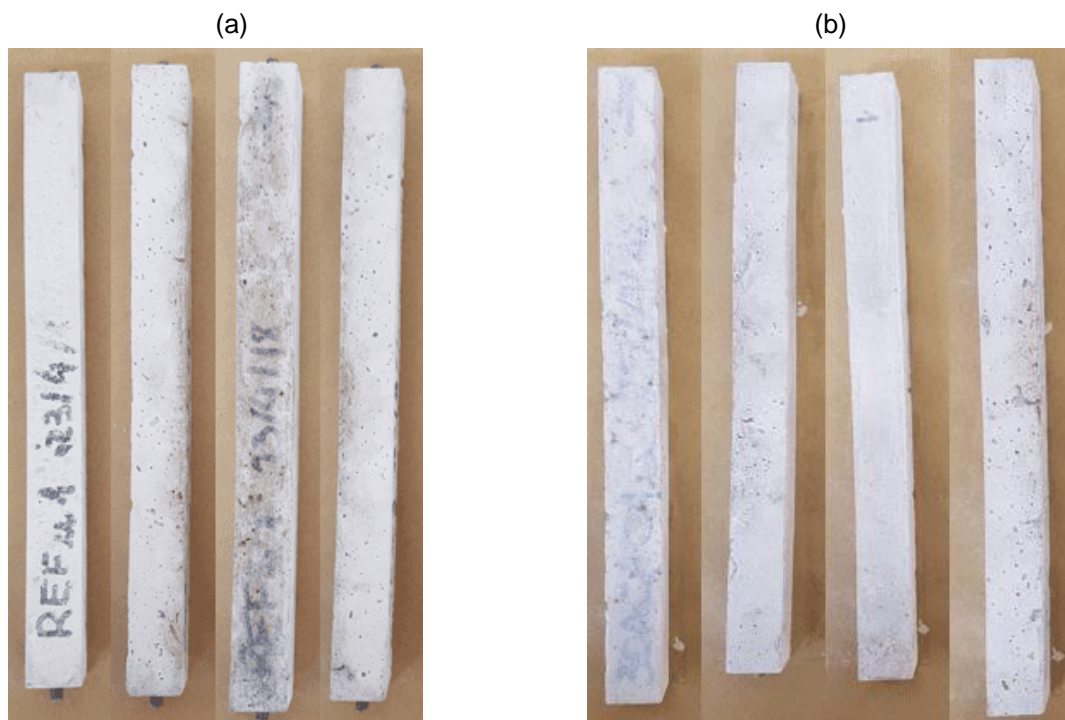
ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,44E-09	1	6,4401E-09	1,766419	0,195371928	4,225201
Dentro dos grupos	9,48E-08	26	3,64585E-09			
Total	1,01E-07	27				

A análise estatística de variância mostrou que não há diferença significativa entre as expansões obtidas nas argamassas de referência e com ACBC, pois tanto o valor de distribuição de Fisher-Snedecor ($F = 1,766419$) é menor que a estatística F calculada ($Est. F = 4,225201$), quanto o valor-p é maior que o nível de significância estabelecido de 0,05 (Tabela 13).

Na Figura 65a podem ser observadas as faces de uma amostra de argamassa de referência submetida ao ataque interno por sulfato em cura úmida. Na Figura 65b, podem ser observadas as quatro faces de argamassa com ACBC submetida ao ataque interno por sulfato em cura úmida. Não foi observado nenhum sinal de ataque por sulfatos visualmente.

Figura 65 - As quatro faces das amostras de REF u (a) e ACBC u (b) ao término dos 196 dias de ensaio

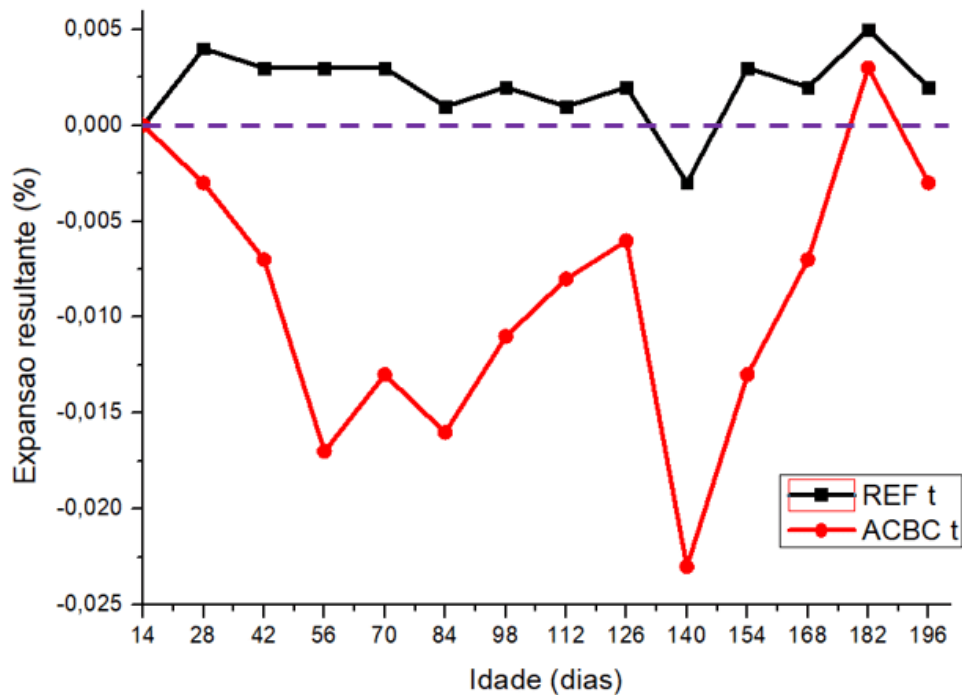


Fonte: autora

5.2.2.2 Ataque interno por sulfato em cura térmica

As expansões resultantes das barras de argamassas que foram submetidas ao ataque interno por sulfatos e cura térmica pode ser observado na Figura 66.

Figura 66 - Gráfico de expansão resultante de amostras de referência e com ACBC submetidas à cura térmica e ao ataque interno por sulfatos



Fonte: autores

Ao final do experimento, depois de 196 dias, a expansão resultante das amostras de REF t foi de 0,002% e, das amostras de ACBC t, -0,003%. Dessa forma, observa-se um comportamento distinto entre os traços, pois o traço de referência apresentou expansão e o traço com ACBC, retração.

Em argamassas convencionais, Schmalz (2018) obteve um comportamento semelhante para cura térmica em ataque interno por sulfatos, com expansão de 0,006% ao final de 91 dias de ensaio.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) de fator único feita para as amostras REF t e ACBC t

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF t	14	0,00027	1,93001E-05	3,63E-10
ACBC t	14	0,001252	-8,94303E-05	5,02E-09

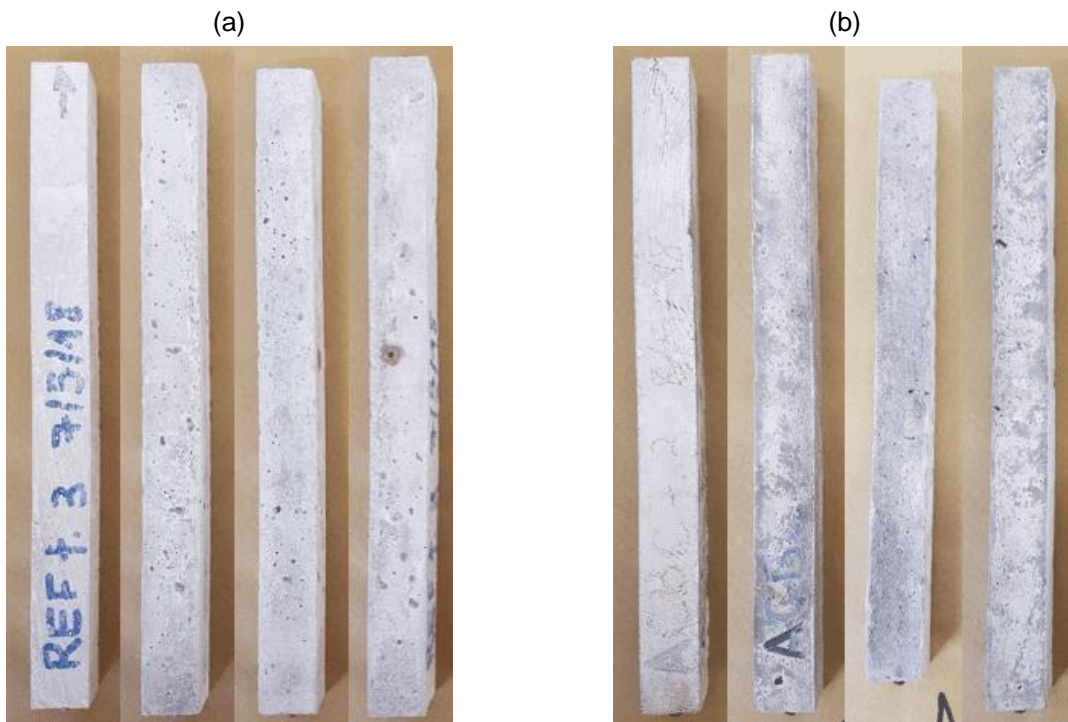
ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8,28E-08	1	8,27561E-08	30,73584	8,04604E-06	4,225201
Dentro dos grupos	7E-08	26	2,6925E-09			
Total	1,53E-07	27				

A análise estatística de variância mostrou que há diferença significativa entre as expansões obtidas nas argamassas de referência e com ACBC em cura térmica e ataque interno por sulfatos, pois tanto o valor de distribuição de Fisher-Snedecor ($F = 3073584$) é maior que a estatística F calculada ($Est.F = 4,225201$), quanto o valor-p é menor que o nível de significância estabelecido de 0,05 (Tabela 14Tabela 13).

Pela Figura 67a, podem ser observadas as quatro faces das amostras de argamassas de REF t e, pela Figura 67b, as das amostras de argamassas de ACBC t. Não houve nenhum indício visual de ataque por sulfatos em nenhuma das amostras.

Figura 67 - As quatro faces das amostras de referência submetidas ao ataque interno por sulfatos em cura térmica (a) e as amostras com ACBC nas mesmas condições (b)



Fonte: autora

Ao final do ensaio de ataque por sulfatos de origem interna, constatou-se que o traço que apresentou maior expansão resultante foi o traço de ACBC em cura úmida (0,009%), em seguida, o traço de referência em cura úmida (0,006%), o traço de referência em cura térmica (0,002%) e, por fim, o traço com ACBC em cura térmica (-0,003%).

Assim como foi mencionado para o ataque por sulfatos de origem externa, a ACBC influencia positivamente na expansão de barras de argamassas pois preenche o *gap* de granulometria entre o agregado miúdo e o cimento, fazendo com que a matriz tenha um bom empacotamento. Ainda, a ACBC apresenta efeito fíler, ou seja, preenche melhor os poros da matriz, diminuindo a propensão de penetração de agentes agressivos nesta.

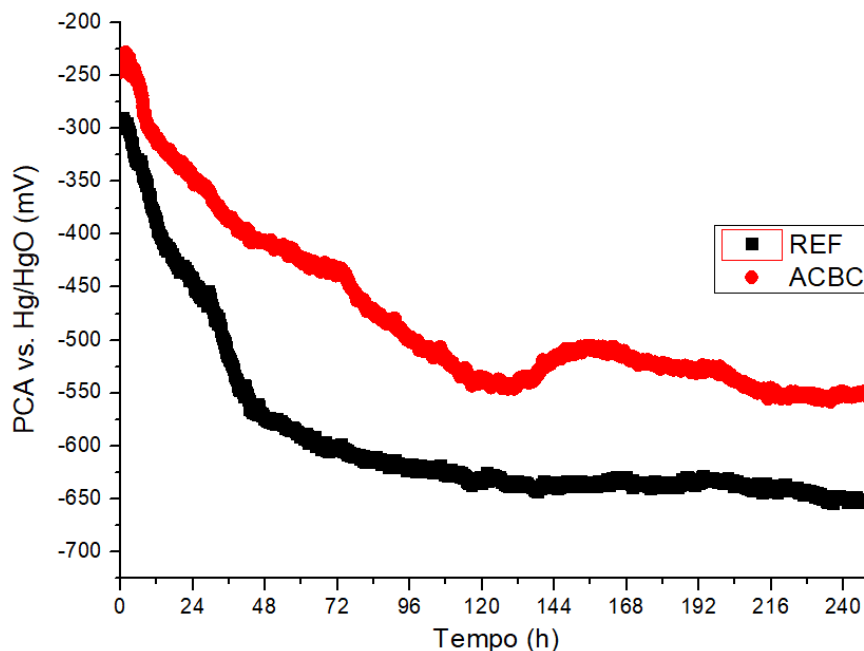
5.3 Avaliação da passivação do aço

Para avaliar a formação do filme passivador do aço foram feitos experimentos de monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste item serão expostos os resultados obtidos dessas análises.

5.3.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto

O resultado das médias de três amostras de cada traço do monitoramento do potencial de circuito aberto ao longo do tempo pode ser observado no gráfico da Figura 68.

Figura 68 - Monitoramento do potencial de circuito aberto de amostras de referência e com ACBC



Fonte: autora

Embora o monitoramento do PCA tenha sido feito por 28 dias, neste gráfico, estão apresentadas apenas as primeiras 250 h, pois após esse período constatou-se a estabilização do PCA.

Pelo gráfico da Figura 68 é possível observar que, para a média das amostras de REF, o PCA iniciou-se em aproximadamente -325 mV e estabilizou-se após cerca

de 96 h (quatro dias) em um valor próximo a -625 mV. Já para a média das amostras de ACBC, o PCA iniciou-se em aproximadamente -225 mV e estabilizou-se após cerca de 216 h (nove dias) em um valor próximo a -525 mV. Dessa forma, conclui-se que o PCA das amostras de REF estabilizam-se mais rapidamente, mas a um potencial mais negativo que as amostras que ACBC, que se estabilizam mais devagar, mas a um potencial menos negativo. Um comportamento de monitoramento de PCA similar ao encontrado nesta pesquisa foi encontrado também por Montemor, Simões e Salta (2000) e Poursaee e Hansson (2007) com PCA estabilizando-se em aproximadamente 200 h após o início do monitoramento.

O pH da solução saturada de hidróxido de cálcio na qual foram imersos os CPs com armadura foi medido no primeiro, no sétimo e no 14^o dia de monitoramento do PCA. O resultado das medidas está apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Medidas de pH da solução utilizada como eletrólito no monitoramento do potencial de circuito aberto

Idade	pH
1 dia	11,35
7 dias	11,67
14 dias	11,39

É importante salientar que o pH da solução utilizada como eletrólito não é igual ao pH da solução de poros da argamassa, entretanto é similar, pois considera-se que a solução tenha penetrado em todos os poros, uma vez que os CPs ficaram totalmente imersos.

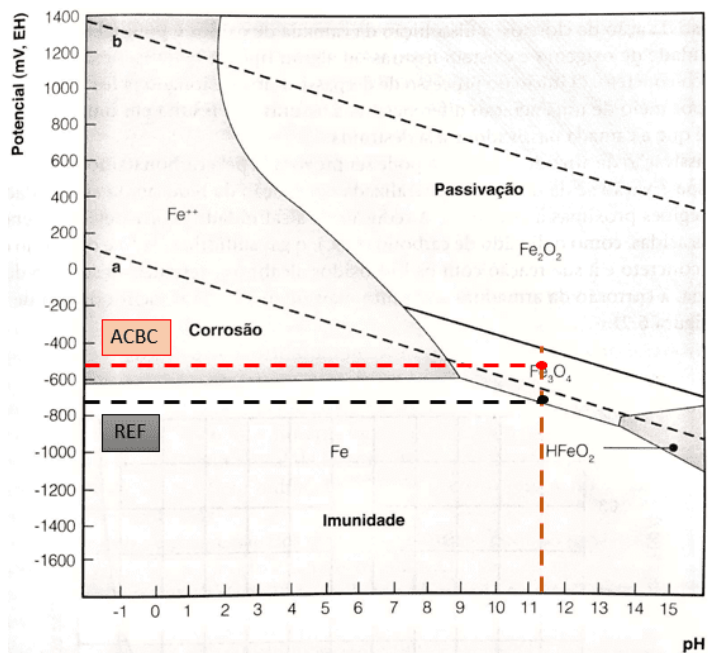
Para um pH de aproximadamente 11,5 e para os potenciais de circuito aberto encontrados para as amostras de REF (-625 mV) e para as amostras de ACBC (-525 mV) ao final do experimento, pode-se observar pelo diagrama de Pourbaix da Figura 69, que o aço do ACBC está em zona de passivação e o aço do REF está em zona de imunidade, muito próxima à zona de passivação.

A zona de imunidade é uma faixa de potencial *versus* pH em que o metal não corrói, pois se encontra abaixo de seu potencial de equilíbrio, garantido pela

termodinâmica. Entretanto, esse experimento é inconclusivo para termos quantitativos, pois a resistência das matrizes cimentícias é muito alta, causando grande queda ôhmica no sistema, o que pode mascarar os valores de potencial encontrados.

Apesar disso, a tendência dos potenciais, ou seja, a avaliação qualitativa, pode ser considerada. De forma que, por essa análise, o aço no ambiente proporcionado pela argamassa com ACBC encontra-se mais protegido que o aço no ambiente proporcionado pela argamassa de referência, pois encontra-se numa região menos negativa.

Figura 69 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água a 25 °C



Fonte: adaptado de Ribeiro *et al.* (2018)

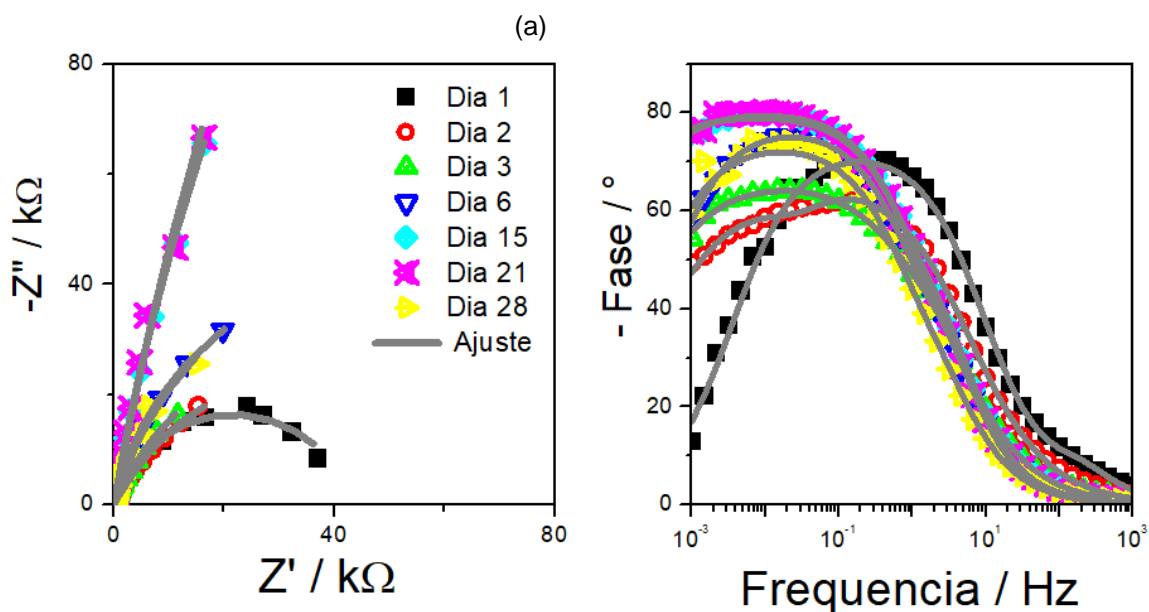
A qualidade do filme passivador formado nas amostras de aço pode ser melhor explorada nas análises de EIE e de MEV.

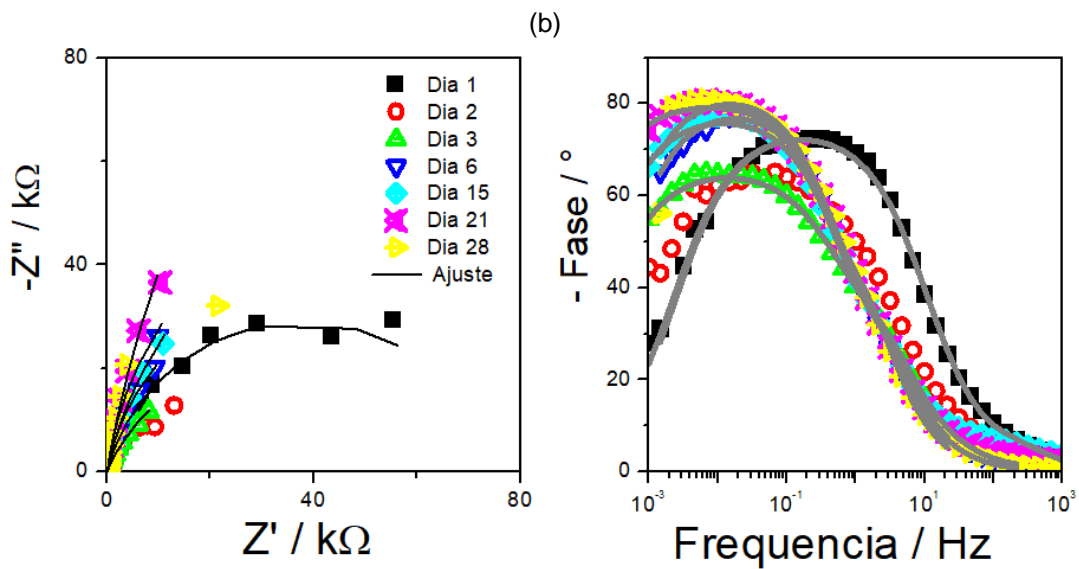
5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist e Bode para uma amostra de CP de referência (**Erro! Fonte de referência não encontrada.a**) e uma amostra de CP com ACBC (**Erro! Fonte de referência não encontrada.b**) podem ser observados.

Pelos diagramas de Nyquist, observa-se que no primeiro dia tanto a amostra REF quanto a amostra ACBC apresentava a formação do semicírculo que caracteriza a ocorrência de processo corrosivo em metais. Isso se deve ao fato de que ainda não havia formação de filme passivador no aço. Ao longo do tempo, observa-se que os semicírculos ficam cada vez menos fechados até o dia 21, caracterizando o aumento da resistência de polarização e, conseqüentemente, diminuição da taxa de corrosão (RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015). Na idade de 28 dias, as amostras não seguiram a tendência das outras idades, possivelmente devido a um processo corrosivo iniciado no contato elétrico dos eletrodos.

Figura 70 - Evolução dos espectros de impedância (diagramas de Nyquist e Bode) ao longo do tempo das amostras REF (a) e ACBC (b)

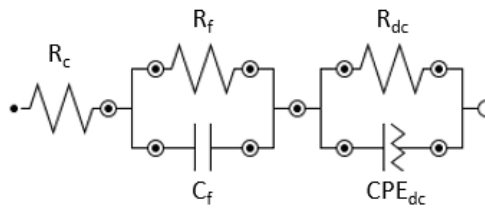




Fonte: autora

Foi estudado um circuito que melhor representasse o sistema físico-químico que estava sendo avaliado, pois na literatura não foi encontrada nenhuma referência de estudo de EIE para avaliar a formação do filme passivo em argamassas. Concluiu-se que o circuito apresentado na Figura 71 é representativo dos fenômenos que ocorreram.

Figura 71 - Circuito equivalente de passivação do aço nas argamassas



* R_c e a resistência do concreto;

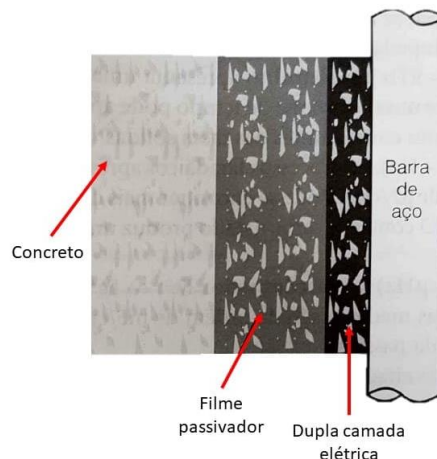
* R_f e C_f são a resistência e a capacitância do filme passivador respectivamente;

* R_{dc} e CPE_{dc} são a resistência e a capacitância não ideal (elemento de fase constante) da dupla camada elétrica respectivamente.

Fonte: autora

Esse circuito caracteriza o comportamento físico do sistema, que pode ser representado pela Figura 72. Há, portanto, a resistência do concreto e, entre o concreto e o aço, encontram-se o filme passivador e a dupla camada elétrica.

Figura 72 - Representação esquemática da interface aço-concreto



Fonte: adaptado de Ribeiro *et al.* (2018)

Utilizando o circuito equivalente da Figura 71 com os dados obtidos na EIE, foi possível calcular os valores de resistência, capacitância e capacitância não ideal. Como a estabilização do PCA ocorreu em quatro dias para o REF e nove dias para o ACBC, os cálculos dos parâmetros foram feitos apenas para as idades de dois, seis,

oito e 15 dias. Na Tabela 16 podem ser observados os valores dos parâmetros para as amostras de REF e, na Tabela 17, para as amostras de ACBC.

Tabela 16 - Valores dos parâmetros associados ao circuito equivalente das amostras de REF

Idade (dias)	R_c (Ω)	R_f (Ω)	C_f (F)	R_{cd} (Ω)	CPE_{cd}* (F)
2	55	273**	0,01	58348	0,27
6	58	12**	12*	141031	0,13
8	58	23	0,004	252070	0,12
15	58	25	0,003	528845	0,13

*O valor de CPE está expresso em capacitância equivalente;

**Alto desvio médio (> 10%).

Observa-se que a resistência do concreto tanto para as amostras de referência quanto para as amostras com ACBC mantiveram-se praticamente constantes e com os mesmos valores. Os valores de resistência do filme passivador apresentaram desvio médio elevado, na maioria das vezes 90% do valor do parâmetro, para os dois traços, de forma que não é possível afirmar nada sobre esses valores.

Tabela 17 - Valores dos parâmetros associados ao circuito equivalente das amostras de ACBC

Idades	R_c (Ω)	R_f (Ω)	C_f (F)	R_{cd} (Ω)	CPE_{cd}* (F)
2	52	667**	0,008**	72720	0,36
6	55	13**	0,003	188540	0,14
8	58	13**	0,002**	281780	0,13
15	64	17**	0,002	776240	0,11

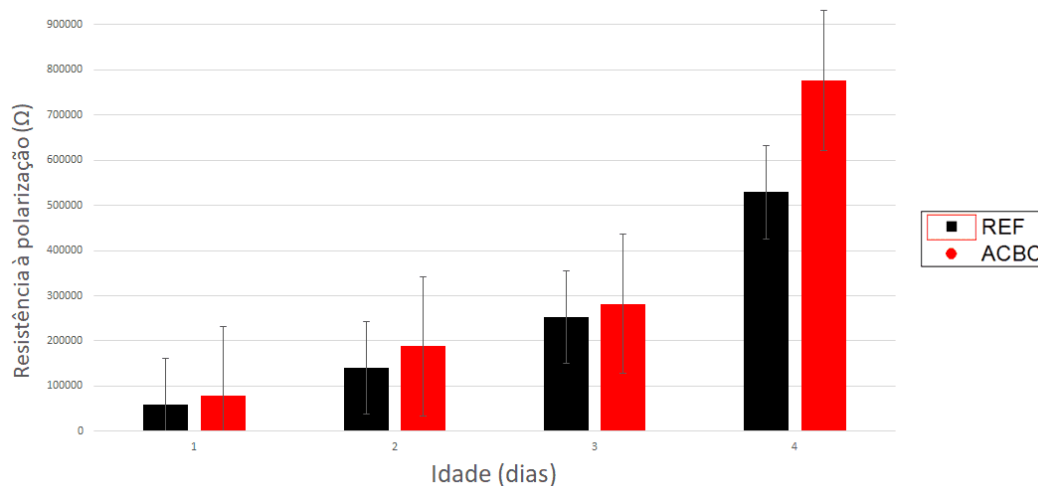
*O valor de CPE está expresso em capacitância equivalente;

**Alto desvio médio (>10%).

Os resultados de resistência da dupla camada elétrica, também conhecida como resistência à polarização (R_p), porém, foram coerentes com a formação do filme passivador (aumentaram ao longo do tempo) e não apresentaram desvio médio alto. Esse parâmetro é o mais importante na análise de EIE, pois mostra de forma quantitativa qual é a resistência à transferência de elétrons do sistema, ou seja, a

resistência à corrosão. Pelo gráfico da Figura 73, pode ser observado que a R_p nas amostras de ACBC é sempre superior à R_p nas amostras REF, mostrando mais uma evidência de que o filme passivador formado no aço em ambiente com ACBC é mais protetor que o filme formado no aço em matriz cimentícia convencional.

Figura 73 - Evolução da resistência à polarização das amostras de REF e ACBC ao longo do tempo



Fonte: autora

É importante salientar que a EIE, embora seja uma técnica muito utilizada para avaliação de processos corrosivos em concretos, os erros envolvidos no cálculo dos parâmetros tendem a ser altos, pois o concreto e o aço são materiais heterogêneos. Alguns autores mencionam dificuldades na análise de dados de EIE nessa situação (MONTEMOR, SIMOES e SALTA, 2000; RIBEIRO, 2010; CAO *et al.*, 2017). Ademais, também devido à alta heterogeneidade dos materiais, é difícil afirmar se os valores calculados correspondem realmente aos parâmetros associados a eles.

5.3.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que foram feitas em amostra branca, de referência e com ACBC, aos sete dias, podem ser observadas na Figura 74. Nesta imagem, pode ser observada a amostra branca, que consiste no aço limpo sem nenhum ataque e fora do CP, com ampliação de 200x, 4000x e

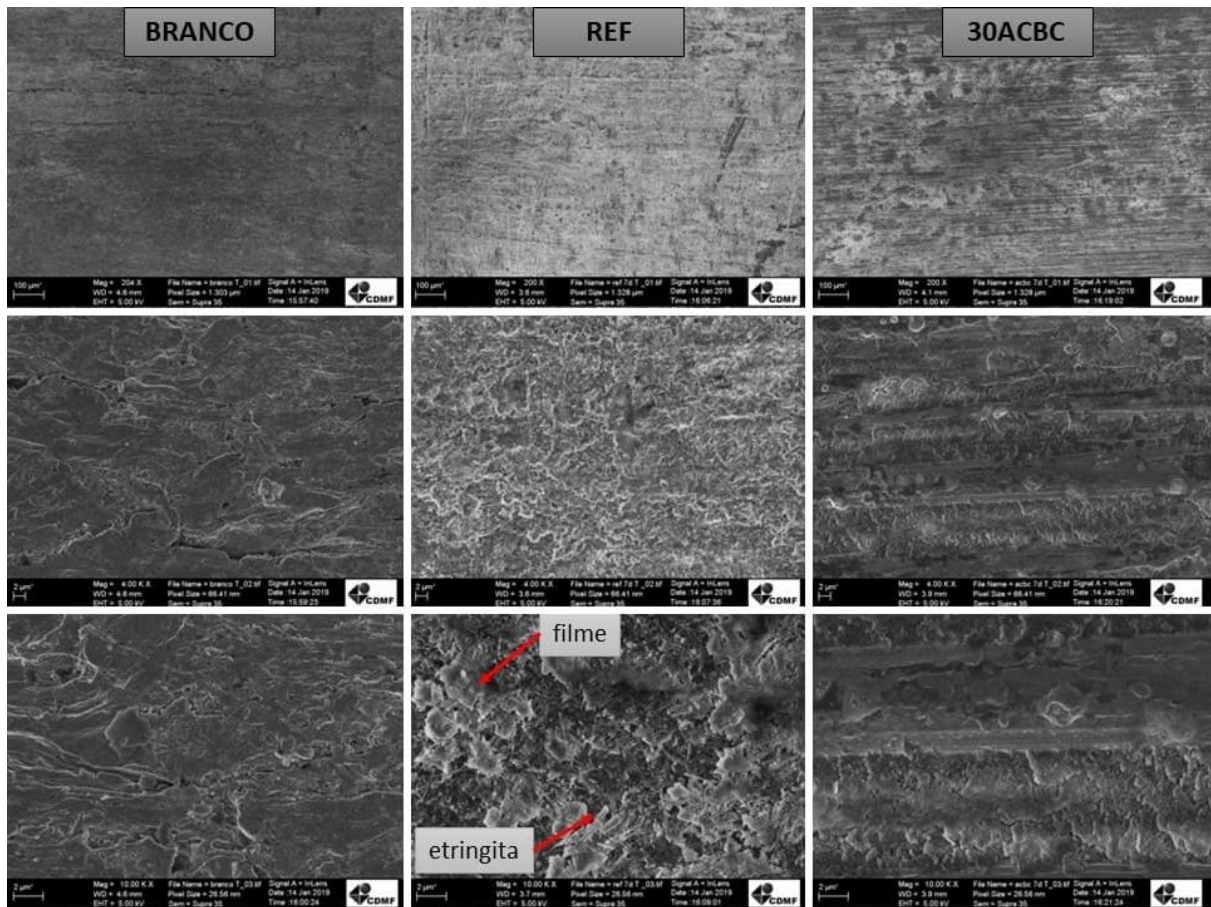
10000x. É notório que não há nenhum produto formado nessa amostra, apenas podem ser observados os riscos do aço devido ao corte com serra executado para fatiar a amostra.

Na amostra de referência, nos ampliações de 200x e 4000x pode ser observado claramente a formação de uma estrutura de revestimento. Acredita-se que essa formação seja o filme passivador, pois pelo monitoramento do PCA e pela análise de EIE, o filme já está formado na amostra de REF aos sete dias. Na ampliação de 10000x foi possível observar que a amostra não estava completamente limpa, pois foram encontradas formações similares à de etringita, normal para a idade da argamassa.

Pela amostra de ACBC, observa-se já na ampliação de 200x que há uma formação encobrindo o aço, mas menos distribuída que na amostra de ACBC. Acredita-se que essa formação seja a do filme passivador, pois no monitoramento do PCA e na análise de EIE foi possível aferir que o filme passivador se forma aproximadamente aos nove dias. Embora o filme passivador não estivesse formado ao longo de toda a superfície do aço, pela imagem com ampliação de 10000x, é possível notar que o filme é mais aderente à superfície que o filme formado na amostra de referência.

Na Figura 75, podem ser observadas as imagens das amostras branca, de referência e com ACBC aos 21 dias de exposição do CP à solução saturada de hidróxido de cálcio. As imagens em 200x, 4000x e 10000x da amostra branca são as mesmas da Figura 74.

Figura 74 - Comparação de imagens de MEV da amostra branca, de referência e com ACBC com zooms de 200x, 4000x e 10000x aos sete dias



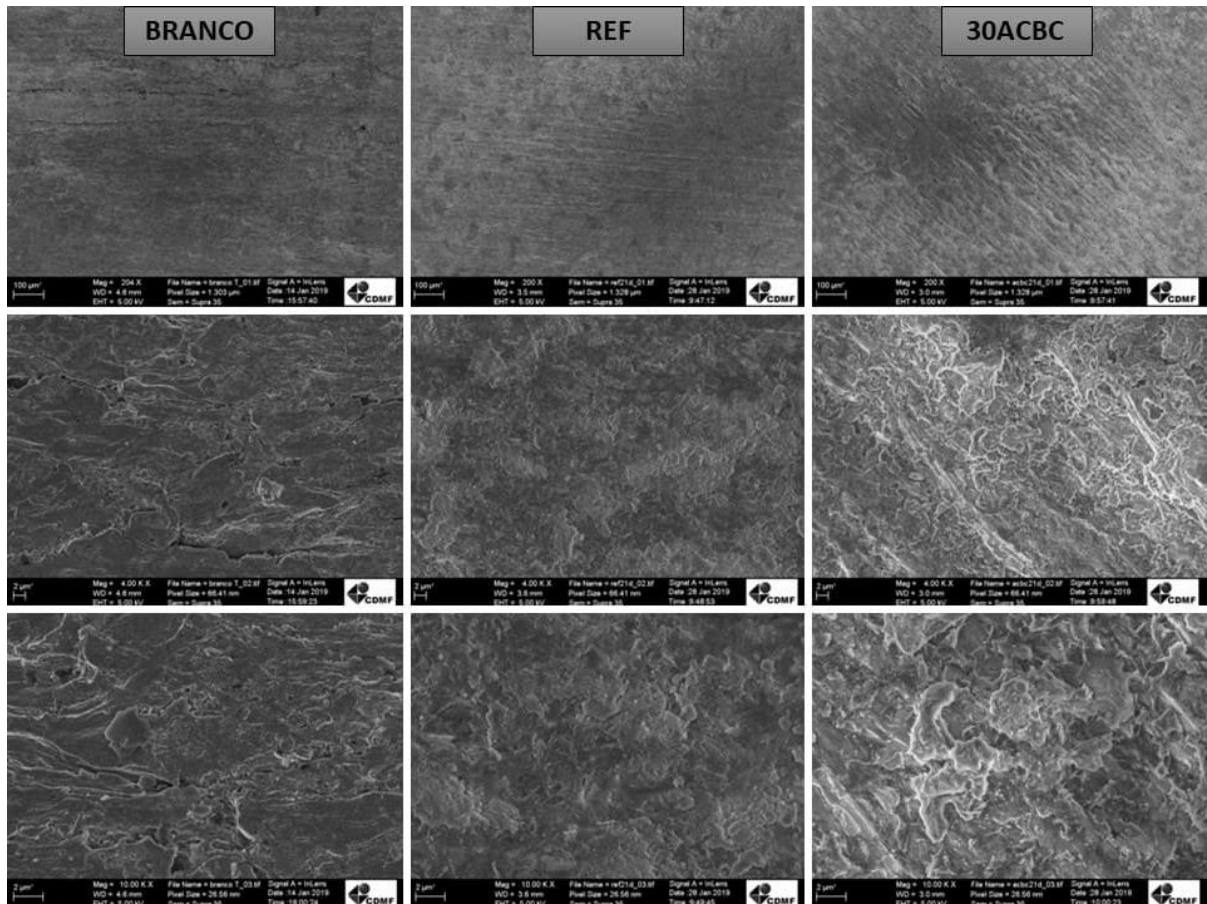
Fonte: autora

Nas imagens de 200x, 4000x e 10000x da amostra REF, pode-se observar, pela comparação com as imagens da amostra branca, que há formação de uma estrutura que cobre completamente os riscos do aço. Embora acreditava-se que o filme passivador já estivesse formado aos sete dias, percebe-se que ele encobre melhor o aço aos 21 dias. Ademais, não se vê mais a formação de etringita nessa idade.

Nas imagens da amostra de ACBC, já na ampliação de 200x observa-se a formação de uma estrutura de recobrimento sobre o aço, que possivelmente se trata do filme passivador que, pelo monitoramento do PCA e pela análise de EIE, é formado aos nove dias. Além disso, notoriamente pela imagem da ampliação de

10000x que o filme passivador é mais espesso na amostra com ACBC comparado à amostra de REF.

Figura 75 - Comparação de imagens de MEV da amostra branca, de referência e com ACBC com zooms de 200x, 4000x e 10000x aos 21 dias



Fonte: autora

Por fim, pela análise de MEV não é possível afirmar que a estrutura que encobre o aço é o filme passivador, pois não há como certificar a composição química dessa estrutura apenas com esse experimento. Seria necessária a análise de EDX, que não foi possível realizar no momento. Entretanto, devido à semelhança com as imagens de MEV obtidas por Moretti (2018), acredita ser essa estrutura o filme passivador do aço.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados de ensaios realizados de avaliação da reação álcali-agregado em argamassas de referência e com ACBC, é possível afirmar que a ACBC é um agente mitigador da expansão ocasionada pela RAA segundo a NBR 15577 – parte 5 (ABNT, 2008f).

Com o estudo de ataque por sulfato de origem externa na argamassa com incorporação de ACBC observou-se que a cinza influenciou na penetração da solução agressiva na matriz, pois as argamassas com ACBC em solução de sulfato de sódio expandiram significativamente menos que as amostras de referência na mesma solução agressiva. Também houve significativa diferença de expansão na análise de ataque por sulfatos de origem interna em cura térmica, pois enquanto as amostras de referência apresentaram expansão, as amostras com ACBC apresentaram retração. Já na análise de ataque por sulfatos de origem interna em cura úmida não houve diferença significativa de expansão.

O monitoramento do PCA, a análise de EIE e as imagens de MEV mostram que o filme passivador se forma tanto nas amostras de aço em argamassa de referência quanto nas amostras de aço em argamassa com ACBC. Entretanto, foi possível observar que o filme passivador formado no aço em ambiente de argamassa com cinza é mais protetor que o filme passivador formado no aço em ambiente sem a cinza.

Por fim, conclui-se que a utilização de ACBC em substituição parcial à areia fina traz melhora no desempenho das argamassas, pois apresenta-se como um agente mitigador da expansão devido à RAA, permite que as argamassas, em alguns casos, sejam resistentes ao ataque por sulfatos e melhora qualidade do filme passivador formado no aço. Isso ocorre porque a ACBC é um agregado que possui granulometria entre o cimento e o agregado miúdo, melhorando significativamente o

empacotamento de partículas. Além disso, apresenta efeito fíler de tamponar melhor os poros da argamassa, densificando a matriz e refinando seus poros.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seguem abaixo algumas sugestões para dar continuidade ao estudo desenvolvido:

- Aprofundar o estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica no intuito de verificar a acurácia dos valores calculados em relação aos parâmetros associados aos processos eletroquímicos que envolvem a formação do filme passivador no aço;
- Avaliar a potencialidade de passivação do filme formado no aço em ambiente com ACBC comparativamente ao filme formado no aço em matriz cimentícia convencional por meio de outros experimentos eletroquímicos, como ruído eletroquímico e a Mott-Schottky.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **NBR NM 23 – Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica.**Rio de Janeiro, 2001c.
- ABNT. **NBR NM 30 – Agregado miúdo - Determinação da absorção de água.**Rio de Janeiro, 2001a.
- ABNT. **NBR NM 45 – Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios.**Rio de Janeiro, 2006b.
- ABNT. **NBR NM 46 - Determinação do material fino que passa através da peneira de 0,075 mm por lavagem.**Rio de Janeiro, 2003a.
- ABNT. **NBR NM 49 – Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas.**Rio de Janeiro, 2001b.
- ABNT. **NBR NM 52 – Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente.**Rio de Janeiro, 2009b.
- ABNT. **NBR NM 53 – Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água.**Rio de Janeiro, 2009c.
- ABNT. **NBR NM 65 Cimento portland - Determinação do tempo de pega.**Rio de Janeiro, 2003b.
- ABNT. **NBR 5751 - Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias**Rio de Janeiro, 2015a.
- ABNT. **NBR 5752 - Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**Rio de Janeiro, 2014a.
- ABNT. **NBR 6118 - Projeto de estruturas de concreto — Procedimento**Rio de Janeiro, 2014b.
- ABNT. **NBR 7181 - Solo - Análise granulométrica**Rio de Janeiro, 2016.
- ABNT. **NBR 7218 – Agregados — Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis.**Rio de Janeiro, 2010b.
- ABNT. **NBR 7480 - Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado - especificação**Rio de Janeiro, 2007.
- ABNT. **NBR 9479 - Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova**Rio de Janeiro, 2006a.
- ABNT. **NBR 12655 - Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento**Rio de Janeiro, 2015b.
- ABNT. **NBR 13583 - Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**Rio de Janeiro, 2014c.
- ABNT. **NBR 15575 - Edificações habitacionais — Desempenho - Parte 1: Requisitos gerais**Rio de Janeiro, 2013.
- ABNT. **NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 1: Guia**

para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concretoRio de Janeiro, 2008a.

ABNT. NBR 15577 - Agregados - reatividade álcali-agregado - Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método aceleradoRio de Janeiro, 2008b.

ABNT. NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 2: Coleta, preparação e periodicidade de ensaios de amostras de agregados para concretoRio de Janeiro, 2008c.

ABNT. NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concretoRio de Janeiro, 2008d.

ABNT. NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto, 2008e.

ABNT. NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado, 2008f.

ABNT. NBR 15895 - Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificadoRio de Janeiro, 2010a.

ABNT. NBR 15900 - Água de amassamento do concreto - Parte 1: requisitosRio de Janeiro, 2009a.

ABNT. NBR 15577 - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 1: guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concretosRio de Janeiro, 2018a.

ABNT. NBR 15577 - Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método aceleradoRio de Janeiro, 2018b.

ASTM INTERNATIONAL. C227-10 - Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method). p. 1–5, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. G1 - 03 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion TestSignificancePhiladelphia, 2011.

ASTM INTERNATIONAL. C 295/C295M - Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for ConcretePhiladelphia, 2015a.

ASTM INTERNATIONAL. C1293 - 08b - Standard test method for determination of length change of concrete due to alkali-silica reaction. n. Reapproved 2015, p. 1–7, 2015b.

ASTM INTERNATIONAL. C876 - 15 - Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concretePhiladelphia, 2015c.

ASTM INTERNATIONAL. C 150/ C150M - Standard Specification for Portland Cement**Annual Book of ASTM Standards**West Conshohocken, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. C1012 - Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate SolutionPhiladelphia, 2019.

CSA. CSA A23.2-27A - Practice to identify degree of alkali-reactivity of aggregates and to identify measures to avoid deleterious expansion in

concreteOntário, 2014.

ALMEIDA, F. C. R.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; MENDES, P. C. D. Sugarcane bagasse ash sand (SBAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 31–38, 2015.

ALMEIDA, F. DO C. R. **Avaliação do potencial de corrosão de armaduras em concreto com substituição parcial do agregado miúdo pela areia de cinza do bagaço de cana-de-açúcar (ACBC)**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2013.

AMINE, Y.; LEKLOU, N.; AMIRI, O. Effect of supplementary cementitious materials (SCM) on delayed ettringite formation in heat-cured concretes. **Energy Procedia**, v. 139, p. 1–6, 2016.

AREL, H. S.; THOMAS, B. S. The effects of nano and micro-particle additives on the durability and mechanical properties of mortars exposed to internal and external sulfate attacks. **Results in Physics**, v. 7, p. 21, 2017.

ATAHAN, H. N.; ARSLAN, K. M. Improved durability of cement mortars exposed to external sulfate attack: The role of nano & micro additives. **Sustainable Cities and Society**, v. 22, p. 40–48, 2016.

BANZI, M. et al. **Arduino IDE 1.8.8**. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/en/Main/Software>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

BARD, J. A.; FAUKNER, I. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Canadá: John Wiley & Sons, 1980.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção - patologia, reabilitação, prevenção**. 1. ed. São Paulo: Oficina de textos, 2010.

BESSA, S. A. L. **Utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2011.

BRASIL. **Legislação Informatizada - Decreto nº 19.717, de 20 de Fevereiro de 1931 - Publicação Original**. Disponível em: <<https://goo.gl/raARy8>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

BRASIL. **A caminho da Agenda 21 brasileira: princípios e ações 1992/97** BrasíliaMinistério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, , 1997.

BRASIL. **Anuário estatístico da agroenergia** BrasíliaMinistério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, , 2017.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Nova Iorque: Oxford University Press, 1996.

CAO, Y.; DONG, S.; ZHENG, D.; WANG, J.; ZHANG, X.; DU, R.; SONG; L, C. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 126, n. June, p. 166–179, 2017.

CARVALHO, R. C.; FIGUEIREDO FILHO, J. R. **Cálculo e detalhamento de estruturas usuais de concreto armado - a NBR 6118**. 4. ed. São Carlos:

EDUFSCar, 2014.

CASCUDO, O. **Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armadura para concreto armado no comportamento frente à corrosão.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2000.

CASCUDO, O.; HELENE, P. R. L. Resistência à corrosão no concreto dos tipos de armadura brasileiras para concreto armado. **Boletim técnico da Escola Politécnica da USP**, 2001.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4–5 SPEC, p. 401–407, 2003.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar.** Disponível em: <<https://goo.gl/LGdzCf>>. Acesso em: 28 fev. 2018.

CORDANI, U. G.; MARCOVITCH, J.; SALATI, E. Avaliação das ações brasileiras em direção ao desenvolvimento sustentável após a Rio-92. In: São Paulo: [s.n.]. p. 399–408.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FARIBAIN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 5, p. 410–418, 2008.

ESCADEILLAS, G.; AUBERT, J.; SEGERER, M.; PRINCE, W. Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1445–1452, 2007.

FENG, P. LIU, J; HONG, J. A model investigation of the mechanisms of external sulfate attack on portland cement binders. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 629–642, 2018.

FENG, X. SHI, R.; LU, X.; XU, Y.; HUANG, X.; CHEN, D. The corrosion inhibition efficiency of aluminum tripolyphosphate on carbon steel in carbonated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 124, n. November 2016, p. 150–159, 2017.

FIESP; CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa.**

FREIRE, L. CARMEZIM, M. J.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6174–6181, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão.** 3. ed.- ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GLASS, G. K.; HASSANEIN, A. M.; BUENFELD, N. R. Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection. **Corrosion Science**, v. 39, n. 8, p. 1451–1458, 1997.

HASPARYK, N. P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado - efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa.** [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 1999.

HASPARYK, N. P. **Investigação De Concretos Afetados Pela Reação Álcali-Agregado E Caracterização Avançada Do Gel Exsudado.** [s.l.] Universidade

Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

HASPARYK, N. P. Reação álcali-agregado no concreto. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: ciência e tecnologia**. 1ª edição ed. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 933–1002.

HELENE, P. A nova NB 1/2003 (NBR 6118) e a vida útil das estruturas de concreto. **Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto**, v. 2003, n. Nbr 6118, p. 31, 2010.

HELENE, P. R. L. Corrosão das armaduras em concreto armado. **Simpósio de aplicação da tecnologia do concreto (Anais)**, v. 4, 1981.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1993.

JANOTKA, I.; BAČUVČÍK, M.; PAULÍK, P. Low carbonation of concrete found on 100-year-old bridges. **Case Studies in Construction Materials**, v. 8, n. May 2017, p. 97–115, 2018.

JIANG, J. Y. WANG, D.; CHU, H. Y.; MA, H.; LIU, Y.; GAO, Y.; SHI, J.; SUN, W. The passive film growth mechanism of new corrosion-resistant steel rebar in simulated concrete pore solution: Nanometer structure and electrochemical study. **Materials**, v. 10, n. 4, 2017.

KAZMI, S. M. S. MUNIR, M. J.; PATNAIKUNI, I.; WU, Y. F. Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 231–240, 2017.

KOGA, G. Y. et al. A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite-Ye'elimite-Ferrite and Portland cement mortars. **Electrochimica Acta**, v. 261, p. 66–77, 2018.

LIMA, M. G. Ações do meio ambiente sobre as estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: ciência e tecnologia**. 1ª edição ed. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 733–772.

LIMA, S. A. SALES, A.; ALMEIRA, F. C. R.; MORETTI, J. P.; PORTELLA, K. F. Concretos com cinza do bagaço da cana-de-açúcar: avaliação da durabilidade por meio de ensaios de carbonatação e abrasão. **Ambiente Construído**, v. 11, n. 2, p. 201–212, 2011.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. R. L. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: ciência e tecnologia**. 1ª edição ed. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 773–808.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 4ª edição ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MODANI, P. O.; VYAWAHARE, M. R. Utilization of bagasse ash as a partial replacement of fine aggregate in concrete. **Procedia Engineering**, v. 51, n. NUiCONE 2012, p. 25–29, 2013.

MONTEMOR, M. F.; SIMOES, A. M. P.; SALTA, M. M. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 3, p. 175–185, 2000.

- MORETTI, J. P. SALES, A.; ALMEIRA, F. C. R.; REZENDE, M. A. M.; GROMBONI, P. P. Joint use of construction waste (CW) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 317–323, jun. 2016.
- MORETTI, J. P. **Incorporação de resíduo agroindustrial em matrizes cimentícias**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5ª edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- NUNES, I. H. S. VANDERLEI, D.; SECCHI, M.; ABE, M. A. P. Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 39–48, 2008.
- OMENA, S. P. F. CALLADO, N. H.; PEDROSA, V. A.; TORQUATO JR., H.; MENEZES, A. C. V.; PIMENTEL, I. M. C. Tratamento De Águas De Lavagem De Cana-De-Açúcar, Visando a Sua Reutilização. **XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, p. 1–17, 2005.
- ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. 1ª edição ed. Gainesville: Wiley Interscience, 2008.
- PAOLIELLO, J. M. M. **Aspectos Ambientais E Potencial Energético No Aproveitamento De Resíduos Da Indústria Sucroalcooleira**. [s.l.] Universidade estadual paulista, 2006.
- PARK, K. J.; ANTONIO, G. C. **Análises de materiais biológicos**. Campinas: Unicamp, 2006.
- PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, W. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353–357, 2009.
- PEREIRA, A. AKASAKI, J. L. P.; MELGES, J. L. P.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13012–13024, 2015.
- POURSAEE, A.; HANSSON, C. M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 7, p. 1127–1133, 2007.
- PREZZI, M.; MONTEIRO, P. J. M.; SPOSITO, G. Use of Double Layer Theory to Explain the Behavior of Reaction Products Gels. **ACI Materials Journal**, v. 11, p. 10–11, 1997.
- QUITETE, E. B. Reação Álcali-Agregado: Histórico e normalização. **International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete**, n. November, 2016.
- RIBEIRO, D. V. **Influência da adição de lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- RIBEIRO, D. V. SALES, A.; TUTIKIAN, B. F.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIRA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z.; CASCUDO, O.; HELENE, P. R. L. **Corrosão e degradação em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de**

análise. 2ª edição ed. São Paulo: Elsevier Editora Ltda., 2018.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de estruturas e materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

RÍOS-PARADA, V. JIMÉNEZ-QUERO, V. G.; VALDEZ-TAMEZ, P. L.; MONTES-GARCÍA, P. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 83–95, 2017.

ROSSIGNOLO, J. A. RODRIGUES, M. S.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JUNIOR, H. Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 157–167, 2017.

SCHMALZ, R. **Durabilidade de argamassas submetidas ao ataque de sulfatos: efeito da adição da nanossílica.** [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2018.

SILVA, F. G. **Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

SILVA FILHO, L. C. P. **Durabilidade do concreto à ação dos sulfatos: Análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.

SINGH, S. RANSINCHUNG, G. D.; DEBBARMA, S.; KUMAR, P. Utilization of reclaimed asphalt pavement aggregates containing waste from Sugarcane Mill for production of concrete mixes. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 42–52, 2018.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade De Pastas De Cimento Ao Ataque Por Sulfatos – Método De Ensaio Acelerado.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

SRINIVASAN, S.; KANE, R. D. **Corrosion Proceedings.** [s.l.: s.n.].

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical Polarization I - A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal of the electrochemical society**, v. 104, n. 1, p. 56–63, 1957.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 683–693, 2001.

TESTING, C. I. AND. **Concrete Testing - Chloride Content.** Disponível em: <<http://concretediagnosics.com.au/>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

TURRIZIANI, R. Internal degradation of concrete: alkali-aggregate reaction, reinforcement steel corrosion. **International congress on the chemistry of cement**, v. 1, p. 388–442, 1986.

UNICA. **Linha do tempo da cana-de-açúcar.** Disponível em: <unicadata.com.br>. Acesso em: 22 set. 2017.

UNICA. A bioeletricidade da cana em números - capacidade de geração da bioeletricidade. 2017a.

UNICA. **Atualização quinzenal da safra 2017/2018.** Disponível em: <unicadata.com.br>. Acesso em: 22 set. 2017b.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Record Global Production Spurs Record Consumption Sugar Overview. 2017.

YU, X.; CHEN, D.; FENG, J.; ZHANG, Y.; LIAO, Y. Behavior of mortar exposed to different exposure conditions of sulfate attack. **Ocean Engineering**, v. 157, p. 21, 2018.

ZIMER, A. M. **Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto**. [s.l.] Universidade Federal da São Carlos, 2009.

ANEXO

Os materiais utilizados para produção das argamassas foram caracterizados por Moretti (2018) no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Neste anexo, serão apresentados os resultados de caracterização dos materiais necessários para o entendimento desta pesquisa, que não foram apresentados ao longo do texto.

1. Areia de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (ACBC)

Na Tabela 18, podem ser observados os valores para massa específica e para os parâmetros D10, D50 e D90 (tamanho abaixo do qual se encontra 10%, 50% e 90% do volume de material, respectivamente) da distribuição granulométrica da ACBC utilizada.

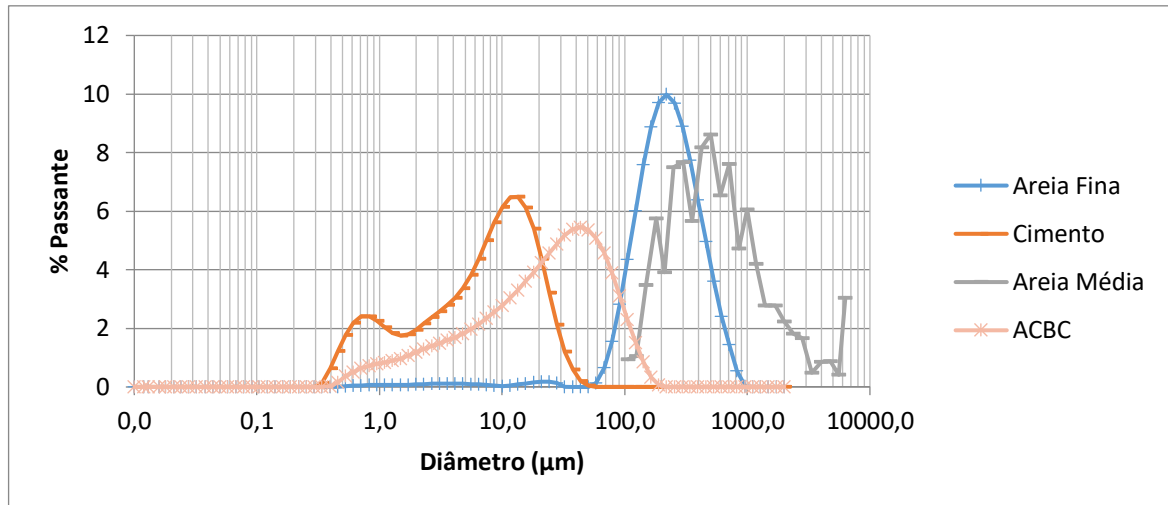
Tabela 18 - Massa específica e parâmetros granulométricos da ACBC

Amostra	Massa específica (g/cm³)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
ACBC	2,69	2,43	22,79	73,27

Fonte: Moretti (2018)

A distribuição granulométrica discreta das amostras de cimento Portland CP V ARI, areias naturais e ACBC utilizados nesta pesquisa pode ser observada na Figura 76.

Figura 76 - Distribuição granulométrica discreta das amostras de areias, cimento Portland e ACBC



Fonte: adaptado de Moretti (2018)

Por fim, consta na Tabela 19 a composição química da ACBC, analisada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).

Tabela 19 - Composição química da ACBC utilizada na pesquisa

Elementos	(% massa)
SiO₂	91,3
CaO	0,4
Fe₂O₃	3,0
SO₃	-
K₂O	0,5
TiO₂	0,9
MgO	0,2
Al₂O₃	2,3
Cr₂O₃	0,1
MnO	0,1
Equivalente alcalino	0,6
Perda ao fogo	1,3

Fonte: Moretti (2018)

2. Areias

As areias naturais utilizadas foram comercializadas na cidade de São Carlos (SP) e suas características físicas podem ser observadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Características físicas das areias fina utilizadas neste trabalho

Características	Metodologia	Areia Fina	Areia Média
Massa específica (g/cm ³)	NBR NM 52 (ABNT, 2009b)e NM 53 (ABNT, 2009c)	2,64	2,60
Massa unitária seca e solta (kg/m ³)	NBR NM 45 (ABNT, 2006b)	1504,86	1623,42
Massa unitária compactada (kg/m ³)	NBR NM 45 (ABNT, 2006b)	1704,34	1682,02
Absorção de água (%)	NBR NM 30 (ABNT, 2001a) e NM 53 (ABNT, 2009c)	0,34	0,46
Material pulverulento (%)	NBR NM 46 (ABNT, 2003a)	1,33	0,35
Teor de argila em torrões e materiais friáveis (%)	NBR 7218 (ABNT, 2010b)	-	0,35
Impurezas orgânicas	NBR NM 49 (ABNT, 2001b)	Solução mais clara que a padrão	Solução mais clara que a padrão

Fonte: Moretti (2018)

3. Cimento Portland

O cimento Portland CPV ARI fabricado pela Holcim do Brasil S/A foi analisado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), conforme a Tabela 21.

Tabela 21 – Características físicas e químicas do CPV ARI Plus utilizado nesta pesquisa

Características físicas			Características		
	Unit.	Valor	Componentes	% (em massa)	
Massa específica (ABNT, 2001c)	g/cm ³	3,12	Perda ao fogo	3,79	
Início de pega (ABNT, 2003b)	min	135	SiO ₂	19,17	
Fim de pega (ABNT, 2003b)	min	210	CaO	63,97	
Água para pasta de consistência normal	%	31,5	MgO	0,61	
Finura	Retido #	%	0,1	Fe ₂ O ₃	3,21
	Sup. Esp.	cm ² /g	4730	Al ₂ O ₃	5,03
Resistência à compressão (f _{cj})	1 dias	MPa	27,5	SO ₃	2,84
	3 dias		42,0	Na ₂ O	0,06
	7 dias		48,7	K ₂ O	0,61
	28 dias		52,2	CO ₂	2,38
			CaO	1,76	
			Resíduo insolúvel Equivalente alcalino	0,85	
				0,46	

Fonte: Moretti (2018)