



DURABILIDADE DE CONCRETOS CONTENDO CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Otávio Augusto Paiva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Guilherme Chagas Cordeiro

Rio de Janeiro
Julho de 2016

DURABILIDADE DE CONCRETOS CONTENDO CINZA DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR

Otávio Augusto Paiva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D.Sc.

Prof. Eduardo Moraes Rego Fairbairn, D.Ing.

Prof. Jo Dweck, D.Sc.

Prof. Jorge Luís Akasaki, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2016

Paiva, Otávio Augusto

Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar/ Otávio Augusto Paiva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXVII, 282 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 241-266.

1. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo mineral em concretos. 2. Durabilidade de concretos. I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Eu dedico esse trabalho a minha amada mãe, Lourdes do Carmo Ribeiro Paiva, pela garra que sempre teve na vida, pelo grande carinho e amor que nos une.

AGRADECIMENTOS

A realização desse trabalho foi uma experiência enriquecedora. Conhecer novas pessoas e contar com as antigas, que puderam ajudar ou não nessa etapa, foi uma satisfação imensa. Aprendi muito, não só com os professores, mas com os técnicos, secretárias, amigos, colegas e, inclusive com aqueles com quem de alguma forma não tive um bom relacionamento durante o desenvolvimento deste trabalho. Por isso, em poucas palavras, tentarei descrever meus sinceros agradecimentos!

Inicialmente, me sinto na obrigação de relatar que nunca fui uma pessoa religiosa e sempre criei confusões e debates sobre o tema religião. Entretanto, não descarto a possibilidade de haver um ser único, criador do universo e da vida, pois como disse Isaac Newton: “Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos”. Dessa maneira, agradeço a esse Espírito superior, ou “Arquiteto do Universo”, como outros chamam, por mais essa caminhada.

Agradeço ao Romildo por me aceitar como orientado, pelas oportunidades de aprendizado, pela sua liderança e visão tecnológica e administrativa.

Ao Guilherme por ter aceito essa orientação em conjunto com o Romildo, pela amizade, debates e experiência, sinceridade, cobranças, brincadeiras e jantares bonzões nos “lugares bons pra cacete”. Muito obrigado por tudo.

Aos técnicos do Laboratório de Estruturas: Márcio, Anderson, Alex, Sr. Julio, Renan, Eduardo, Jean (Índio) e Thales por ajudarem na fase experimental. Também agradeço enormemente Alessandro e Adailton pela presteza nos ensaios. Em especial À Rosângela pelos conselhos e pelas análises térmicas e paciência no aprendizado dos equipamentos.

Agradeço a Camila pelo companheirismo, pelas trocas de conhecimento e pela grande ajuda na fase final dessa tese. À Tina pelo amparo em diversas vezes (valeu marmota!!).

Ao Dudu pela simplicidade explicações e aprendizados.

Ao professor Jo Dweck pelas brincadeiras e explicações e pelo papo descontraído de horas e horas sobre termoanálise.

Agradeço aos professores responsáveis pelos laboratórios externos, onde pude fazer parte do programa experimental na UFRJ e que ajudaram na minha aprendizagem pessoal: ao professor Luís Marcelo (Laboratório de Tecnologia Mineral) pelo

processamento de moagem; a professora Maria Inês Bruno Tavares (Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear) pela disponibilidade do equipamento de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo e pelas explicações dadas, ao professor Ricardo Cunha Michel (Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo) pelos ensinamentos rápidos e pela disponibilidade do Granulômetro Analisador de tamanho de partículas Zetasizer NanoZS, Malvern. Agradeço também ao professor Fernando Gomes do (Instituto de Macromoléculas) pela acessibilidade ao equipamento de FTIR. Ao Reiner Neumann e Antonieta e do Centro de Tecnologia Mineral pela disponibilidade do equipamento de DRX.

À Fundação de Amparo e Apoio à Pesquisa pela bolsa de estudos, que viabilizou minha dedicação exclusiva a realização deste projeto.

À Luzidelle, Paulinho (in memória), Sandra, Amanda, Jô, Claudinha, Conceição, Luci, Rogério, Flávio, Márcia, Hidekel e ao Orlando pelo apoio no laboratório.

Ao corpo da coordenação do Programa, por meio das pessoas que trataram diretamente comigo esses anos, como a Beth, Jairo e Vilma.

Ao Silvos e Reila pelas brincadeiras conversas e amizade.

Aos meus grandes amigos Fabrício, Saulo, Caito, e Thiago, que sempre tiveram espiritualidade com as brincadeiras, xingamentos e cumplicidade, fazendo sempre os ânimos se elevarem mesmo quando não foi preciso. Obrigado filhões (rsrs)!!

Aos meus amigos estrangeiros: Mostafa, Yassin, Marco Pepe, Visar e Emilien.

Aos companheiros do dia-a-dia nessa correria louca: Nathália, Renata, Pedro, Karine, Mayara, Karyne, Carol, Tamara, Daniele e Alfredo.

À Margareth e Janine pela experiência e conselhos; Luciane pelo companheirismo, revelações e pelos conselhos; Yemcy pelas brigas e discussões, amizade, pela troca de conhecimento e por mostrar que sempre que as coisas estavam ruins, para você estavam piores (rsrs).

Aos colegas que estiveram na caminhada inicial: Ederli, Vivian, Maria Rita, Ana Paula, Shirley, Marco, Alex, Carlos, Nelson e Eduardo.

Ao professor Nilton Campelo pela amizade, pelos conselhos, estilo de vida e estímulo.

Ao professor Vasconcelos pelo incentivo.

Aos meus amigos de longas datas que, quando necessitava, estiveram sempre a disposição me incentivando e acreditando em mim. Obrigado, Maruoka, Daniel, Henrique, Thiago (vulgo Skol), Junior, Ronaldinho, Fábio, Rogério, Marcel, Seymour e

Viviane. A todos aqueles que direta ou indiretamente comigo conviveram, ajudaram e cresceram conjuntamente.

Aos meus irmãos George, Gisele, Gustavo e Roberto pelo carinho. Aos meus tios e tias pelos conselhos e incentivos. Aos meus avós pelo carinho, quando em vida se encontravam.

À Samantha pela amizade, companheirismo, pela troca de pensamentos apenas com gestos e olhares, pelo sorriso conquistador e afetuoso, pelo espírito alegre e jeito de moleca, por falar o que não deve nas horas erradas e rir da própria situação em que nos colocou muitas vezes. Obrigado por ser responsável por essa caminhada longa e cheia de pedras. Obrigado pelo carinho, pelas brigas, pela paciência, pelo sorriso, por tudo que passamos juntos nesses anos. Espero ter te dado pelo menos a metade da alegria que você me proporcionou durante essa caminhada.

Finalmente, agradeço à minha amada mãe, dona Lourdes Paiva, por toda a minha vida, por tudo que passamos juntos pra chegarmos onde estamos hoje. Agradeço por tudo que a gente não teve, por tudo que a gente não realizou, pois isso me ajudou a conseguir subir os degraus de uma longa escada, aprendendo o certo e o errado, o que posso ou não posso, o valor das coisas. Devido a isso tudo, e por ter sempre me direcionado um bom caminho, direta ou indiretamente, agora podemos juntos, dar mais um passo e conseguir construir todo o que nos faltou, mas que muitas vezes não foi necessário, tanto que conseguimos seguir em frente. Obrigado mãe pelo amor e carinho!!

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros gigantes.”

Sir Isaac Newton

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DURABILIDADE DE CONCRETOS CONTENDO CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Otávio Augusto Paiva

Julho/2016

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Programa: Engenharia Civil

Inúmeras pesquisas comprovaram o efeito positivo da substituição parcial de cimento Portland por cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) nas propriedades mecânicas, físicas e reológicas do concreto. Entretanto, a durabilidade do concreto com CBCA ainda carece de pesquisas de longo prazo. Visando cobrir essa lacuna de conhecimento, a presente pesquisa teve como objetivo analisar o comportamento de concretos de resistência normal (C25) e alta resistência (C60) após a carbonatação acelerada em até 16 semanas, após ataques por ácido sulfúrico (H_2SO_4) por 119 dias e por sulfato de sódio (Na_2SO_4) durante 532 dias. Teores de substituição de 10 e 15% da massa de cimento por CBCA foram utilizados na confecção dos concretos. As propriedades físicas e mecânicas foram determinadas antes e após os ataques químicos. Técnicas de termogravimetria, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para analisar as mudanças microestruturais das misturas. Os resultados mostraram que após a exposição acelerada ao gás CO_2 , os concretos contendo CBCA apresentaram maior profundidade de carbonatação. No ataque por H_2SO_4 , a CBCA promoveu redução das variações de massa para os concretos de alta resistência e não alterou significativamente os concretos de resistência convencional com o teor de 10%. A CBCA promoveu, ainda, a mitigação do ataque por Na_2SO_4 , reduzindo as variações de massa e expansões lineares em ambas as classes de concreto.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DURABILITY OF CONCRETES WITH SUGAR CANE BAGASSE ASH

Otávio Augusto Paiva

July/2016

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho
Guilherme Chagas Cordeiro

Department: Civil Engineering

Numerous studies have shown the positive effect of partial replacement of Portland cement by sugarcane bagasse ash (SCBA) in the mechanical, physical and rheological properties of concretes. However, the durability of concrete with SCBA yet needs long-term investigations. The present study aims to analyze the physical and mechanical response of normal and high strength concretes (C25 and C60, respectively) after accelerated carbonation within 16 weeks, sulfuric acid (H_2SO_4) attack for 119 days, and sodium sulphate (Na_2SO_4) attack for 532 days. Cement replacement levels of 10 and 15 % (in mass) by SCBA were adopted in the concrete mixture proportions. The concrete properties were assessed before and after the chemical attacks. Microstructural changes of the mixtures were analyzed by thermogravimetry, X-ray diffraction, and scanning electron microscopic analysis. The results have shown that after the accelerated CO_2 exposure, the concretes containing SCBA had the largest depth of carbonation. After the H_2SO_4 attack, the SCBA has reduced mass variations of the high-strength concrete and did not significantly affect the normal strength class with 10% of SBCA. The SBCA has also mitigated the Na_2SO_4 attack, reducing mass variations and linear expansions in both concrete classes.

SUMÁRIO

<i>SUMÁRIO</i>	<i>xi</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>xiv</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>xxvi</i>
1 INTRODUÇÃO	1
2 CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADITIVO MINERAL EM CONCRETOS	5
2.1 Materiais cimentícios suplementares	5
2.2 Cinza do bagaço como material cimentício suplementar	8
2.2.1 Reatividade das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar	8
2.2.2 Influência das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de pastas e concretos	18
3 DURABILIDADE DE CONCRETOS	23
3.1 Carbonatação de Concretos	29
3.2 Ataque Ácido em Concretos	36
3.3 Ataque por Sulfato em Concretos	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS	48
4.1 Programa Experimental	48
4.2 Caracterização dos Materiais e Dosagem dos Concretos	50
4.2.1 Coleta e caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) ...	50
4.2.1.1 Coleta e preparação	50
4.2.1.2 Moagem, homogeneização e caracterização da cinza	53
4.2.2 Cimento Portland.....	68
4.2.3 Superplastificante	68
4.2.4 Agregados.....	71
4.2.5 Água	74
4.2.6 Dosagem científica, produção e cura dos concretos.....	75
4.2.7 Caracterização dos concretos no estado endurecido.....	78

4.2.7.1	Propriedades mecânicas.....	78
4.2.7.2	Absorção capilar e índices físicos	79
4.3	Carbonatação Acelerada.....	81
4.3.1	Dosagem, produção e cura dos concretos.....	81
4.3.2	Condições de exposição acelerada	82
4.3.3	Pré-condicionamento da umidade interna e preparação dos corpos de prova	83
4.3.4	Frente de carbonatação por aspersão de fenolftaleína e análises microestruturais	89
4.3.5	Resistência à compressão, módulo de elasticidade, absorção capilar, índices físicos e análises microestruturais	90
4.4	Ataque de Concretos por Ácido Sulfúrico.....	96
4.4.1	Dosagem e produção e cura dos concretos	96
4.4.2	Procedimento para teste acelerado de ataque por H ₂ SO ₄ – Condições de exposição, variação de massa e comprimento	96
4.4.3	Resistência mecânica, absorção capilar, índices físicos e análises microestruturais	99
4.5	Ataque de Concretos por Sulfato de Sódio.....	102
4.5.1	Dosagem e produção e cura dos concretos	102
4.5.2	Procedimento para teste acelerado de ataque por Na ₂ SO ₄ – Condições de exposição, variação de massa e comprimento	103
4.5.3	Resistência mecânica, absorção capilar, índices físicos e análises microestruturais	104
5	REULTADOS E DISCUSSÕES	106
5.1	Materiais Utilizados e Dosagem dos Concretos	106
5.1.1	Moagem da cinza e características da CBCA ultrafina	106
5.1.2	Características do Cimento Portland classe G e do superplastificante Glenium 51	113
5.1.3	Caracterização dos Agregados.....	116
5.1.3.1	Agregado miúdo	116
5.1.3.2	Agregado graúdo	118
5.1.4	Dosagem e caracterização dos concretos.....	121

5.2	Carbonatação Acelerada.....	132
5.3	Ataque dos Concretos em Meio Ácidos	169
5.3.1	Aspecto visual, variação de massa e variação de comprimento	170
5.3.2	Resistência à compressão, absorção capilar, índices físicos e microscopia 180	
5.4	Ataque dos Concretos por Sulfato de Sódio.....	204
5.4.1.1	Resistência à compressão, absorção capilar, índices físicos e microscopia.....	216
6	CONCLUSÕES.....	232
	Sugestões para trabalhos futuros	240
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	241
	ANEXO:.....	267
	<i>Comparações entre Concretos de mesma Classe de Resistência e Cinzas de Diferentes Origens</i>	<i>267</i>
	Considerações Iniciais	268
	Materiais Constituinte.....	270
	Concretos Produzidos com CBCA	274

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Influência da temperatura na reatividade das cinzas do bagaço (adaptada de CORDEIRO et al., 2008).....	10
Figura 2.2 – Relação entre a reatividade e finura Blaine (adaptada de CORDEIRO et al., 2008).....	11
Figura 2.3 – Relação entre índice de atividade pozolânica (IAP) com o tempo de moagem e a superfície específica (SE) das cinzas do bagaço de cana (CORDEIRO, 2006).....	12
Figura 2.4 – Correlação dos valores de perda ao fogo com os tempos de início e fim de pega das pastas com teor de cinzas de 10% (CORDEIRO et al., 2012b).....	18
Figura 3.1 – Mudanças que ocorrem na solução do poro durante a hidratação do cimento (Adaptado de MIDNESS et al, 2003).....	24
Figura 3.2 – Percentual atribuído aos mecanismos que afetam a durabilidade (Adaptado de BASHEER et al., 1996).....	25
Figura 3.3 – Causas da deterioração associados à permeabilidade (Adaptado de BASHEER et al., 1996).....	25
Figura 3.4 – Corrosão do concreto em coletores de esgoto devido à produção de H ₂ SO ₄ (LUDWIG e ALMEIDA, 1979).....	37
Figura 3.5 – Zonas de corrosão em materiais cimentícios: (a) Esquema da seção atacada por ácido (Adaptado de PAVLÍK, 1994) e; (b) zonas observadas em pastas de cimento atacadas em ácido por 4 semanas, com pH 6 (BERTRON et al., 2005).	39
Figura 4.1 – Fluxograma do panorama geral da tese para análise de durabilidade dos concretos com CBCA.	49
Figura 4.2 – Localização da AGROVALE no Estado da Bahia.....	50
Figura 4.3 – (a) Bagaço disposto na AGROVALE e (b) vista das chaminés e caldeiras.	51
Figura 4.4 – Sistema de queima e limpeza utilizado na AGROVALE: (a) vista da caldeira; (b) vista do forno; (c) compartimento inferior do forno; (d) transporte da cinza	

após lavagem do forno; (e) açude de destinação das cinzas e vinhaça e (f) coleta das cinzas do bagaço.....	52
Figura 4.5 – Equipamento de moagem: (a) moinho vibratório do CETEM e (b) corpos moedores.....	54
Figura 4.6 – Aparelho de granulometria a laser: (a) vista do conjunto e (b) detalhe da unidade de leitura via úmida.....	55
Figura 4.7 – Homogeneização e quarteamento da CBCA: (a) pilha triangular e (b) acondicionamento do material.....	55
Figura 4.8 – Análise de microscopia: (a) microscópio; (b) recobrimento das amostras; (c) detalhe dos porta-amostras recobertos para análise e (c) posicionamento das amostras no MEV.....	56
Figura 4.9 – Equipamento utilizado para composição química: (a) prensa de preparação das pastilhas; (b) espectrômetro de fluorescência de raios X e; (c) forno mufla.....	57
Figura 4.10 – Aparelho de massa específica a gás: (a) vista geral e; (b) vista frontal com câmara de gás aberta e porta amostra utilizado.....	58
Figura 4.11 – Equipamento de difração: (a) vista frontal do D4 Endeavor e; (b) detalhe da preparação da amostra.....	59
Figura 4.12 – Análise térmica: (a) equipamento SDT Q600 e; (b) detalhes do equipamento.....	62
Figura 4.13 – Ensaio de índice de atividade pozolânica: (a) misturador mecânico; (b) ensaio de abatimento na mesa de consistência; (c) moldagem e adensamento em mesa vibratória; (d) corpo de prova selado com filme plástico; (e) acondicionamento em recipiente hermético e (f) estufa com circulação de ar para cura.....	64
Figura 4.14 – Ensaio de demanda d’água da CBCA: (a) estado seco; (b) pendular; (c) funicular e (d) capilar.....	67
Figura 4.15 – Ensaio de compatibilidade e teor de saturação: (a) cone Marsh e (b) misturador para produção das pastas.....	70
Figura 4.16 – Peneirador elétrico e conjunto de peneiras utilizadas para agregado miúdo e graúdo.....	72

Figura 4.17 – Ensaio de compressão com vibração para determinação das compacidades dos agregados.	73
Figura 4.18 – Aspectos das amostras após o ensaio: (a) areia e (b) brita.....	74
Figura 4.19 – Acondicionamento da água deionizada para confecção de materiais cimentícios.....	75
Figura 4.20 – Produção e moldagem dos concretos: (a) mistura, (b) determinação do abatimento e (c) moldagem dos corpos de prova cilíndricos.	78
Figura 4.21 – Procedimento de selagem e distribuição de umidade: (a) selagem do topo e base com resina de poliuretano; (b) câmaras climáticas utilizadas durante a manipulação das amostras e no processo de cura da resina; (c) corpos de prova selados; (d) amostras envolvidas com filme de PVC para manipulação durante a embalagem; (e) detalhe do procedimento de embalagem; (f) Máquina de embalagem a vácuo; (g) detalhe dos corpos de prova embalados a vácuo e; (h) distribuição da umidade em estufa com circulação.....	87
Figura 4.22 – Câmara de carbonatação acelerada.	88
Figura 4.23 – Ilustração das áreas tomadas para cálculo das profundidades de carbonatação: (a) esquema para indicativo das áreas carbonatadas e não carbonatadas; (b) corpos de prova de concreto com indicação colorimétrica antes e após exposição ao CO ₂ e; (c) exemplo para determinação da profundidade de carbonatação através do programa IMAGEJ.	89
Figura 4.24 – Cortes realizados para análise da profundidade de carbonatação.	92
Figura 4.25 – Esquema de preparação das amostras para análise: corte da parede central do corpo de prova, corte das faixas, exemplo de corte no da amostra, moagem das faixas em álcool, peneiramento para retirada de agregados, retirada do excesso de álcool e coleta de material para secagem a vácuo.....	93
Figura 4.26 – Curva típica TG/DTG, com indicação das perdas de água combinada com os hidratos (até temperatura em torno de 371 °C), água ligada ao CH e a descarbonatação do CC.	94
Figura 4.27 – Ensaio de ataque ácido nos concretos convencionais e de alto desempenho com 0%, 10% e 15% de CBCA.....	97

Figura 4.28 – Medidas realizadas nos corpos de prova: (a) Aquisição dos dados de massa na condição saturada superfície seca e; (b) medidas do comprimento realizadas nos corpos de prova.	99
Figura 4.29 – Microscópio óptico.	100
Figura 4.30 – Microscópio eletrônico de varredura.	101
Figura 4.31 – Espectrômetro de fluorescência de raios X – EDX 720.....	102
Figura 4.32 – Ensaio de ataque por sulfato nos concretos convencionais e de alto desempenho com 0%, 10% e 15% de CBCA.....	104
Figura 5.1 – Curvas granulométricas obtidas em diferentes tempos de moagem.	106
Figura 5.2 – CBCA ultrafina após 120 min de moagem.	107
Figura 5.3 – Morfologia das partículas: (a) morfologia e tamanho de partículas presentes na cinza residual; (b) estrutura tubular e porosa da cinza residual; (c) detalhe da estrutura alongada da cinza residual; (d) visão geral da cinza cominuída durante 120 min; (e) morfologia das partículas de CBCA após moagem de 120 min e; (f) detalhe das partículas após moagem.....	108
Figura 5.4 – Gráfico de TG, DTG e DTA da CBCA moída com em nitrogênio (N ₂).	110
Figura 5.5 – Difratoograma da CBCA.....	110
Figura 5.6 – Difratoograma da CBCA moída pelo método de Rietveld.	111
Figura 5.7 – Distribuição de fases da CBCA.....	112
Figura 5.8 – Distribuição granulométrica do cimento Portland.	115
Figura 5.9 – Evolução da resistência média à compressão do cimento Portland.	115
Figura 5.10 – Curvas de escoamento com diferentes teores de superplastificante.....	116
Figura 5.11 – Distribuição granulométrica da areia quartzosa.....	117
Figura 5.12 – Aspecto micrográfico da rocha com sericitização nas bordas e centro..	119
Figura 5.13 – Distribuição granulométrica da brita granítica nº 1.	120
Figura 5.14 – Abatimento do tronco de cone dos concretos convencionais (C25) com 0% (a), 10% (b) e 15% (c) de CBCA.	122

Figura 5.15 – Abatimento do tronco de cone dos concretos de alto desempenho (C60) com 0% (a), 10% (b) e 15% (c) de CBCA.	122
Figura 5.16 – Resistência à compressão dos concretos convencionais nas idades de 7, 28, 90, 180 e 365 dias.	123
Figura 5.17 – Resistência à compressão dos concretos de alto desempenho nas idades de 7, 28, 90, 180 e 365 dias.	124
Figura 5.18 – Curvas típicas de tensão vs deformação aos 28 dias de idade: (a) concretos convencionais e; (b) concretos de alto desempenho.	126
Figura 5.19 – Curvas típicas de tensão vs deformação dos concretos de alto desempenho com 28 dias de idade.	127
Figura 5.20 – Curvas de ascensão capilar dos concretos convencional e de alto desempenho após 28 dias de idade.	130
Figura 5.21 – Curvas de sortividade dos concretos convencional e de alto desempenho após 28 dias de idade.	131
Figura 5.22 - Evolução da profundidade de carbonatação dos concretos convencionais após aspersão de fenolftaleína nas idades de 0, 1, 4, 8 e 16 semanas: (a) CC-CBCA-0%; (b) CC-CBCA-10% e; (c) CC-CBCA-15%.	134
Figura 5.23 – Carbonatação dos concretos convencionais: (a) profundidade em função do tempo de exposição e (b) coeficientes de carbonatação dos concretos obtidos por regressão linear.	136
Figura 5.23 – Evolução da profundidade de carbonatação dos concretos de alto desempenho após aspersão de fenolftaleína nas idades de 0, 1, 4, 8 e 16 semanas: (a) CAD-CBCA-0%; (b) CAD-CBCA-10% e; (c) CAD-CBCA-15%.	138
Figura 5.25 – Resistência à compressão dos concretos convencionais carbonatados. .	139
Figura 5.26 – Resistência à compressão dos concretos de alto desempenho carbonatados.	142
Figura 5.27 – Absorção capilar dos concretos convencionais com 0 e 16 semanas de carbonatação.	146
Figura 5.28 – Sortividade dos concretos convencionais: (a) antes do ataque e; (b) após 16 semanas de carbonatação.	147

Figura 5.29 – Absorção capilar dos concretos de alto desempenho com 0 e 16 semanas de carbonatação.	148
Figura 5.30 – Sortividade dos concretos de alto desempenho: (a) antes do ataque e; (b) após 16 semanas de carbonatação.	149
Figura 5.31 – Curvas DTG dos concretos convencionais: (a) CC-CBCA-0% com distribuição de umidade (28D+UE); (b) CC-CBCA-0% com 4 semanas de exposição; (c) CC-CBCA-0% com 16 semanas de exposição; (d) CC-CBCA-10% com distribuição de umidade (28D+UE); (e) CC-CBCA-10% com 4 semanas de exposição; (f) CC-CBCA-10% com 16 semanas de exposição; (g) CC-CBCA-15% com distribuição de umidade (28D+UE); (h) CC-CBCA-15% com 4 semanas de exposição e; (i) CC-CBCA-15% com 16 semanas de exposição.....	152
Figura 5.32 – Quantificação do carbonato de cálcio, água combinada com o hidróxido de cálcio nos concretos: (a) CC-CBCA-0%; (c) CC-CBCA-10% e (e) CC-CBCA-15% e; quantificação d água combinada com aluminatos presentes e C-S-H nos concretos convencionais: (b) CC-CBCA-0%; (d) CC-CBCA-10% e (f) CC-CBCA-15%.	155
Figura 5.33 – Curvas DTG dos CAD: (a) CAD-CBCA-0% com distribuição de umidade (28D+UE); (b) CAD-CBCA-0% com 4 semanas de exposição; (c) CAD-CBCA-0% com 16 semanas de exposição; (d) CAD-CBCA-10% com distribuição de umidade (28D+UE); (e) CAD-CBCA-10% com 4 semanas de exposição; (f) CAD-CBCA-10% com 16 semanas de exposição; (g) CAD-CBCA-15% com distribuição de umidade (28D+UE); (h) CAD-CBCA-15% com 4 semanas de exposição e; (i) CAD-CBCA-15% com 16 semanas de exposição.....	157
Figura 5.34 – Quantificação do carbonato de cálcio, água combinada com o hidróxido de cálcio nos concretos: (a) CAD-CBCA-0%; (c) CAD-CBCA-10% e (e) CAD-CBCA-15% e; quantificação d água combinada com aluminatos presentes e C-S-H nos concretos convencionais: (b) CAD-CBCA-0%; (d) CAD-CBCA-10% e (f) CAD-CBCA-15%.....	159
Figura 5.35 – Difratoograma típico dos compostos presentes nos concretos.....	161
Figura 5.36 – Difratoogramas do concreto convencionanl CC-CBCA-0%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.	162

Figura 5.37 – Difractogramas do concreto convencional CC-CBCA-10%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.	164
Figura 5.38 – Difractogramas do concreto convencional CC-CBCA-15%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.	165
Figura 5.39 – Difractogramas do concreto CAD-CBCA-0%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.	166
Figura 5.40 – Difractogramas do concreto CAD-CBCA-10%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.	167
Figura 5.41 – Difractogramas do concreto CAD-CBCA-15%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.	168
Figura 5.42 – (a) Corpos de prova imersos em solução de ácido sulfúrico; (b) Degradação do corpo de prova prismático aos 7 dias de idade e; (c) Corpos de prova cilíndricos atacados antes e após a limpeza.	170
Figura 5.43 – Variações de pH dos concretos convencionais durante exposição em solução ácida por 119 dias.	171
Figura 5.44 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-0% atacados em 1% de H ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 7 dias de ataque; (c) 56 dias de ataque; (d) 91 dias de ataque e; (e) 119 dias de ataque.	172
Figura 5.45 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-10% atacados em 1% de H ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 7 dias de ataque; (c) 56 dias de ataque; (d) 91 dias de ataque e; (e) 119 dias de ataque.	172
Figura 5.46 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-15% atacados em 1% de H ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 7 dias de ataque; (c) 56 dias de ataque; (d) 91 dias de ataque e; (e) 119 dias de ataque.	173
Figura 5.47 – Variações de pH dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução ácida por 119 dias.	174
Figura 5.48 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-0% mantidos em 1% de H ₂ SO ₄ (a) antes do ataque e após (b) 7, (c) 56, (d) 91 e (e) 119 dias de ataque.	175
Figura 5.49 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-10% mantidos em 1% de H ₂ SO ₄ (a) antes do ataque e após (b) 7, (c) 56, (d) 91 e (e) 119 dias de ataque.	175

Figura 5.50 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-15% mantidos em 1% de H_2SO_4 (a) antes do ataque e após (b) 7, (c) 56, (d) 91 e (e) 119 dias de ataque.....	176
Figura 5.51 – Variações de massa dos concretos convencionais durante exposição em solução ácida por 119 dias.....	177
Figura 5.52 – Variações de massa dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução ácida por 119 dias.....	178
Figura 5.53 – Variações lineares de comprimento dos concretos convencionais durante exposição em solução ácida por 119 dias.....	179
Figura 5.54 – Variações lineares de comprimento dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução ácida por 119 dias.....	180
Figura 5.55 – Resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho expostos em solução ácida.....	181
Figura 5.56 – Correlação entre resistência à compressão e variação de massa dos concretos convencionais.....	182
Figura 5.57 – Índices físicos antes e após exposição em solução de H_2SO_4 para os concretos convencionais.....	185
Figura 5.58 – Índices físicos antes e após exposição em solução de H_2SO_4 para os concretos de alto desempenho.....	186
Figura 5.59 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos convencionais com 0 e 119 dias de ataque em solução ácida.....	187
Figura 5.60 – Curvas de sortividade dos concretos convencionais com 0 dia e 119 dias de ataque em solução ácida.....	188
Figura 5.61 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos de alto desempenho com 0 e 119 dias de ataque em solução ácida.....	189
Figura 5.62 – Curvas de sortividade dos concretos de alto desempenho com 0 dia e 119 dias de ataque em solução.....	189
Figura 5.63 – Zonas de corrosão após exposição ao H_2SO_4 : (a) Concretos convencionais e; (b) Concretos de alto desempenho.....	191
Figura 5.64 – Microscopia óptica dos concretos CC-CBCA-0%: (a) sem ataque; (b) 28 dias de exposição e; (c) 91 dias de exposição.....	192

Figura 5.65 – Microscopia óptica dos concretos CC-CBCA-10%: (a) sem ataque; (b) 28 dias de exposição de e; (c) 91 dias de exposição.....	193
Figura 5.66 – Microscopia óptica dos concretos CC-CBCA-15%: (a) sem ataque; (b) 28 dias de exposição de e; (c) 91 dias de exposição.....	195
Figura 5.67 – Microscopia óptica dos concretos CAD-CBCA-0%: (a) 28 dias de exposição de e; (b) 91 dias de exposição.....	197
Figura 5.68 – Microscopia óptica dos concretos CAD-CBCA-10%: (a) 28 dias de exposição de e; (b) 91 dias de exposição.....	198
Figura 5.69 – Microscopia óptica dos concretos CAD-CBCA-15%: (a) 28 dias de exposição de e; (b) 91 dias de exposição.....	199
Figura 5.70 – Microscopia de estruturas típicas encontradas na zona de corrosão dos concretos convencionais: (a) Microscopia óptica dos poros analisados com deposição de material nas superfícies, aos 91 dias de ataque; (b) Poro 1 situado na zona de pH < 9,5; (c) Poro 2 situado entre a zona branca e marrom; (d) Poro 3 com visível deposição de material (zona de pH < 9,5) e; (e) Poro 4 com deposição de material na superfície (zona de pH < 9,5).....	201
Figura 5.71 – Detalhe dos cristais de sulfato de cálcio dihidratado no poro dos concretos convencionais.	202
Figura 5.72 – Difratoograma típico do material degradado (zona branca) dos concretos.	203
Figura 5.73 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-0% atacados com Na ₂ SO ₄ no tempo: (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 392 dias de ataque.	205
Figura 5.74 – Detalhes do concreto CC-CBCA-0% degradado por solução de Na ₂ SO ₄ : (a) fissuras no corpo de prova cilíndrico e; (b) fissuras na face do corpo de prova prismático.	205
Figura 5.75 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-10% atacados com Na ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 392 dias de ataque.....	206

Figura 5.76 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-15% atacados com Na ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 392 dias de ataque.....	207
Figura 5.77 – Detalhes dos concretos convencionais degradados por solução de Na ₂ SO ₄ : (a) fissuras na face do corpo de prova prismático do concreto CC-CBCA-10% e; (b) face do corpo de prova prismático sem fissuras do concreto CC-CBCA-15%. .	208
Figura 5.78 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-0% atacados com Na ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 532 dias de ataque.....	209
Figura 5.79 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-10% atacados com Na ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 532 dias de ataque.	210
Figura 5.80 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-15% atacados com Na ₂ SO ₄ : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 532 dias de ataque.	211
Figura 5.81 – Variações de massa dos concretos convencionais durante exposição em solução de sulfato de sódio por 392 dias.	212
Figura 5.82 – Variações de massa dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução de sulfato de sódio por 532 dias.	213
Figura 5.83 – Variações lineares de comprimento dos concretos convencionais durante exposição em solução de sulfato de sódio por 392 dias.	214
Figura 5.84 – Variações lineares de comprimento dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução de sulfato de sódio por 532 dias.	215
Figura 5.85 – Resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho expostos em solução de sulfato de sódio por 0, 168, 224, 280 e 336 dias.	217
Figura 5.86 – Índices físicos dos concretos convencionais nas idades de 0 e 336 dias de exposição em solução de Na ₂ SO ₄	220
Figura 5.87 – Índices físicos dos concretos de alto desempenho nas idades de 0 e 336 dias de exposição em solução de Na ₂ SO ₄	221

Figura 5.88 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos convencionais com 0 e 336 dias de ataque em solução de Na ₂ SO ₄	222
Figura 5.89 – Curvas de sortividade dos concretos convencionais com 0 dia e 336 dias de ataque em solução de Na ₂ SO ₄	223
Figura 5.90 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos de alto desempenho com 0 e 336 dias de ataque em solução de Na ₂ SO ₄	225
Figura 5.91 – Curvas de sortividade dos concretos de alto desempenho com 0 dia e 336 dias de ataque em solução de Na ₂ SO ₄	225
Figura 5.92 – Deposição de sais durante o ensaio de ascensão capilar: (a) concretos convencionais; (b) concretos de alto desempenho e; (c) detalhes da deposição de sais na superfície.	226
Figura 5.93 – Curvas TG, DTG e DSC do resíduo lixiviado durante o ensaio de absorção capilar.	227
Figura 5.94 – Micrografia dos concretos CC-CBCA-0% submetidos ao ataque por sulfato de sódio por 336 dias: (a) poro preenchido por diversos cristais; (b) poro preenchido por agulhas de etringita e possíveis cristais de carbonato; (c) detalhe dos cristais de etringita; (d) agulhas formadas sobre cristais de hidróxido; (e) região depois da retirada do agregado e; (f) detalhe da presença de etringita na superfície do agregado.	229
Figura 5.95 – Micrografia dos concretos CC-CBCA-15% submetidos ao ataque por sulfato de sódio por 336 dias: (a) poro preenchido por uma massa densa; (b) poro com varias estruturas cristalinas presentes; (c) detalhe do material do sulfato de cálcio preenchendo o poro e; (d) detalhe do aglomerado de etringita.	230
Figura 5.96 – Micrografia dos concretos de alto desempenho submetidos ao ataque por sulfato de sódio por 336 dias: (a) poro do concreto CAD-CBCA-0%; (b) poro do concreto CAD-CBCA-15%; (c) detalhe do hidróxido de cálcio degradando no poro do CAD-CBCA-0% e; (d) detalhe do aglomerado de etringita no poro do CAD-CBCA-15%.....	231
Figura A.1 - Distribuição granulométrica dos materiais.	270
Figura A.2 - Espectros das CBCA's obtidos por difratometria de raios X.	271

Figura A.2 - Resistência à compressão dos concretos convencionais.....	275
Figura A.3 – Parcela de aumento de resistência das misturas de CC durante a idade de cura.	277
Figura A.4 - Resistência à compressão dos concretos de alto desempenho.....	280
Figura A.5 – Parcela de aumento de resistência das misturas de CAD durante a idade de cura.	281

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Percentual de óxidos (SiO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃) e PF nas cinzas do bagaço em pesquisas.....	15
Tabela 4.1: Características do superplastificante	69
Tabela 5.1: Características físicas, químicas e reatividade da CBCA.....	112
Tabela 5.2: Características e propriedades do cimento Portland.....	114
Tabela 5.3: Características da areia quartzosa.....	118
Tabela 5.4: Características da brita granítica.....	120
Tabela 5.5: Dosagem e características das misturas.....	122
Tabela 5.6: Resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho.	123
Tabela 5.7: Resultados de propriedades mecânicas e físicas dos concretos.....	128
Tabela 5.8: Resistência dos concretos antes e após processo de distribuição de umidade.	133
Tabela 5.9: Profundidades de carbonatação no tempo para os concretos convencionais.	135
Tabela 5.10: Resistência dos concretos antes e após processo de carbonatação.	140
Tabela 5.11: Módulos e índices físicos dos concretos convencionais com 0 e 16 semanas de carbonatação.....	143
Tabela 5.12: Módulos e índices físicos dos concretos de alto desempenho com 0 e 16 semanas de carbonatação.....	144
Tabela 5.13: Resistência dos concretos após ataque ácido.....	181
Tabela 5.14: Composição química do material degradado (zona branca) dos concretos.	202
Tabela 5.15: Resistência dos concretos após ataque por sulfato de sódio.....	217
Tabela 5.16: Composição química do resíduo lixiviado coletado após ensaio de absorção capilar com ataque.....	228

Tabela A.1: Dosagem e características das misturas.....	269
Tabela A.2: Características químicas e físicas da CBCA1 e CBCA2.....	271
Tabela A.3: Características químicas e físicas dos cimentos Portland.....	273
Tabela A.4: Características dos agregados utilizados	273
Tabela A.5: Valores da evolução de resistência no tempo.....	274
Tabela A.6: Características dos concretos	278

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o principal material aglomerante usado mundialmente para a produção de concretos, argamassas e pastas. A produção mundial de cimento em 2015 foi de cerca de 4,1 bilhões de toneladas (USGS - Mineral Commodities Summary for Cement, 2016), o que demandou uma grande quantidade de energia e foi responsável pela emissão de grande quantidade de carbono para atmosfera (SNIC, 2010). A produção de uma tonelada do clínquer de cimento Portland lança em média 850 a 866 kg de CO₂ para a atmosfera (YAMAMOTO *et al.*, 1997; WBCSD CSI, 2011). Dados de 2014 mostraram que só no Brasil a produção de cimento foi de mais de 72 milhões de toneladas, o que significa que o país contribui com a emissão de cerca de 54 milhões de toneladas de gás carbônico (CO₂) para a atmosfera (CBIC, 2012; SNIC, 2012). Em meio a essa situação, as indústrias cimenteiras buscam alternativas mais ecológicas e sustentáveis que substituam parte das matérias-primas da produção do cimento, reduzam os impactos ambientais causados e os custos de produção.

Na indústria cimenteira, a emissão de CO₂ está associada com a produção de clínquer. A substituição parcial de clínquer por uma adição mineral suplementar reduz a emissão de CO₂ devido ao menor consumo de clínquer na produção do cimento. Os materiais cimentícios suplementares ou adições minerais são classificados em pozolânicas, cimentantes ou fílers. Esses materiais podem ainda sofrer processamento mecânico, térmico ou químico com o objetivo de aumentar sua reatividade, atuar na capacidade de preenchimento e/ou ponto de nucleação heterogênea durante a hidratação de produtos cimentícios (NEVILLE, 1997).

Alguns subprodutos industriais utilizados como pozolanas, como cinza volante, sílica ativa e cinza da casca do arroz causam melhorias nas propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos e argamassas (MEHTA e MONTERIRO, 2008; NEVILLE, 1997). Além dessas adições, muitos outros resíduos têm influenciado positivamente as

propriedades do concreto nos estados fresco e endurecido (DAL MOLIN, 2005; CORDEIRO, 2006; MEHTA e MONTEIRO, 2008; FONTES, 2008).

Diversos autores comprovaram a pozolanicidade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, CBCA (MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 1998; PAYÁ *et al.*, 2002; FREITAS, 2005; MARTIRENA *et al.*, 2006; FRÍAS *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.* 2008; COCIÑA *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2009a e 2009b; FRÍAS *et al.*, 2011;).

Alguns estudos relativos à durabilidade de materiais cimentícios contendo CBCA também foram realizados. GANESAN *et al.* (2007a e 2007b), CORDEIRO (2006) e RERKPIBOON *et al.* (2015) observaram a reduções da penetração e da difusão de íons cloretos em concretos contendo CBCA. CORDEIRO (2006), CHUSILP *et al.* (2009b), SOMNA *et al.* (2012) e RERKPIBOON *et al.* (2015) realizaram ensaios de ataque por ataque por sulfato de magnésio e observaram reduções de expansão com a utilização da CBCA. Um ensaio exploratório de ataque ácido foi realizado por SINGH *et al.* (2000) em pastas, indicando a redução de ataque com o uso da cinza.

Apesar da existência de alguns estudos sobre a durabilidade de ataque por sulfatos, esses estudos são limitados e abordam apenas aspectos de expansão linear. O ataque por ácido sulfúrico realizado por SINGH *et al.* (2000) não foi conclusivo e o autor não mostrou os resultados obtidos. Além disso, nada se sabe sobre a carbonatação de produtos cimentícios contendo CBCA em substituição parcial ao cimento.

Para que a CBCA possa despertar o interesse da indústria em utilizar esse material como aditivo mineral em grande escala, são necessários estudos de durabilidade complementares, visando analisar as modificações que esse resíduo pode causar nas propriedades dos concretos quando submetidos a ambientes agressivos.

Nesse sentido, o presente trabalho tem o objetivo principal de analisar o comportamento de concretos submetidos à carbonatação, a ataques por ácido sulfúrico e sulfato de sódio, com análises de longo prazo. Para isso, foram escolhidas duas classes de resistência que apresentassem microestruturas completamente distintas, embora com a mesma trabalhabilidade, sendo um concreto de resistência convencional ($f_{c28} = 25$ MPa) e o outro de alta resistência ($f_{c28} = 60$ MPa). Os concretos foram produzidos com teores de 10% e 15% de CBCA em substituição parcial ao cimento, além de misturas de controle, sem a adição de CBCA.

Os concretos submetidos ao processo de carbonatação acelerada foram expostos por 0, 1, 4, 8 e 16 semanas e, a cada idade de exposição, foram realizados ensaios de resistência à compressão. Além disso, antes e ao final da exposição foram determinadas a absorção total de água, o índice de vazios, a massa específica, a absorção capilar e também foram realizados ensaios de termogravimetria e difratometria de raios X para ambas as classes de concretos.

Os concretos foram submetidos ao ataque por ácido sulfúrico por 119 dias. As variações de massa e linear dos concretos foram determinadas nos idades de exposição de 0, 7, 14, 28, 56, 91 e 119 dias. Foram realizados ensaios de resistência à compressão dos concretos expostos nas idades de 0, 28, 90 e 119 dias. Também foram determinadas absorção total de água, índice de vazios, massa específica, absorção capilar dos concretos com 0 e 119 dias de ataque, além disso, foram realizadas análises de microscopia nos concretos, difratometria de raios X e composição química do material atacado.

O ataque por sulfato de sódio foi realizado durante 392 e 532 dias para os concretos convencionais e de alto desempenho, respectivamente. As variações de massa e linear foram determinadas a cada 28 dias de exposição. Os ensaios de resistência à compressão foram determinados nas idades de 0, 168, 224, 280 e 336 dias de ataque. A absorção total de água, o índice de vazios, a massa específica e a absorção capilar dos concretos foram determinadas com 0 e 336 dias de exposição. Ao mesmo tempo, foram realizadas análises complementares, como termogravimetria, composição química e microscopia eletrônica de varredura.

Além do objetivo principal da tese, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Produção de cinzas ultrafinas do bagaço ($D_{50} < 10 \mu\text{m}$), a partir de moagem em moinho vibratório de uma cinza residual coletada em uma caldeira;
- Comparar a CBCA produzida nesta tese com outra CBCA produzida a 9 anos atrás (CORDEIRO, 2006);

Os capítulos do trabalho foram estruturados da seguinte forma:

- (i) Introdução sobre o tema com a importância e os objetivos da pesquisa;

- (ii) Revisão bibliográfica que trata sobre materiais cimentícios suplementares utilizados em sistemas cimentícios. Além disso, foi realizado um apanhado geral de trabalhos sobre a reatividade da CBCA e os tratamentos utilizados para sua utilização como aditivo mineral. Neste tópico, também foi explorado a durabilidade de concretos com um levantamento de diversos trabalhos que tratam dos mecanismos de ataque por carbonatação, ataque ácido e por sulfatos, mostrando as modificações que as adições minerais proporcionam quando utilizadas nos concretos;
- (iii) Materiais e métodos de ensaios empregados para análise da CBCA e de outros componentes para a dosagem, além de resultados de caracterizações dos materiais e dos concretos produzidos com CBCA. A metodologia empregada para análise de durabilidade perante o ataque por gás carbônico, ataque ácido e por sulfatos também foi descrita neste capítulo;
- (iv) Resultados referentes às propriedades apresentadas pela CBCA utilizada, referentes às propriedades dos concretos produzidos com essa cinza e aos ataques por carbonatação, ácido sulfúrico e sulfato de sódio.
- (v) Conclusões e sugestões para trabalhos futuros;
- (vi) Referências bibliográficas utilizadas no trabalho;
- (vii) Anexo.

2 CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADITIVO MINERAL EM CONCRETOS

2.1 Materiais cimentícios suplementares

A busca pela redução de impactos ambientais provenientes da indústria cimenteira vem motivando pesquisas sobre materiais suplementares. A utilização de materiais suplementares promove benefícios como as reduções de energia na indústria e de emissão de CO₂ para a atmosfera a partir da diminuição do clínquer produzido. O emprego desses produtos suplementares pode manter e/ou melhorar a qualidade de materiais cimentícios, podendo influenciar nas propriedades físicas, mecânicas e durabilidade, através da quantidade e dos tipos de hidratos formados (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008).

A utilização de adições minerais é bastante antiga e sua difusão se deu através da execução de várias obras com cinzas vulcânicas na Grécia e no império romano, onde o monte Vesúvio era a principal fonte das cinzas vulcânicas utilizadas (DAL MOLIN, 2005). Atualmente, as adições minerais usadas em conjunto com o cimento podem ser naturais ou artificiais, até mesmo resíduos ou subprodutos obtidos de indústrias como as siderúrgicas, agroindústrias, termoelétricas e outras. Esses materiais apresentam composições química, física e mineralógica adequada para manter as propriedades similares ou contribuir substancialmente na produção de materiais cimentícios. Algumas adições minerais suplementares podem ser utilizadas como encontradas na natureza, outras necessitam ser processadas termicamente e mecanicamente. Além disso, os resíduos ou subprodutos industriais são cada vez mais comuns e muitos são reaproveitados de forma a gerar uma apreciável economia energética e de custo ao invés de serem enviados aos aterros causando danos ao meio ambiente (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O uso de adições minerais pode ser muito vantajoso, uma vez que seu valor de mercado é, em geral, menor em comparação ao cimento Portland. Além disso, podem proporcionar uma reação química com produtos derivados da hidratação do cimento, capaz de agir na mudança da microestrutura e na melhoria das propriedades nos estados fresco e endurecido, além de apresentar aumento da durabilidade (TAYLOR, 1997; SILVA, 2007a).

Existem alguns subprodutos industriais como as cinzas volantes, escória de alto forno e calcário finamente moído que são amplamente utilizados para produzir cimentos compostos ou, ainda, são adicionados separadamente durante a produção do concreto. Além do mais, esses materiais apresentam uma composição química com pouca variação e são gerados em grande quantidade pelas indústrias. Muitos outros produtos naturais ou subprodutos industriais que apresentam sílica ou alumina reativa em sua composição podem ser utilizados para os mesmos fins, muito embora alguns possam apresentar composição química variável e pouca disponibilidade (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008).

Os materiais pozolânicos são ricos em sílica e/ou alumina reativa que, a partir de reações químicas secundárias, formam produtos hidráulicos estáveis com propriedades aglomerantes que consolidam a matriz cimentícia. Essas reações secundárias ocorrem com pozolanas finamente moídas, em presença de água e com o hidróxido oriundo da hidratação do cimento ou de outros materiais com fonte de hidróxido de cálcio.

A cinética das reações das adições suplementares é muito difícil de acompanhar por ser, em geral, mais lenta que a hidratação do clínquer de cimento Portland e, como ocorrem simultaneamente, podem influenciar nas reações umas das outras. As adições minerais proporcionam efeitos físicos expressivos na hidratação do cimento e tais efeitos, muitas vezes provenientes de adições pozolânicas, são confundidos com o efeito fíler. Essa dificuldade ocorre porque as reações pozolânicas são pouco significativas durante o período de hidratação de um dia ou pouco mais, e as possíveis alterações na cinética de hidratação e melhorias nas propriedades mecânicas nessas idades iniciais são dominadas pelo efeito de preenchimento (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

Dos efeitos físicos causados pelas adições, três são preponderantes. O primeiro é o chamado efeito de diluição, que ocorre pela conseqüente redução da quantidade de cimento por fíler ou pozolana, o que gera menos produto de hidratação das fases do clínquer. Por

outro lado, a relação água-cimento é maior que a relação água-sólidos, o que gera mais espaço para os produtos de hidratação (LAWRENCE *et al.*, 2003; LOTHENBACH *et al.*, 2011).

O segundo efeito é referente ao efeito fíler, através do qual a distribuição do tamanho das partículas do aditivo mineral pode melhorar a compacidade pelo preenchimento de vazios, proporcionando um refinamento dos poros. O terceiro comportamento físico está relacionado com o efeito de nucleação, no qual o mineral é inserido na matriz cimentícia e se deposita em sítios ou poros intersticiais do cimento, favorecendo e acelerando as reações topoquímicas dos compostos de hidratação do cimento, além de desorientar e diminuir o tamanho dos cristais de hidróxido de cálcio. No entanto, para obtenção desse tipo de efeito os diâmetros médios das partículas dos minerais devem ser semelhantes ou menores que o diâmetro médio das partículas de cimento (DAL MOLIN, 2005; CORDEIRO, 2006).

De acordo com MASSAZZA (1997), o efeito químico de um material pozolânico depende da máxima quantidade de cal que uma pozolana pode combinar, o que é inerente à natureza de suas fases ativas, da quantidade a ser utilizada e qualidade da pozolana, bem como do teor de SiO₂. O autor relata ainda que o efeito químico também depende da taxa dessa combinação que é associada à superfície específica, relação água/sólidos da mistura e da temperatura.

Cada adição suplementar pozolânica possui composição química diferente, com maior ou menor quantidade de produtos reativos que modificam as reações de hidratação, o que implica na utilização de diferentes teores de substituição do cimento. Assim, o desempenho mecânico do produto cimentício pode ser obtido pelo aumento ou redução do teor de adição suplementar. O pH elevado de produtos cimentícios, proporcionado pelos hidróxidos alcalinos, é importante para o efeito químico das pozolanas, pois a sílica presente é sensível e solúvel ao aumento de pH (quanto maior o pH, mais rápida a velocidade de reação). Portanto, quando os íons sulfatos reagem com os aluminatos, eles são substituídos pelos íons de hidroxilas nos poros que mantêm o pH elevado e contribuem para as reações secundárias com a sílica amorfa da adição. Além disso, é notório que a taxa de reação das adições suplementares pode ser frequentemente acelerada pela elevação da temperatura (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

O efeito químico das pozolanas, como já explanado anteriormente, se dá através da sílica amorfa (SiO_2 ou S) presente que reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 ou CH) proveniente da hidratação do cimento e com água (H_2O ou H) para formar o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), de acordo com a Equação 2.1. A estequiometria do C-S-H formado pela pelos materiais pozolânicos é um pouco diferente daquela formada pela hidratação do clínquer e depende da composição química presente na solução dos poros. O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) sem definição estequiométrica é representado simbolicamente com a utilização de traço (TAYLOR, 1997; MIDNESS *et al.*, 2003).

Segundo MIDNESS *et al.* (2003), a estequiometria do C-S-H formado é variável e a relação C/S depende da idade, temperatura de hidratação, da quantidade e tipo de impureza dos óxidos presentes. Além disso, de acordo com os autores, quando a pozolana possui pequenas quantidades de alumina reativa (Al_2O_3 ou A), parte da sílica contida no C-S-H é substituída pelo alumínio (C-A-S-H), e quando há grandes quantidades de alumina um novo conjunto de reações secundárias ocorre gerando aluminato de cálcio hidratado (C-A-H), como mostram as Equações 2.2 e 2.3.



2.2 Cinza do bagaço como material cimentício suplementar

2.2.1 Reatividade das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar

Os estudos sobre a utilização das cinzas residuais do bagaço e palha da cana-de-açúcar como aditivo mineral suplementar em substituição parcial do cimento vêm sendo

abordado em inúmeros trabalhos. As primeiras pesquisas com as cinzas do bagaço e palha foram realizadas por MEHROTRA e MASOOD (1992) nos anos de 1987 e 1992, na Índia.

Os estudos sobre as cinzas do bagaço de cana se estenderam a partir do ano de 1998, quando MARTIRENA HERNANDEZ *et al.* (1998) reiniciaram as pesquisas sobre a reatividade do resíduo que vem ganhando destaque como um material promissor para a indústria cimenteira. Em suas pesquisas os autores analisaram a atividade pozolânica das cinzas para a produção de C-S-H, através do monitoramento do consumo de hidróxido de cálcio com técnicas de difratometria de raios X e análise termogravimétrica em diferentes idades de hidratação e, também, pela formação da estrutura de poros e resistência mecânica à compressão de pastas produzidas com cal com substituição parcial de cimento por 30% de cinza. Seus resultados mostraram que houve consumo de CH pelas cinzas estudadas (MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 1998, 2000 e 2001; MARTIRENA *et al.*, 2006).

SINGH *et al.* (2000) estudaram diferentes teores de substituição de cinzas em pasta de cimento. A observação do consumo de hidróxido nas pastas de cimento foi realizada por calorimetria diferencial exploratória (DSC). Seus resultados indicaram que grande quantidade de C-S-H foi formado na presença das cinzas do bagaço de cana e que o teor de 10% de substituição de cimento por cinza apresentou o melhor desempenho mecânico em todas as idades de hidratação.

A análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) vêm auxiliando na quantificação do C-S-H formado nas pastas com adições pozolânicas. Assim, em pesquisa realizada por PAYÁ *et al.* (2002), uma cinza residual foi coletada em uma indústria de processamento de açúcar e outra foi produzida em laboratório a 600 °C, ambas com tamanho de partículas similares. Tais materiais foram utilizados na produção de pastas no sistema cinza/cal e cinza/cimento curadas com 56 dias. O teor de substituição de cimento por cinza foi de 30% e a relação cal-pozolana foi de 3:7, ambos em massa. Os efeitos do estudo por TG e DTG mostraram que as cinzas fixaram grande quantidade do hidróxido de cálcio, principalmente devido à presença de sílica e alumina reativa em ambos os sistemas de pastas.

A reatividade das cinzas da palha e do bagaço da cana-de-açúcar queimadas a 800 °C e 1000 °C, bem como de cinzas do bagaço e da palha misturadas com argila e queimadas nas mesmas condições, foram analisadas por outros autores através de ensaio

químico acelerado de fixação de hidróxido de cálcio (FRÍAS *et al.*, 2005; FRÍAS *et al.*, 2007; FRÍAS e COCIÑA, 2007; MORALES *et al.*, 2009). Seus estudos mostraram que as cinzas da cana apresentaram alta pozolanicidade, mas que as cinzas da palha de cana foram mais reativas que as cinzas do bagaço, principalmente as cinzas queimadas a temperaturas mais baixas.

Sabe-se que a sílica reativa pode variar de acordo com a temperatura a qual o bagaço cana-de-açúcar foi exposto. Desta forma, as cinzas podem apresentar maior ou menor quantidade de materiais cristalinos, como a cristobalita, calcita e fosfatos, podendo ocorrer redução de sua reatividade. Dependendo da temperatura de queima, obviamente, ocorre uma redução do teor de carbono e de outros produtos orgânicos nas cinzas, mas o tamanho médio das partículas não é afetado. Segundo os estudos realizados, cinzas do bagaço queimadas a 500 °C ofereceram máxima reatividade com hidróxido de cálcio, mas possuíam alta quantidade de carbono (Figura 2.1). Contudo, a temperatura de queima de 600 °C pareceu ser suficiente para produzir uma cinza com boa quantidade de sílica amorfa, baixa quantidade de carbono, alta área de superfície específica e com índice de atividade adequado para utilização como pozolana (FREITAS, 2005; CORDEIRO, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2009a e 2009b).

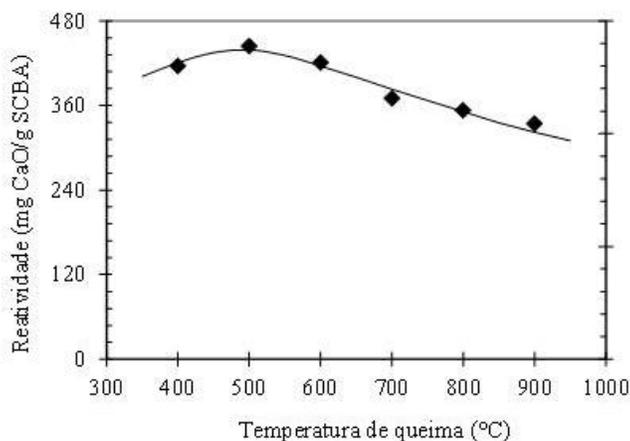


Figura 2.1 – Influência da temperatura na reatividade das cinzas do bagaço (adaptada de CORDEIRO *et al.*, 2008).

Em seus estudos, CORDEIRO *et al.* (2004, 2008 e 2009c) também mostraram que não só a temperatura de queima influenciou a pozolanicidade das cinzas, mas a distribuição

do tamanho de partículas também teve papel fundamental na reatividade. Quanto maior a área de superfície específica Blaine, maior foi a reação pozolânica obtida pelo ensaio de Chappelle modificado (Figura 2.2) e pelo índice de atividade pozolânica com cimento e cal.

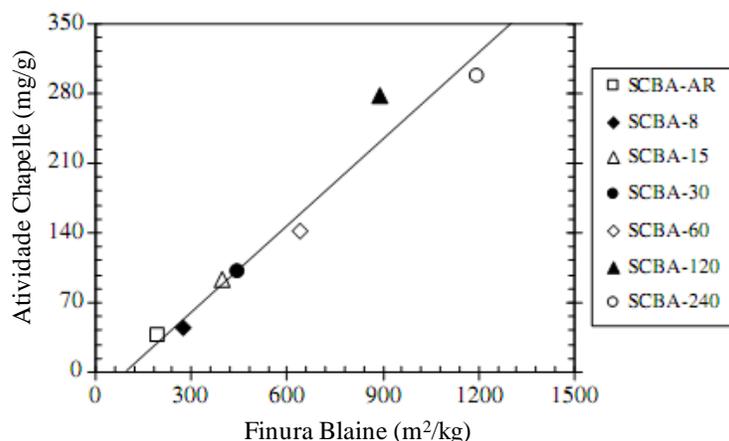


Figura 2.2 – Relação entre a reatividade e finura Blaine (adaptada de CORDEIRO *et al.*, 2008).

Como as reações pozolânicas por muitas vezes são associadas e até mesmo confundidas com o efeito fíler que as partículas finamente divididas oferecem (ver Item 2.1), há dificuldades de avaliar se o ganho de resistência mecânica e melhoria das propriedades físicas de um produto cimentício são gerados pelo efeito pozolânico ou pelo efeito fíler. As cinzas do bagaço de cana coletadas diretamente das indústrias possuem grande contaminação por quartzo, devido ao solo aderido ao caule da planta na lavoura, o que confunde ainda mais os efeitos. Diante deste impasse, CORDEIRO *et al.* (2008) moeram cinzas do bagaço e quartzo comercial até conseguir distribuições granulométricas semelhantes e, assim, realizou o ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento utilizando os dois materiais, nas idades de 7, 14 e 28 dias e com mesma densidade de empacotamento da mistura. Por fim, os autores verificaram que o ganho de resistência obtido pela utilização das cinzas foram devido ao efeito pozolânico e não ao efeito fíler.

Como a atividade pozolânica depende da quantidade de sílica e de alumina reativa no aditivo mineral, é usual a caracterização de uma pozolana pela composição química e pela técnica de difratometria de raios X (DRX). Rotineiramente, estruturas amorfas e cristalinas, juntamente com uma grande quantidade de sílica presente na cinza do bagaço,

foram encontradas por diversos pesquisadores, como MARTIRENA *et al.* (2000 e 2006), PAYÁ *et al.* (2002), CORDEIRO (2006), FRÍAS *et al.* (2007) e COCIÑA *et al.* (2009). Contudo, vale ressaltar que a associação do amorfismo com a quantidade de sílica presente nas cinzas não pode ser determinada apenas por uma análise química e uma análise qualitativa por DRX, uma vez que o carbono presente nas cinzas é normalmente amorfo. Dessa maneira, a necessidade de identificação e quantificação das estruturas se faz necessária através de análises de DRX quantitativas pelo método de Rietveld, por exemplo.

As pozolanas para uso em produtos cimentícios devem possuir condições mínimas favoráveis à sua utilização. A aplicação de um resíduo como pozolana deve levar em consideração sua estabilização química e física, o tamanho de partículas e, conseqüentemente, a área superficial.

Pesquisas mostraram que valores de superfície específica Blaine superior a 300 m²/kg, ou mais precisamente entre 350 m²/kg e 400 m²/kg, foram suficientes para aumentar a reatividade de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (Figura 2.3). Cinzas ultrafinas de elevada pozolanicidade também podem ser produzidas em moinho vibratório. Em algumas pesquisas, cinzas moídas por 120 minutos em moinho vibratório adquiriram superfície específica acima de 800 m²/kg, e tamanho de partículas abaixo de 10 µm, o que contribuiu efetivamente nas melhorias das propriedades dos produtos cimentícios (CORDEIRO *et al.*, 2004; CORDEIRO, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2009c).

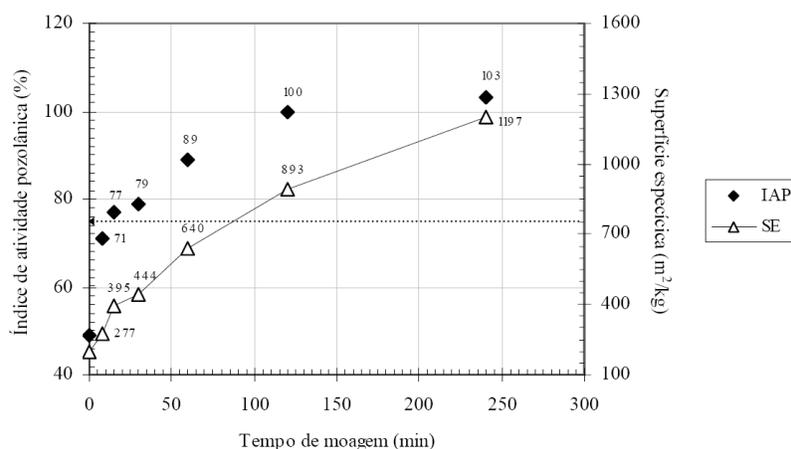


Figura 2.3 – Relação entre índice de atividade pozolânica (IAP) com o tempo de moagem e a superfície específica (SE) das cinzas do bagaço de cana (CORDEIRO, 2006).

BARROSO (2011) analisou a reatividade de dois tipos de cinzas do bagaço de cana que foram moídas até tamanhos abaixo de 5 μm e, posteriormente, submetidas a uma segunda queima controlada a 600 °C realizada em forno mufla e a cerca de 800 °C em forno tipo abóboda simulando escala semi-industrial. O estudo verificou que apenas as cinzas moídas sem tratamento térmico posterior apresentaram baixa reatividade, mas isso pode ter ocorrido devido à presença da elevada quantidade de carbono e alta contaminação por quartzo. As cinzas tratadas termicamente mostraram atividade pozolânica por Chapelle modificado e índice de atividade pozolânica com cimento (RAVERDY *et al.*, 1980; NBR 12653/1992) acima dos mínimos estabelecidos, 330 mg/g e 75%, respectivamente.

Todas as pesquisas acima relacionadas vêm mostrando que as cinzas do bagaço de diferentes origens podem apresentar reatividade como material pozolânico. Deve-se ressaltar que a estabilidade química e física, o comportamento mecânico e de durabilidade das cinzas do bagaço em produtos cimentícios devem ser bem estabelecidos em condições laboratoriais e práticas para garantir a qualidade e uniformidade do material. Entretanto, há uma necessidade de se estabelecer critérios de otimização nas indústrias para geração das cinzas do bagaço com boa pozolanicidade, porém sem causar prejuízo à produção de energia, açúcar e álcool. Estes critérios devem pelo menos levar em conta a temperatura na qual as cinzas são geradas, tempo de queima, quantidade de bagaço que alimenta a caldeira e redução da contaminação por quartzo, o que deve reduzir a variação na composição química e oferecer um resíduo final de boa qualidade para utilização como pozolana.

Uma das preocupações relacionadas às cinzas do bagaço da cana para utilização como adição mineral é a presença de materiais não queimados. A quantidade de carbono presente nas cinzas do bagaço da cana é geralmente imposta pela quantidade de matéria que não foi queimada adequadamente. A determinação da quantidade de carbono é comumente realizada pela perda ao fogo (PF) do material ou por análise termogravimétrica.

Segundo BATRA *et al.* (2008), uma maior eficiência de combustão poderia ser obtida para gerar vapor, eletricidade e cinzas com menor teor de carbono se as indústrias utilizassem combustão em leito fluidizado. Entretanto, a umidade e densidade do bagaço dificultam o processo em leito fluidizado e sua alta quantidade de carbono é um problema para seu descarte ou utilização como aditivo em concretos. A falta de parâmetros de controle durante a queima do bagaço de cana gera cinzas com composições químicas muito

diferentes e com valores de perdas ao fogo bem variadas, sendo muitas vezes necessária uma segunda queima para reduzir a perda ao fogo do material. A Tabela 2.1 apresenta cinzas do bagaço de cana de diferentes origens e que foram pesquisadas no cenário internacional para aplicação em produtos cimentícios. De maneira geral, a tabela mostra que a soma dos óxidos necessários à classificação como material pozolânico ($\text{SiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) variou de 51 a 93% e as perdas ao fogo de 0,2 a 25%. No que diz respeito às cinzas brasileiras, a média da soma dos óxidos apresentou-se em torno de 84% e a maioria das perdas ao fogo foram inferiores a 6%.

Tabela 2.1: Percentual de óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) e PF nas cinzas do bagaço em pesquisas

Autor	Localidade de coleta	País	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃ (%)	Perda ao fogo (%)
Martirena-Hernández <i>et al.</i> (1998)	Vila Clara	Cuba	72,74 / 5,26 / 3,92	0,77
Singh <i>et al.</i> (2000)	Captainganj, Kushinagar	Índia	63,16 / 9,70 / 5,40	6,90
Payá <i>et al.</i> (2002)	Ingenio Providencia	Colômbia	59,87 / 20,6 / 5,76	0,63
Borlini <i>et al.</i> (2006)	Campos de Goytacazes – RJ	Brasil	77,50 / 4,70 / 3,80	0,31
Ganesan <i>et al.</i> (2007)	Aranthangi-TamilNadu	Índia	-	11,2
			64,15 / 9,05 / 5,52	4,90*
Frias e Cocinã (2007)	Placetas, Vilaclara	Cuba	58,61 / 7,32 / 9,45	2,73*
			59,55 / 7,55 / 9,83	0,81*
Cordeiro <i>et al.</i> (2008)	São João da Barra –RJ	Brasil	78,34 / 8,55 / 3,61	0,42
Umamaheswaran e Batra (2008)	-	Índia	65,03 / 0,49 / 0,49	24,84
Cordeiro <i>et al.</i> (2009a)	São João da Barra – RJ	Brasil	60,96 / 0,09 / 0,09	5,7*
Osinubi <i>et al.</i> (2009)	Jimeta, Adamawa	Nigéria	41,17 / 6,98 / 2,75	17,57
Akram <i>et al.</i> (2009)	-	Paquistão	64,44 / 6,74 / 5,77	2,58
Chusilp <i>et al.</i> (2009a)	-	Tailândia	54,45 / 6,06 / 3,23	19,39
			60,67 / 4,30 / 4,02	13,59*
			70,64 / 3,68 / 4,06	9,29*
			77,37 / 3,59 / 4,66	5,08*
Chusilp <i>et al.</i> (2009b)	-	Tailândia	64,88 / 6,40 / 2,63	8,16
Paula <i>et al.</i> (2009)	Urucânia – MG	Brasil	83,71 / - / 6,54	5*
Barroso (2011)	Campos de Goytacazes – RJ	Brasil	53,17 / 13,92 / 4,44	20,90
			69,58 / 15,72 / 5,68	2,09*
			70,92 / 16,09 / 5,79	0,21*
Lima <i>et al.</i> (2011)	São Carlos – SP	Brasil	96,20 / 1,90**	1,04
Frias <i>et al.</i> (2011)	-	Brasil	66,61 / 9,46 / 10,08	4,27
			55,97 / 12,44 / 6,50	17,98
			69,40 / 11,26 / 5,41	1,56*

* Tratado termicamente em laboratório

** (Al₂O₃+Fe₂O₃)

As normas, brasileira (NBR 12653, 1992) e americana (ASTM C 618, 2005) fixam valores máximos de perda ao fogo para o material ser utilizado como adição pozolânica, que é de 6% para materiais pozolânicos classe C. Os critérios foram estipulados devido às possíveis alterações nas propriedades da mistura que a quantidade de carbono presente nas cinzas pudesse proporcionar. Segundo MALHOTRA e MEHTA (1996), a alta superfície específica de materiais carbonáceos influencia na consistência da mistura e aumenta a demanda d'água. Entretanto, sabe-se que partículas muito finas e relativamente inertes devem proporcionar melhor empacotamento do sistema e que a presença de partículas de carbono aumenta o ar incorporado na mistura devido à adsorção do ar em sua superfície.

No que diz respeito à quantidade de carbono das cinzas do bagaço em produtos cimentícios, CHUSILP *et al.* (2009a) estudaram a influência da quantidade de materiais carbonáceos obtidos por perda ao fogo (PF) na resistência à compressão e aos sulfatos em argamassas. Para isso, os autores produziram argamassas de cimento Portland com cinzas moídas de tamanho médio (D_{50}) em torno de 10 μm . Na pesquisa foram produzidas cinzas com perdas ao fogo de 5%, 10%, 15% e 20%. Cada uma das amostras queimadas foi empregada em substituição à massa de cimento nos teores de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%. Seus resultados de resistências à compressão aos 7, 28 e 90 dias foram semelhantes ou superiores à argamassa de referência até o teor de 20% de substituição e com perda ao fogo de até 20%. A melhoria de resistência também ocorreu com o percentual de 30% de substituição, mas com PF de até 15%.

Os autores observaram, no ensaio de ataque por sulfatos, que argamassas contendo cinzas com 5% a 20% de PF e com 10% e 20% de substituição de cimento por cinzas do bagaço mostraram pouca deterioração por sulfatos. Relataram ainda que argamassas contendo PF maiores que 10% tendem a apresentar mais expansões do que as com menor percentual de PF. Todavia, vale lembrar que as argamassas foram colocadas em contato com o sulfato de magnésio (5%) após o tempo de 24 h de idade, o qual foi um tempo muito curto para que as reações pozolânicas se desenvolvessem. Além disso, para obter mesma trabalhabilidade que a argamassa de controle os autores elevaram a relação água/material cimentício, de acordo com o aumento do teor de substituição, o que pode ter influenciado negativamente os resultados.

BARROSO (2011) produziu argamassas com cinzas do bagaço de diferentes perdas ao fogo e utilizou plastificante para obter mesma trabalhabilidade. Quantidades maiores de plastificante foram necessárias à medida que os teores de PF aumentavam. Outro fato notado no trabalho foi que apenas cinzas com PF superiores a 15% apresentaram baixo índice de atividade pozolânica e baixo consumo de cálcio pelo método de Chapelle modificado. O autor também realizou moldagem de concretos com 20% de cinzas do bagaço que apresentaram perda ao fogo de cerca de 20%, 2,1% e 0,2%. Os resultados mostraram que concretos contendo cinzas com 20% de PF apresentaram menor índice de vazios e absorção, bem como maior resistência à compressão após os 28 dias de idade do que os concretos contendo cinzas com 0,2% de PF. Este comportamento foi consequência da maior quantidade de materiais reativos presentes na primeira cinza. Quando comparamos os concretos produzidos contendo cinzas com 2% e 20% de PF, os valores de índice de vazios, absorção e resistência à compressão após os 28 dias de idade obtidos para os dois concretos não foram significativamente diferentes. Apesar disso, as cinzas com 2% de PF apresentaram o maior teor de material reativo que as outras cinzas, o que mostrou a redução do teor de carbono na cinza fez com que o percentual de material amorfo reativo presente na cinza aumentasse.

A influência do teor de carbono presente nas cinzas do bagaço ainda foi avaliada por CORDEIRO *et al.* (2012b) através de ensaios de início e fim de pega em pastas de cimento de consistência normal com substituição parcial deste cimento por cinzas nos teores de 10%, 20% e 30% em massa. Os resultados apresentados evidenciaram que cinzas com maior teor de carbono (PF maior que 10%) causaram retardo no início e fim de pega, por outro lado, cinzas com teores de carbono menores (PF menor que 2%) apresentaram valores semelhantes ou inferiores (sem grandes variações) de início e o fim de pega quando comparados à pasta de referência. De acordo com estes autores, o início e fim de pega não foram influenciados pela atividade pozolânica que algumas cinzas apresentaram, mas sim pelo valor de perda ao fogo que as cinzas apresentaram, como mostra a correlação linear na Figura 2.4 em pastas com teor de 10% de substituição.

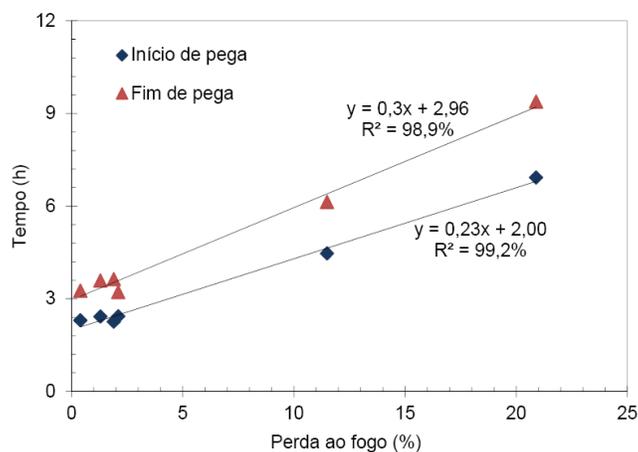


Figura 2.4 – Correlação dos valores de perda ao fogo com os tempos de início e fim de pega das pastas com teor de cinzas de 10% (CORDEIRO *et al.*, 2012b).

Apesar do desempenho das cinzas depender da quantidade de materiais reativos, os resultados apresentados parecem mostrar que os materiais carbonáceos presentes podem ajudar em algumas propriedades do concreto, podendo atuar como material de preenchimento. Entretanto, são necessários estudos mais fundamentais que trate sobre a influência da quantidade de carbono, presente nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, na hidratação e durabilidade de produtos cimentícios.

2.2.2 Influência das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de pastas e concretos

ESTADO FRESCO:

Pesquisas realizadas com cinzas do bagaço da cana como adição suplementar têm mostrado melhorias nas propriedades mecânicas e durabilidade de pastas e concretos.

Estudos relacionaram o tempo de pega em função do teor de cinza do bagaço da cana-de-açúcar empregado em substituição parcial ao cimento (SINGH *et al.*, 2000; GANESAN *et al.*, 2007a). Os resultados mostraram que os tempos de início e fim de pega aumentaram com a elevação do teor de cinza do bagaço e que foi necessária maior quantidade de água para adquirir a consistência desejada em pastas. Em teste realizado por condutividade elétrica foi observada uma redução da condutividade para as pastas com as

cinzas, o que estava associado ao efeito de diluição e ao efeito de retardo da pega do cimento com as cinzas (SINGH *et al.*, 2000). De acordo com MORSY *et al.* (1997), a redução de condutividade ocorreu pela diminuição da concentração e mobilidade dos íons Ca^{+2} , OH^{-1} , SO_4^{-2} , Na^{+1} , K^{+1} , que em geral são absorvidos por uma fina camada de produtos de hidratação que envolve os grãos de cimento. Como essa fina camada é composta de íons de cálcio adsorvidos, a substituição parcial de cimento por pozolana levou a uma diminuição da taxa de hidrólise inicial do cimento com a liberação de íons a uma taxa inferior, o que produziu valores de condutividade reduzidos.

O calor de hidratação é uma propriedade que pode ser influenciada pelas adições minerais. O calor de hidratação indica o calor ou energia liberada durante a reação química para formação dos produtos de hidratação do cimento que ocorre a partir do contato com a água a fim de adquirir uma estabilidade do sistema. O calor total e a taxa de liberação de calor de produtos cimentícios com utilização de adições suplementares são reduzidos durante o endurecimento e, se a reação for lenta, o calor é liberado lentamente, além disso, a cinética de reação pode ajudar na caracterização do desempenho e durabilidade de estruturas, como por exemplo, em estruturas massivas (TAYLOR, 1997; MINDESS *et al.*, 2002; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Estudos de calor de hidratação em condições semi-adiabáticas feitos por CHUSILP *et al.* (2009b) em concretos contendo 10%, 20% e 30% de cinzas do bagaço mostram reduções do calor de hidratação na mesma proporção do teor de substituição (reduções de 13%, 23% e 33%). CORDEIRO (2006) mostrou curvas de elevação adiabática da temperatura para um concreto de referência e outro com 15% de cinzas revelando a redução da temperatura dos concretos contendo cinza do bagaço, com fluxo de calor reduzido de 1 °C/h para 0,7 °C/h, respectivamente.

A capacidade de manipulação de uma mistura cimentícia (dada pela trabalhabilidade) pode ser influenciada pela utilização de materiais suplementares. No geral, pozolanas com finura semelhante à finura do cimento não afetam a trabalhabilidade, entretanto, isso irá depender não só do tamanho, mas da forma das partículas e da quantidade de carbono presente (MASSAZZA, 1988).

Para CORDEIRO (2006) e CORDEIRO *et al.* (2009c) as cinzas residuais que foram coletadas na indústria com tamanho médio maior que o do cimento, D_{50} aproximadamente

de 76,3 μm , não proporcionaram alterações negativas no abatimento dos concretos produzidos. Em contrapartida, cinzas ultrafinas obtidas pelo processo de moagem ($D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$) aumentaram o abatimento de concretos convencionais e de alta resistência. Como consequência do teor de substituição utilizado, houve também aumento da viscosidade plástica e redução da tensão de cisalhamento dos concretos em suas pesquisas. A melhoria e/ou a conservação do abatimento em concretos contendo cinzas do bagaço de cana com tamanho médio em torno de 5 μm foram observados por GANESAN *et al.* (2007a) e BARROSO (2011).

ESTADO ENDURECIDO:

No que diz respeito às propriedades no estado endurecido, pôde-se observar através do índice de atividade pozolânica (item 2.2.1), que as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar proporcionaram melhorias de resistência mecânica em pastas. SINGH *et al.* (2000) produziram pastas com teores de substituição de 10%, 20% e 30% em massa de cimento e concluíram que o melhor teor de cinzas para se obter resistência à compressão adequada foi de 10%, porém não foi mencionado o diâmetro das cinzas utilizadas.

CORDEIRO (2006) avaliou as porcentagens de substituição de 10%, 15% e 20%, de cimento por cinza do bagaço de cana-de-açúcar ($D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$), nas idades de 7, 28, 90 e 180 dias, em concretos de resistência convencional ($f_{c28} = 25 \text{ MPa}$) e de alto desempenho ($f_{c28} = 60 \text{ MPa}$). Nos concretos de alto desempenho houve necessidade de ajustar o abatimento com uso de superplastificante, porém o teor de plastificante utilizado foi o mesmo para os percentuais trabalhados. Com isso, observou que os concretos convencionais não apresentaram diferenças significativas na resistência à compressão, aos 7 e 28 dias, entre os concretos com os teores de cinzas utilizados e o de referência, mas aos 90 e 180 dias as resistências diminuíram para os teores de 15 e 20%. Para os concretos de alta resistência, os teores de 15% e 20% reduziram a resistência aos 7 dias de idade, não interferindo de forma significativa nas demais idades. A resistência à tração por compressão diametral das duas classes de concreto não apresentou alteração significativa com os teores de cinza, bem como os valores de módulo de elasticidade.

GANESAN *et al.* (2007a) produziram concretos e trabalharam com cinzas do bagaço de tamanho médio de 5,4 μm com teores de substituição de 5%, 10%, 15%, 20%,

25% e 30%. Os autores observaram melhoria da resistência mecânica com teores menores que 20% de substituição, o qual foi o limite para conservar a resistência à compressão de concretos, bem como a resistência à tração aos 28 dias de idade.

CHUSILP *et al.* (2009b) investigaram concretos contendo cinza do bagaço com D_{50} em torno de 10 μm , nos teores de 10%, 20% e 30% de substituição ao cimento. Neste trabalho, houve necessidade de ajustar os abatimentos com superplastificante e os resultados mostraram que todos os concretos com cinza do bagaço adquiriram resistências semelhantes e até superior ao de referência ($f_{c28} = 35 \text{ MPa}$).

BARROSO (2011) realizou moagem de cinzas do bagaço até obter D_{50} abaixo de 5 μm , que foram submetidas a diferentes processos de queima, obtendo cinzas sem reatividade e outras com pozolanicidade variada. O autor produziu concretos com f_{c28} igual a 40 MPa, e com 20% de substituição em volume absoluto de cimento. Seus resultados mostraram que os concretos contendo cinzas com maior reatividade alcançaram resistências à compressão semelhantes à referência aos 7 dias e ultrapassaram após as idades de 28 e 180 dias. Além disso, o autor mostrou que cinzas menos reativas e com alto teor de carbono podem oferecer boas resistências através do efeito fíler proporcionado pela moagem. Os valores de módulo de elasticidade encontrados para todos os concretos foram semelhantes em todas as idades analisadas, o que corroborou com os resultados de medidas de módulo de elasticidade de CORDEIRO (2006).

BARROSO (2011) também observou reduções no índice de vazios, na absorção total e na massa específica de concretos produzidos com 20% de cinzas que foram tratadas de três formas diferentes. Porém observou que as cinzas com a menor perda ao fogo mostraram os valores semelhantes ao concreto de controle.

HORSAKULTHAI *et al.* (2011) realizaram ensaios de resistência à compressão em concretos de duas classes de resistência ($f_{c28} = 25 \text{ MPa}$ e $f_{c28} = 40 \text{ MPa}$) aos 7, 28, 91 e 180 dias. As cinzas utilizadas consistiram de uma mistura de 82,5% de cinza do bagaço, 15% de cinza da casca de arroz e 2,5% de cinza de madeira e, após a mistura, os autores obtiveram uma cinza com D_{50} em torno de 15,5 μm e com 78% de sílica. Foram utilizados teores de substituição de 10%, 20% e 40% e os resultados mostraram melhorias no desenvolvimento da resistência à compressão com teores de até 20% de substituição.

Concretos com misturas de cinza do bagaço e casca de arroz também foram estudados por CORDEIRO *et al.* (2012a), que substituíram 40% de cimento por cinzas (20% de cinza do bagaço e 20% de cinza da casca de arroz) e obtiveram melhorias de resistência à compressão na classe de concreto $f_{c28} = 25$ MPa, enquanto na classe $f_{c28} = 60$ MPa a resistência foi mantida em relação ao concreto de referência.

Muitas pesquisas demonstraram que as cinzas do bagaço afetam as propriedades do estado fresco e endurecido de produtos cimentícios. Todavia, deve ficar claro que o desempenho do bagaço como pozolanas depende da reatividade e da taxa de reação das fases e, por isso a quantidade de CBCA utilizada, o tamanho das partículas, a reatividade e seu teor de carbono são fatores limitantes do desempenho e, conseqüentemente, afetam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos cimentícios.

Os dados obtidos pelos estudos descritos mostraram que, no geral, os teores entre 10% a 20% parecem ser propícios à manutenção e/ou melhoria das propriedades mecânicas e do módulo de elasticidade. Entretanto, alguns estudos apresentam resultados mecânicos, físicos e químicos diferentes devido às características físicas e químicas que as cinzas apresentam.

Além disso, nos estudos relacionados com a utilização da cinza do bagaço em produtos cimentícios, há uma escassez de dados sobre a durabilidade de concretos contendo CBCA, principalmente no tocante à carbonatação e ataque ácido, que serão abordados mais detalhadamente.

3 DURABILIDADE DE CONCRETOS

O concreto é o material de construção mais utilizado no mundo, possui elevada resistência à compressão e é, em grande parte, empregado em conjunto com aço para resistir a esforços de tração. Apesar da elevada resistência, o concreto pode sofrer degradação de diversas formas, através de mecanismo físico, químico ou mecânico. Excluindo as ações de natureza mecânica, a permeabilidade está sempre presente nos processos de deterioração física e química do concreto permitindo o fluxo de líquidos e gases nocivos (NEVILE 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008). A migração e o ataque de substâncias como CO_2 , íons cloretos e sulfatos e águas ácidas, dependem da eficácia do transporte pela microestrutura do concreto. Essa migração é ditada principalmente pelo tamanho, quantidade, distribuição e interconectividade do sistema de poros formados no concreto e das fissuras, o que afeta diretamente a sua permeabilidade (BASHEER *et al.*, 1996; AITICIN, 2000; BASHEER *et al.*, 2001).

Sabe-se que a água é um dos principais vetores das reações de degradação. O ataque pelas substâncias agressivas depende da permeabilidade do concreto, que será ou não facilitado através da microestrutura do concreto seja por adsorção, absorção e/ou difusão.

Muitos estudos mostraram que, durante a hidratação, na solução dos poros há alta concentração de íons Ca^{+2} , K^+ , Na^+ , SO_4^{-2} e OH^- . Com o passar do tempo, as concentrações de Ca^{+2} e SO_4^{-2} diminuem para formação de produtos hidratados e a solução do poro é formada basicamente de hidróxidos alcalinos, como mostra a Figura 3.1. Os íons K^+ , Na^+ e OH^- são divididos entre a solução de poros e os produtos de hidratação. Após 1 dia de idade, esses íons estão em baixa concentração nos poros e aumentam chegando ao seu limite depois de 28 a 90 dias (TAYLOR, 1997; LAWRENCE, 1998; MIDNESS *et al.*, 2003).

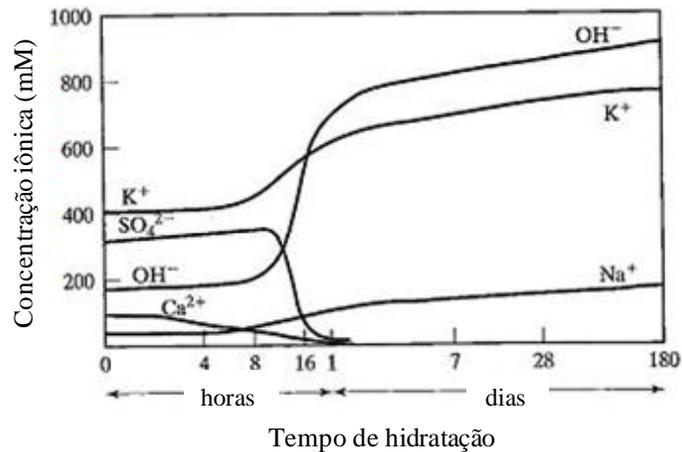


Figura 3.1 – Mudanças que ocorrem na solução do poro durante a hidratação do cimento (Adaptado de MIDNESS *et al.*, 2003).

A presença dos íons alcalinos é responsável pelo valor elevado do pH do concreto (maior que 12,5). Além disso, os íons K^+ e Na^+ reduzem a solubilidade do hidróxido, ou seja, controlam a dissolução do hidróxido de cálcio na fase aquosa, o que pode influenciar em alguns processos de degradação (como a carbonatação). As quantidades dos álcalis de K^+ e Na^+ presentes não causam problemas ao concreto, exceto quando são usados agregados que favorecem uma reação. Por outro lado, a migração dos fluídos e íons agressivos presentes no ambiente podem interagir com os álcalis da solução do poro e com os produtos de hidratação podendo causar a deterioração da estrutura (STEFFENS *et al.*, 2002; MIDNESS *et al.*, 2003; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

BASHEER *et al.* (1996) levantaram os principais mecanismos de deterioração física e química de uma década, como mostra a Figura 3.2. Os autores também mostraram, através de uma figura esquemática (Figura 3.3), como há uma interdependência entre a permeabilidade com os diferentes mecanismos de deterioração dos concretos.

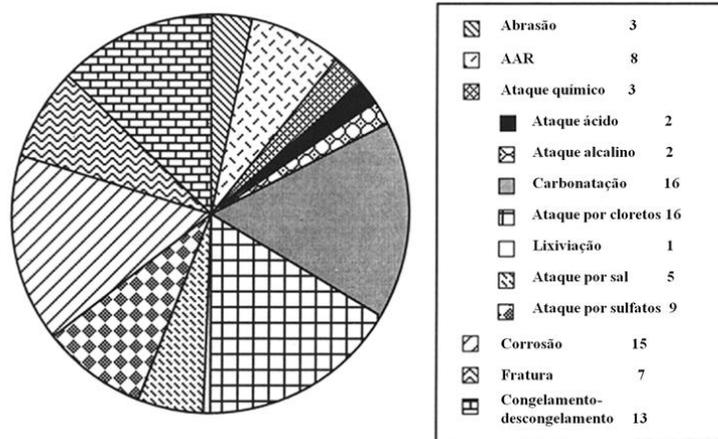


Figura 3.2 – Percentual atribuído aos mecanismos que afetam a durabilidade (Adaptado de BASHEER *et al.*, 1996)

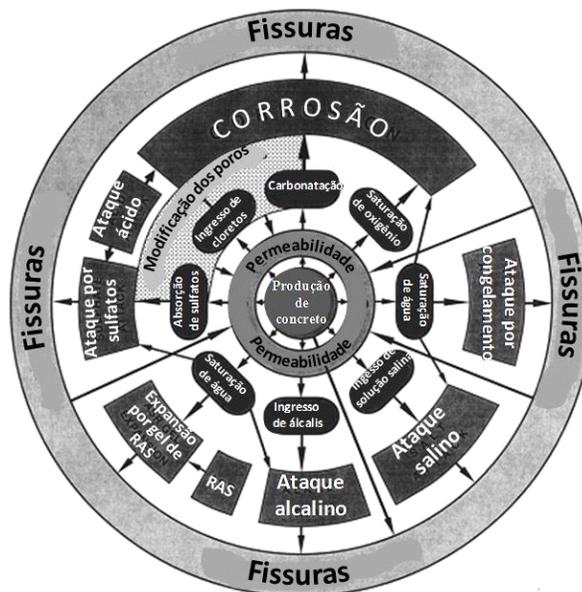


Figura 3.3 – Causas da deterioração associados à permeabilidade (Adaptado de BASHEER *et al.*, 1996)

A facilidade de penetração para o ataque ao concreto é um dos maiores problemas relacionados à durabilidade. Para reduzir a permeabilidade, melhorando as propriedades do concreto e sua durabilidade, são utilizadas adições minerais, seja por um efeito fíler ou pozolânico.

As adições minerais pozolânicas influenciam na estrutura de poros dos produtos cimentícios e contribuem para um refinamento da estrutura, reduzindo a quantidade e tamanho dos poros. Além de gerar novos produtos cimentícios estáveis com a fixação do CH, a zona de transição é melhorada pela redução da quantidade de cristais de CH e desorientação destes cristais. Essas reduções dos produtos cristalinos na zona de transição reduzem a possibilidade de microfissuração na zona de interface da pasta e do agregado. As melhorias na microestrutura normalmente implicam na redução da permeabilidade que, em geral, contribuem para a durabilidade da matriz, pois ocorre redução na taxa de percolação dos fluidos através de redes porosas interconectadas, ou mesmo, pela rede de microfissuras do concreto que pode ser maior que a difusão ou sucção capilar (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

O resíduo agroindustrial da cinza do bagaço da cana vem sendo utilizado como material pozolânico em inúmeras pesquisas, como visto anteriormente. Alguns estudos de durabilidade começaram e vêm sendo desenvolvidos com esse material.

Em estudo de durabilidade realizado, pastas de cimento contendo cinzas do bagaço em substituição parcial foram submetidas ao ataque com ácido sulfúrico (H_2SO_4). O experimento mostrou a redução das expansões em pastas contendo 10% de cinzas devido à reação pozolânica e consequente redução da permeabilidade e do CH da pasta que seria atacado pelo ácido (SINGH *et al.*, 2000).

Em estudo de durabilidade foi observado que a utilização de cinzas do bagaço reduziu a carga elétrica em ensaios de penetração acelerada de íons cloretos em concretos. Essas reduções são maiores à medida que o percentual de substituição de cimento por cinza é elevado até um teor de 25%. Tais resultados corroboraram com os ensaios de difusão de cloretos, que mostrou a mesma tendência encontrada nos ensaios de penetração acelerada (GANESAN *et al.*, 2007a). Além disso, os ensaios de absorção total e capilar realizados por GANESAN *et al.* (2007a) mostraram que as cinzas reduziram a absorção por capilaridade com o aumento do teor de substituição. Seus resultados positivos nos ensaios de penetração e difusão de cloreto foram o reflexo da redução da absorção capilar. CORDEIRO *et al.* (2009c) também realizaram ensaios de penetração de cloretos e obtiveram reduções de carga para concretos de resistência convencional e de alto desempenho com até 20% de substituição de cimento por CBCA.

HORSAKULTHAI *et al.* (2011) realizaram ensaios de difusão e verificaram a profundidade de penetração de cloretos em concretos de duas classes ($f_{c28} = 25$ MPa e $f_{c28} = 40$ MPa) misturados com 3 cinzas. Seus resultados mostraram que houve redução no coeficiente de difusão de cloretos e na profundidade de penetração, à medida que os teores de cinzas nas misturas aumentavam.

Ensaio de corrosão acelerada por cloretos também foram executados em corpos de prova de concreto com uma barra de aço de 12 mm embutida. As perdas de massa nas barras foram medidas e foi verificado que os concretos contendo cinzas reduziram as taxas de corrosão do aço (GANESAN *et al.*, 2007b; HORSAKUTHAI *et al.*, 2011). GANESAN *et al.* (2007b) ao realizarem uma série de ensaios para analisar a corrosão do aço em concretos, observaram que cinzas do bagaço utilizadas até um teor de 20% melhoraram a resistência à corrosão do aço em concretos expostos a cloretos.

CORDEIRO (2006) realizou ensaios de exposição a sulfato de magnésio (5%) em duas classes de concretos com teores de substituição parcial de cimento por 15% de cinzas do bagaço ($D_{50} = 2,7 \mu\text{m}$) e com os de controle. O autor verificou perdas de massa em concreto de resistência convencional ($f_{c28} = 25$ MPa) e alto desempenho ($f_{c28} = 60$ MPa) após os 56 e 90 dias, respectivamente. Além disso, ocorreram expansões semelhantes entre os concretos de resistência convencional de controle e os que continham as cinzas. Nos concretos de alto desempenho, por sua vez, essas expansões foram bem superiores nos sistemas com as cinzas. Os resultados foram atribuídos à geração de silicato de magnésio e decomposição do C-S-H devido à menor quantidade de CH na matriz.

CORDEIRO (2006) também verificou que houve alterações nos índices de vazios e na massa específica dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho com e sem a incorporação das cinzas do bagaço (10%, 15% e 20%). Os concretos de alto desempenho com cinzas não apresentaram diferenças estatísticas de absorção capilar nas idades de ensaio. No concreto de resistência convencional as semelhanças com a referência na absorção se deram em até 72 horas e, após esse tempo, ocorreram reduções significativas. Os ensaios de porosimetria mostraram que houve pequenas diferenças na distribuição da estrutura de poros dos concretos produzidos. O teor de 10% foi o que apresentou menor porosidade total e o refinamento se deu na faixa dos mesoporos e macroporos em concretos de resistência normal. Já nos concretos de alto desempenho, o

teor de 20% apresentou o menor volume total de poros. Estes benefícios foram manifestados nos ensaios de resistência mecânica e penetração de íons cloreto, devido à pozolanicidade adquirida através do aumento da área superficial.

O autor ainda mostrou que as cinzas residuais com tamanho médio de 76,3 μm apresentaram maior absorção capilar e índice de vazios em concretos, o que poderia comprometer a durabilidade com teores maiores que 10% de substituição. Isso foi confirmado pelos ensaios de porosimetria, dos quais se obteve aumento da porosidade total com o teor de 20% e redução com o teor de 10% que não afetou expressivamente as propriedades de durabilidade analisadas.

Em pesquisa realizada por CHUSILP *et al.* (2009b) foram realizados ensaios de permeabilidade à água em concretos com cinzas do bagaço. Os concretos foram alojados em uma célula onde foi aplicada uma pressão d'água, o tempo e a quantidade de água foram monitorados até a obtenção de uma taxa constante. Seus resultados mostraram reduções da permeabilidade conforme a elevação dos teores de 10%, 20% e 30% nas idades de 28 e 90 dias.

A melhoria da durabilidade dos concretos é visivelmente satisfatória com a adição de CBCA. Entretanto, mais estudos de durabilidade química com CBCA devem ser conduzidos de forma a contribuir para o conhecimento e, avaliar as cinzas como uma adição mineral de potencial utilização em produtos cimentícios.

O processo de degradação do concreto por ataque químico é um assunto complicado, uma vez que o a natureza das próprias reações químicas do concreto é complexa e, ele pode ser exposto a diversos ambientes que podem conter agentes agressivos. Um dos ataques químicos ao concreto mais difundido é o ataque por sulfatos, embora o ataque ácido tenha destaque quando o concreto é submetido a ambientes de esgoto, por exemplo (BENSTED *et al.*, 2002).

Os ataques químicos ao concreto ocorrem frequentemente a partir de processos industriais e em condições naturais de exposição. Esses ataques são geralmente baseados em processos de decomposição e lixiviação dos constituintes da matriz. O grau de agressividade depende das características químicas dos íons presentes (ZIVICA e BAJZA, 2001).

Nesta etapa do trabalho será analisada a durabilidade de duas classes de concretos contendo CBCA, no que diz respeito à carbonatação, ataque por sulfatos e ataque ácido.

3.1 Carbonatação de Concretos

A carbonatação é um dos principais processos de deterioração de estruturas, apesar de ocorrer de forma lenta. No meio ambiente a concentração de CO₂ pode variar em torno de 0,03 a 0,06% em volume e, ainda pode ser encontrada em até 1% em casos excepcionais. Em condições ambientais normais, a concentração de CO₂ é muito baixa, o que faz com que o processo leve alguns anos para ocorrer (NEVILLE, 1997; BERTOS *et al.*, 2004; SISOMPHON e FRANKE, 2007; GRUYAERT, 2013;).

O fenômeno da carbonatação é, resumidamente, uma reação química que ocorre entre o dióxido de carbono (CO₂) e hidróxido de cálcio (CH) na presença de umidade. O dióxido de carbono penetra pelo sistema de poros do concreto por difusão até encontrar a fase aquosa do poro, na qual ocorre a dissolução do hidróxido de cálcio em íons Ca⁺² e 2OH⁻. Nesse ponto, o dióxido de carbono (CO₂) reage com os íons 2OH⁻ para formar o ácido carbônico instável, que modifica o pH da solução de poros e reage em seguida com o íon Ca⁺² para formar o carbonato de cálcio (CaCO₃), de acordo com as Equações 3.1 e 3.2 (TAYLOR, 1997; NEVILLE, 1997; FIGUEIREDO, 2005).



Embora o fenômeno da carbonatação esteja ligado diretamente com o hidróxido de cálcio presente na matriz, o processo é um pouco mais complexo. Sabe-se que os íons na solução de poros são responsáveis pela manutenção do pH e que a carbonatação é responsável pela redução desse pH. De acordo com STEFENS *et al.* (2002), isso ocorre porque os íons de sódio (Na⁺) e potássio (K⁺) presentes na solução de poros reagem

facilmente com o CO₂, desequilibrando o sistema, em seguida, o Ca(OH)₂ se dissolve na solução para restaurar o equilíbrio químico.

Quando os íons cálcio estão disponíveis na solução do poro, os carbonatos de sódio e potássio são instáveis, reorganizando o sistema com o hidróxido dissolvido para formar o carbonato de cálcio que se cristaliza como calcita estável e aragonita metaestável. A partir daí, vemos que as bases alcalinas também podem sofrer carbonatação. As reações internas nos poros seguem de acordo com as Equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 (STEFFENS *et al.*, 2002; BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 2014).



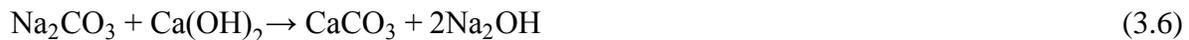
(ácido carbônico) + (hidróxido de potássio) → (carbonato de potássio) + (água)



(carbonato de potássio) + (hidróxido de cálcio) → (carbonato de cálcio) + (hidróxido de potássio)



(ácido carbônico) + (hidróxido de sódio) → (carbonato de sódio) + (água)



(carbonato de sódio) + (hidróxido de cálcio) → (carbonato de cálcio) + (hidróxido de sódio)

As reações de carbonatação não advêm apenas da reação com o hidróxido de cálcio e os outros íons de potássio e sódio presentes na matriz. Quando há um esgotamento do CH, ocorre uma reação secundária possibilitando que o processo de carbonatação ocorra com o cálcio proveniente dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (ver Equação 3.7). Dessas reações é formado o CaCO₃ e, também, um gel de sílica (S-H) poroso que pode permitir nova difusão do CO₂ e avanço da frente de carbonatação no concreto (NEVILLE, 1997; PETER *et al.*, 2008).



(silicato de cálcio hidratado) + (dióxido de carbono) → (carbonato de cálcio) + (gel de sílica)

Com as reações de carbonatação e redução da alcalinidade o pH médio do concreto passa de 13 para 8. Esse efeito é bastante prejudicial quando se trata de estruturas de concreto armado, pois destrói a camada de passivação do aço que fica à exposição para corrosão.

Apesar do processo de carbonatação ocorrer de modo progressivo, sua velocidade diminui à medida que o CaCO_3 é precipitado nos poros, reduzindo a permeabilidade e dificultando a passagem do CO_2 . A velocidade de carbonatação do concreto está relacionada com as condições de exposição (concentração de CO_2 , umidade relativa e temperatura) e pelas características intrínsecas que o concreto apresenta (porosidade, grau de hidratação, permeabilidade, compacidade) (NEVILLE, 1997; BERTOS *et al.*, 2004).

A presença de umidade é um fator essencial na reação de carbonatação. A umidade não deve ser elevada demais, pois dificulta a difusão do gás CO_2 no poro e, nem baixa demais para que haja as reações de dissolubilização do hidróxido de cálcio no poro.

Na literatura é comum encontrar o valor médio de 65% de umidade como o teor que proporciona a máxima reação de carbonatação. De acordo com MASASSA (1998), a carbonatação atinge valores máximos entre as umidades de 50 e 70%. Entretanto, na literatura encontram-se trabalhos em que esses valores variam entre 40 e 80%. Além disso, a temperatura do ambiente é outro fator importante, pois pode facilitar ou não a movimentação da água nos poros do concreto, ao mesmo tempo em que influencia a dissolução do CO_2 (quanto menor a temperatura, mais gás carbônico é dissolvido).

A carbonatação de produtos cimentícios é determinada, geralmente, de forma indireta por meio de aspersão de um indicador colorimétrico, como a fenolftaleína. A fenolftaleína é um indicador ácido-base bastante utilizado na medida da profundidade de carbonatação em concretos. Quando entra em contato com o concreto, a solução de fenolftaleína pode apresentar (ou não) certa coloração. Esse indicador comumente proporciona três zonas de viragem quando aspergido em materiais cimentícios: uma zona incolor que indica pH abaixo de 8; uma zona rosa de pH entre 8 e 10 e; uma roxa ou carmim de pH entre 10 e 12.

Dessa forma, observa-se que a fenolftaleína é uma indicação da redução do pH do concreto e não da carbonatação em si, visto que não indica uma ausência ou presença total do hidróxido de cálcio ou do carbonato de cálcio. Todavia, adota-se como padrão que áreas

com ausência de coloração indicam carbonatação e as com coloração em rosas ou carmim indicam áreas não carbonatadas. Para facilitar a distinção em concretos carbonatados, atribuímos que a ausência de coloração no substrato indica a redução de pH para valores inferiores a 9,5, o que não significa necessariamente a ausência de hidróxido de cálcio.

A profundidade de carbonatação ocorre através do processo de transferência de massa por difusão e pode ser representada através da segunda Lei de Fick, dada pela Equação 3.8:

$$Z = k\sqrt{t} \quad (3.8)$$

Onde,

Z = profundidade de penetração de CO_2 em mm;

k = coeficiente de carbonatação de cada concreto, levando em consideração todos os fatores de dosagem (consumo de cimento, relação a/c, resistência e cura) e as condições ambientes que o concreto foi submetido;

t = tempo em anos.

Os trabalhos realizados por DHIR *et al.* (1989), HOUST e WITTMANN (2002) e LO e LEE (2003) mostraram que a profundidade de carbonatação cresce com o aumento da relação água/cimento e que a idade de cura influencia a carbonatação.

O processo de carbonatação altera a estrutura de poros e a permeabilidade dos concretos (NGALA e PAGE, 1997; BASHEER *et al.*, 2001; BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 2014). De acordo com CEUKELAIRE e NIEUWENBURG (1993), na carbonatação é esperado um aumento de volume de sólidos em até 11% devido a diferença volumétrica na transformação do Ca(OH)_2 em CaCO_3 , o que preenche parcialmente os poros livres e reduz a porosidade. Esses autores também afirmam haver um aumento volumétrico na reação de carbonatação envolvendo o C-S-H. HYVERT *et al.* (2010), também comentam que a carbonatação pode reduzir a conectividade dos poros e que essas mudanças são ocasionadas pela formação da calcita na matriz. JOHANNESSON e UTGENANNT (2001) explicam que a redução da porosidade ocorre devido à baixa solubilidade do carbonato formado que contribui para colmatação de poros do sistema e que, inclusive, o volume formado pode causar expansões volumétricas e, conseqüentemente, microfissuras nas zonas carbonatadas.

O uso de adições minerais em concretos pode influenciar o processo de carbonatação. De acordo com NEVILLE (1997), a utilização de adições suplementares em matriz cimentícia pode trazer benefícios relacionados à durabilidade dos concretos. A pozolana em quantidade adequada colmata poros e produz C-S-H, densificando a microestrutura e deixando-a menos permeável à entrada de agentes agressivos, o que reduz a difusividade do CO₂.

Entretanto, de acordo com SISOMPHON e FRANKE (2007), concretos contendo pozolanas são menos resistentes à carbonatação. Os autores explicam que isso ocorre devido ao baixo teor de Portlandita presente ao substituir o cimento pela pozolana e, também, pelo seu consumo durante as reações pozolânicas.

Segundo MASSAZZA (1998), a profundidade de carbonatação parece ser maior em concretos contendo pozolanas do que em convencionais, quando realizados ensaios de resistência à compressão e profundidade de carbonatação. A carbonatação é maior ainda quando ocorre em idades pequenas de cura, o que pode ser devido às reações lentas da pozolana, quando a permeabilidade é significativamente maior do que nos concretos convencionais. Além disso, para FIDJESTOL e LEWS (1998) a carbonatação parece afetar de maneira negativa os concretos contendo pozolanas com resistência abaixo de 40MPa.

Alguns pesquisadores estudaram a carbonatação de materiais cimentícios contendo cinza volante e sílica ativa. HO e LEWIS (1987) mostraram que concretos contendo cinza volante apresentaram menor resistência à carbonatação.

NGALA e PAGE (1997) mostraram que para o teor de 30% de cinza volante houve aumento da carbonatação. Esses autores também verificaram que a carbonatação proporcionou redução da porosidade total da matriz, porém com uma redistribuição dos poros capilares. Houve um aumento dos poros capilares grandes (>30 nm) após a carbonatação, principalmente em matriz sem adição da cinza volante. A redução da porosidade total foi associada ao depósito de cristais de CaCO₃ formado durante a carbonatação, uma vez que seu volume excede o volume dos hidratos formados.

ATIS (2003) verificou que concretos de alto desempenho produzidos com 50% de substituição parcial ao cimento por cinza volante apresentaram baixo potencial para carbonatação, em comparação ao concreto de referência. Entretanto, a relação água-aglomerante dessa mistura de concreto foi reduzida pela metade em relação à mistura de

referência. Posteriormente, YONSI *et al.* (2013) também realizou estudos com teores elevados e verificou que teores de 50% e 70% de substituição do cimento por cinza volante aumentaram a profundidade de carbonatação. SISOMPHON e FRANKE (2007) também observaram crescimento da profundidade de carbonatação conforme o teor de substituição de cimento por cinza volante aumentava.

A substituição parcial de cimento por sílica ativa também promoveu aumento da carbonatação nos estudos de PAPADAKIS (2000) e KULAKOWSKI *et al.* (2009).

A carbonatação de argamassas contendo pozolanas alternativas de cinza do resíduo de madeira, com elevado índice de pozolanicidade, foi tema de estudo RAMOS *et al.* (2013). Os autores trabalharam com 10% e 20% de substituição, mas os resultados não diferiram dos encontrados pelos autores já citados anteriormente, que estudaram outros tipos de pozolana.

FRIAS e GONI (2013) realizaram estudo de carbonatação em argamassas com uma mistura ternária de cinza volante e resíduo de papel calcinado. Os autores verificaram que a carbonatação foi 2,2 vezes maior para a mistura ternária em comparação à argamassa de referência.

Atualmente, muitos concretos, principalmente de alto desempenho, estão sendo produzidos com adições minerais, como cinza volante, sílica ativa, metacaulim, cinza da casca de arroz e fíler calcário. Tais materiais vêm sendo utilizados devido a buscas de características específicas do concreto, como resistência, permeabilidade e durabilidade, além do fato de trazer vantagens econômicas e ecológicas (AITICIN, 2003).

As várias pesquisas realizadas mostraram que a utilização de materiais pozolânicos aumenta o processo de carbonatação. Todavia, HO e LEWIS (1987) destacam que concretos que apresentam maior profundidade de carbonatação não são necessariamente menos duráveis, uma vez que, a proteção do reforço depende da qualidade e da espessura da camada de proteção de concreto. Além disso, o conhecimento sobre a carbonatação de concretos contendo materiais pozolânicos é importante para prever o comportamento da estrutura.

Devido à baixa concentração de CO₂ no ambiente e elevado tempo de reação, diversos estudos sobre o fenômeno foram realizados através de ensaios acelerados de carbonatação. Estes estudos foram realizados com variação de concentração de CO₂,

temperatura e umidade (KLEMM e BERGER, 1972; HO e LEWIS, 1987; KOBAYASHI e UNO, 1989, 1990; CEUKELAIRE e NIEUWENBURG, 1993; NGALA e PAGE, 1997; JIANG *et al.*, 2000; PAPADAKIS, 2000; ATIS, 2003; GERVEN *et al.*, 2003; BERTOS *et al.*, 2004; CHANG e CHEN, 2006; LI *et al.*, 2007; KULAKOWSKI *et al.*, 2009; MULLAUER *et al.*, 2012; GRUYAERT *et al.*, 2013; YOUNSI *et al.*, 2013).

Alguns autores verificaram também correlações entre o processo de carbonatação de concretos em atmosfera enriquecida com CO₂ e em condições atmosféricas normais. Utilizando condições de carbonatação bem semelhantes, HO e LEWIS (1987) e DHIR *et al.* (1989) averiguaram que concretos submetidos a 4% de ar enriquecido com CO₂, 50% de umidade e temperatura entre 20 a 23 °C, durante 1 semana, é o equivalente à carbonatação de cerca de 12 a 15 meses de exposição em condições naturais.

Durante a pesquisa bibliográfica sobre carbonatação de produtos cimentícios para compor a revisão bibliográfica, não foram encontrados, nos artigos disponíveis, estudos de carbonatação relacionados à utilização de cinza do bagaço (CBCA) como substituição parcial do cimento do cimento em concretos. Os únicos estudos relacionados com carbonatação são associados à substituição parcial de agregado miúdo, como o trabalho de LIMA *et al.* (2011). Esses autores verificaram que concretos produzidos com substituição parcial de 30% e 50% de areia por CBCA apresentaram melhorias de resistência à compressão, menor valor de absorção e vazios, reduções na profundidade de carbonatação e no desgaste superficial. Dessa forma, a presente pesquisa representa um pequeno passo para contribuir para redução da lacuna sobre carbonatação de concretos contendo CBCA.

É notória a influência de materiais pozolânicos no processo de carbonatação e a utilização e avaliação de quaisquer materiais sob esse ponto de vista torna-se necessário. Assim, neste trabalho, foram realizadas análises do comportamento de concretos de resistência convencional (CC) e de alto desempenho (CAD) com a utilização de CBCA. Como o processo de carbonatação é lento, o presente estudo foi feito através de ensaios de carbonatação acelerada.

3.2 Ataque Ácido em Concretos

O concreto está sujeito a sofrer agressividade ambiental de diversas maneiras, mesmo sendo um material relativamente resistente a ataques químicos. Entretanto, como o concreto é um material de elevada alcalinidade, o ataque por ácidos pode ser um dos mais agressivos, dependendo do tipo de ácido e das propriedades apresentadas pelo concreto em questão. Existem vários tipos de ácidos (fortes ou fracos) prejudiciais ao concreto que podem ser encontrados constantemente em diversos setores, tais como o ácido acético (oriundo do processo de fermentação), os ácidos fosfórico e nítrico (da produção de fertilizantes), entre outros.

Muitas vezes o concreto é exposto a ambientes muito agressivos, como é o caso dos utilizados em condutos e galerias de águas residuárias, expostos às chuvas ácidas, próximos a rios com pH baixo, em indústrias químicas ou mesmo em ambientes sujeitos à exposição de dióxido de enxofre que são gerados em polos industriais.

Em geral, os ácidos dissolvem o hidróxido de cálcio (CH) presente e as fases hidratadas dos silicatos e aluminatos são decompostas com a remoção do íon Ca^{+2} (TAYLOR, 1997). Tanto NEVILE (1997) e ESCADEILLAS e HORNAIN (2014) chamam atenção para o fato de que, além da dissolução do cálcio, pode haver cristalização de alguns produtos insolúveis que podem causar expansão no concreto.

A degradação de concretos por ataques ácidos é bastante comum por ação de chuvas ácidas. De acordo com ESCADEILLAS e HORNAIN (2014), as chuvas ácidas geralmente resultam na formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido nítrico (HNO_3), decorrentes da poluição pelo dióxido de enxofre ou do óxido de nitrogênio presente na atmosfera. Esses óxidos gasosos reagem com o ar atmosférico e, conseqüentemente, com as gotículas de água nas nuvens para formar os ácidos sulfúrico e nítrico. O pH da chuva ácida pode variar de acordo com localidade e suas características climáticas, mas pode chegar a apresentar pH igual ou menor a 4, o que torna a chuva um mecanismo muito agressivo às estruturas de concreto e provoca sua degradação.

Outro ataque ácido que é muito comum em concretos ocorre em redes de esgoto de águas servidas. Nesses ambientes, compostos dos mais variados tipos apresentam grande quantidade de sulfatos (SO_4^{-2}) que darão origem aos sulfetos de hidrogênio H_2S , por meio

de ação bacteriana. No esgoto a quantidade de oxigênio é muito baixa, e nele são encontrados vários tipos de bactérias que precisam de oxigênio para decompor a matéria orgânica. De acordo com LUDWIG e ALMEIDA (1979), certos tipos de bactérias obtêm o oxigênio do íon sulfato presente (SO_4^{-2}), o que leva o íon sulfeto S^{-2} a reagir com a água e para formar o íon HS^{-1} e o gás sulfídrico H_2S .

Devido à turbulência do sistema e do pH baixo, o H_2S gasoso escapa para a atmosfera do esgoto e se deposita nas paredes da galeria ou tubulação do esgoto, servindo de substrato para bactérias oxidantes. Segundo MONTEY *et al.* (2000) e ESCADEILLAS e HORNAIN (2014), sulfo-bactérias do tipo “*thiobacillus thiooxidans*” ou “*thiobacillus concretivorus*” utilizam o H_2S em seu metabolismo e o libera em forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico gerado modifica o pH do ambiente e causa severas degradações no concreto. Na Figura 3.4 pode ser observado o esquema de corrosão de em redes de esgoto por ação do ácido sulfúrico.

De acordo com HEWAYDE *et al.* (2007), dependendo da densidade populacional de bactérias “*thiobacillus thiooxidans*” que se desenvolvem na superfície do concreto em esgotos, o pH pode ser tão baixo quanto 0,5

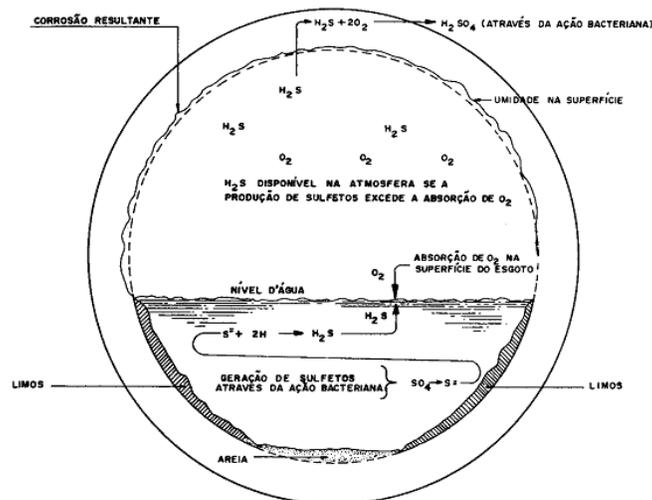


Figura 3.4 – Corrosão do concreto em coletores de esgoto devido à produção de H_2SO_4 (LUDWIG e ALMEIDA, 1979)

A resistência ao ataque ácido depende muito da composição do concreto, do tipo e do pH do ácido usado. Segundo NEVILLE (1997), o ácido sulfúrico é um ácido bastante agressivo ao concreto, pois ataca os aluminatos, o hidróxido e o C-S-H da pasta. À medida que ocorre a redução do pH, os produtos de hidratação do concreto sofrem degradação. De acordo com ATTIOGBE e RIZKALLA (1989), nos ambientes de esgoto em processo de degradação é comum encontrar pH do esgoto em torno de 1.

O primeiro produto a sofrer com o pH é o hidróxido de cálcio ou portlandita (CH), quando o pH é menor que 12,5, seguido da etringita com pH de 10,7 e, consecutivamente, o C-S-H em pH de aproximadamente 9 a 10,5, acompanhado dos aluminatos e ferroaluminatos de cálcio hidratados até formar uma camada de sílica gel com pH em torno de 2. Valores de pH entre 4 e 6,5 apresentam pequena quantidade de cálcio que permanece com fases residuais de ferro e alumínio (BADDOE e DORNER, 2005; BERTRON *et al.*, 2005).

Os sais de cálcios formados por ácidos podem se apresentar estáveis quando sua solubilidade é baixa. Esses sais estáveis podem precipitar na camada superficial corroída, o que pode contribuir para a proteção do concreto, reduzindo o ingresso da solução ácida.

De acordo com PAVLÍK (1994) e BERTON *et al.* (2005), o ataque ácido forma duas ou três zonas de corrosão (ver Figura 3.5). A primeira zona trata de uma camada fina de pasta de cimento não corroída, limitada entre a pasta sã e a pasta degradada da zona 2, com pH entre 12 e 5. Essa primeira zona caracteriza-se pela redução da quantidade de cálcio presente, sem muita modificação quanto aos óxidos de silício, ferro e alumínio. A segunda zona, chamada de zona marrom, é composta predominantemente de óxidos de silício, ferro e alumínio. A terceira zona é composta principalmente de sílica hidratada, após a dissolução dos óxidos de ferro (pH < 3) e alumínio (pH < 1,5). A camada corroída, em geral, apresenta-se leve, porosa e visivelmente fissurada.

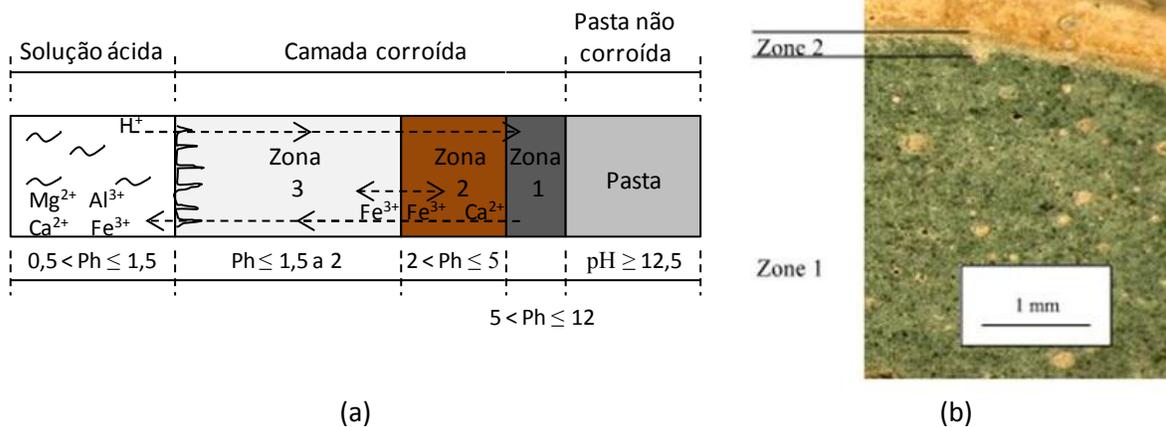
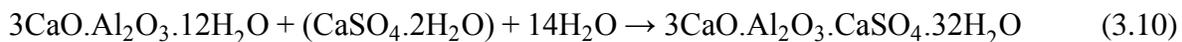


Figura 3.5 –: Zonas de corrosão em materiais cimentícios: (a) Esquema da seção atacada por ácido (Adaptado de PAVLÍK, 1994) e; (b) zonas observadas em pastas de cimento atacadas em ácido por 4 semanas, com pH 6 (BERTRON *et al.*, 2005).

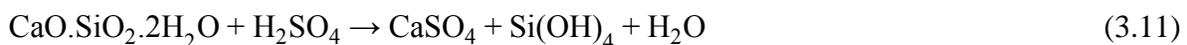
Ao longo dos anos alguns autores vêm estudando o ataque ácido aos produtos cimentícios. Uma série de reações pode ocorrer com utilização do ácido sulfúrico. O hidróxido de cálcio reage para formar sulfato de cálcio hidratado (gesso hidratado) que, posteriormente, pode reagir com os aluminatos para formar etringita, como pode ser observado nas Equações 3.9 e 3.10. A degradação do C-S-H forma um gel de sílica e o cálcio proveniente dessa degradação se torna uma nova fonte para reações com os aluminatos para gerar etringita (trissulfoaluminato), como demonstrado na Equação 3.11 (ATTIOGBE e RISKALLA, 1989; MONTENY *et al.*, 2000; ZIVICA e BAJZA, 2001).



(hidróxido de cálcio) + (ácido sulfúrico) → (sulfato de cálcio hidratado ou gesso hidratado)



(aluminato de cálcio hidratado) + (sulfato de cálcio hidratado) + (água) → (etringita)



(silicato de cálcio hidratado) + (ácido sulfúrico) → (sulfato de cálcio) + (gel de sílica) + (água)

A formação de produtos expansivos, como o gesso e a etringita, pode contribuir para intensificar o processo de degradação do concreto em meio ácido, pois passa a estar associado com o processo de deterioração por mecanismo expansivo. Entretanto, GUTBERLET *et al.* (2015) mostraram que dependendo do tipo de ácido utilizado e do pH ao qual o material cimentício foi exposto, ocorreu uma redução expressiva de monossulfatos e de etringita. Dessa maneira, o mecanismo expansivo ficaria associado apenas à formação do gesso nos poros que, segundo BASSUONI e NEHDI (2007), apresenta fator de volume de 2,2 comparado ao volume de reagentes.

De acordo com BASSUONI e NEHDI (2007), a etringita é ausente na superfície de contato dos concretos a solução ácida devido ao baixo pH, mas encontram-se presentes em regiões mais profundas de pH em torno de 11, causando microfissuras.

Trabalhos realizados por FATTUHI e HUGHES (1998), HEWAYDE *et al.* (2007) e ALANI e FERAMARZI (2014) mostraram que o processo de degradação dos concretos ocorre com o aumento do consumo de cimento e com a redução da relação água/cimento (a/c), mediante ataque por ácido sulfúrico.

Uma vez que a redução da quantidade de cimento no concreto minimiza os efeitos de deterioração por meio ácido, a utilização de materiais pozolânicos, como sílica ativa e cinza volante, pode contribuir ainda mais para a mitigação do ataque (TAMIMI, 1997; CHANG *et al.*, 2005; BUSSUONI e NEHDI, 2007; GIRARDI e Di MAGGIO, 2010; GRUYAERT *et al.*, 2014).

A utilização de adições minerais em concretos pode minimizar o ataque em meio ácido, pois de acordo com BASSUONI e NEHDI (2007), o C-S-H produzido por reações pozolânicas tem estrutura e relação cálcio/sílica (C/S) diferente dos produzidos pela hidratação do cimento Portland. Segundo os autores, os materiais pozolânicos possuem maior capacidade de ligação com os álcalis e o alumínio. Além disso, o C-S-H formado por reação pozolânica apresenta uma relação C/S menor que a produzida pelo cimento. A descalcificação é preferencial em C-S-H com elevada relação C/S que apresenta estruturas mais vulneráveis ao ataque ácido. Já a descalcificação de estruturas de baixa relação C/S ocorre a uma taxa menor, produzindo ao final um gel denso sílico-aluminoso.

TORII e KAWAMURA (1994) verificaram que argamassas produzidas com sílica ativa e cinza volante, imersas em solução de 2% de ácido sulfúrico, apresentaram ganhos de

massa e aumentos de expansões lineares, dependendo do teor de substituição do cimento pela pozolana. Em geral, quanto maior foi o teor de pozolana utilizado maior o ganho de massa e menor a expansão da matriz, entretanto, também foi observado aumento de expansão aumentos de resistência e aumento das expansões.

CHANG *et al.* (2005) observaram reduções nas perdas de massa com o uso de adições minerais (escória e cinza volante) em concretos. Em determinados casos, foi observado ganhos de massa para os concretos e, também aumento de capacidade de carga dos corpos de prova submetidos ao taque por ácido sulfúrico. Segundo o autor, o ganho de massa e aumento da capacidade de carga ocorreu devido à absorção de água, a formação de gesso e a continua hidratação do cimento.

A resistência ao ataque ácido é geralmente mensurada pelo percentual de perda de massa que o concreto apresenta. De acordo com HEWAYDE *et al.* (2007), os mecanismos que contribuem para aumento de resistência à compressão e/ou baixa porosidade não são necessariamente os mesmo que melhoram a resistência ao ataque ácido (perda de massa). Ouse já, podem ocorrer melhorias de resistência à compressão com aumento da perda de massa do concreto. Isso vai depender da relação água/cimento, tipo e teor de pozolana utilizada e do tipo e concentração do ácido. FAN *et al.* (2010) mostrou que concretos imersos em soluções ácidas com pH de 1,5 podem apresentar maior perda de massa e maior resistência do que concretos com expostos ao pH de 3,5.

Na literatura disponível foi encontrado apenas um único trabalho de taque ácido em pastas contendo cinza do bagaço de cana-de-açúcar. SINGH *et al.* (2000) realizaram ataque por ácido sulfúrico em pastas contendo 10% de CBCA em substituição parcial ao cimento. Segundo os autores, a utilização de 10% de CBCA reduziu a deterioração dos da matriz devido à reação pozolânica e, possivelmente, pela redução da permeabilidade.

Na presente etapa do trabalho verificamos o comportamento dos concretos contendo cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar como material pozolânico submetidos à solução de ácido sulfúrico, simulando o pH que é comumente produzido pelo metabolismo de microorganismos como fungos e bactéria em esgoto. Além da análise da variação de massa, serão realizados ensaios de resistência à compressão, índices físicos e absorção capilar para tentar explicar melhor o comportamento dos concretos atacados.

3.3 Ataque por Sulfato em Concretos

Quando concretos são expostos a uma fonte de sulfatos e umidade, várias reações ocorrem entre os íons sulfatos e o concreto endurecido. Devido a essas reações, comumente empregamos o termo ataque por sulfatos, que é um processo físico-químico, com consequências físico-mecânicas que levam a uma perda da durabilidade. Estão englobados nessas consequências, por exemplo, as mudanças de porosidade, permeabilidade, estabilidade volumétrica, resistência, dureza e módulo de elasticidade (SKALNY *et al.*, 2002).

O ataque por sulfatos depende das propriedades que cada concreto apresenta. Esse ataque depende de sua compactidade, quantidade de cimento utilizada, da relação água/cimento e, da concentração de sulfatos presentes. As fontes de sulfatos para que ocorram as reações podem ser de origem interna e/ou externa. As fontes internas de sulfatos podem ser referentes aos aditivos controladores de pega do cimento como a gipsita, sulfatos do próprio clínquer, da água e de agregados contaminados, bem como de adições minerais suplementares. As fontes externas de sulfatos são sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio que podem estar presentes em resíduos industriais líquidos e sólidos, nas águas subterrâneas e de infiltração, águas marinhas, fertilizantes, solos, poluição atmosférica por SO_3 e SO_2 e por fermentação anaeróbia por águas de saneamento (SKALNY *et al.*, 2002; ESCADEILLAS e HORNAIN, 2014).

De qualquer modo, no ataque por sulfatos existem dois mecanismos de degradação, a formação de gesso e a formação de etringita. As formações desses mecanismos de degradação podem levar à expansão e à fissuração, bem como, à perda de resistência e de massa devido à falta de coesão dos produtos de hidratação na pasta de cimento e sua consequente falta de aderência com os agregados (NEVILE, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

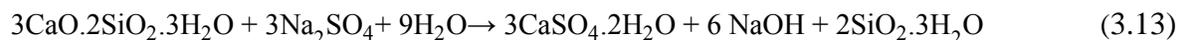
Segundo ESCADEILLAS e HORNAIN (2014), o gesso (sulfato de cálcio hidratado) formado a partir do Ca(OH)_2 e do C-S-H pode ser lixiviado, levando a um aumento de porosidade na matriz. Essa porosidade está relacionada a uma maior permeabilidade e difusividade, tornando a matriz mais suscetível à migração de íons

agressivos. Os mecanismos de degradação do concreto por sulfato de sódio estão representados nas Equações 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16.

Na Equação 3.12 está representado o esquema de reação entre o hidróxido de cálcio presente na matriz e o sulfato de sódio para formação de sulfato de cálcio hidratado (gesso hidratado) e hidróxido de sódio. A formação do sulfato de cálcio pode causar expansões volumétricas no concreto, além disso, a formação do hidróxido de sódio leva à manutenção da alcalinidade do sistema. Dependendo da concentração de sulfatos, do pH do sistema, e da disponibilidade dos os íons de cálcio, o C-S-H também podem participar das reações gerando os mesmos subprodutos anteriormente citados e um gel de sílica hidratada, conforme as reações da Equação 3.13.



(hidróxido de cálcio) + (sulfato de sódio) + (água) → (sulfato de cálcio hidratado) + (hidróxido de sódio)

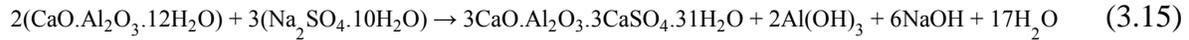


(silicato de cálcio hidratado) + (sulfato de sódio) + (água) → (sulfato de cálcio hidratado) + (hidróxido de sódio) + (gel de sílica hidratada)

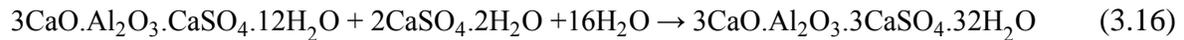
O ataque do sulfato de sódio também ocorre com os aluminatos presentes para formação da etringita expansiva. A formação da etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado) ocorre a partir das reações entre o C_3A e o sulfato de cálcio, de acordo com as reações da Equação 3.14. Segundo MINDESS *et al.* (2003), há uma clara correlação entre a quantidade de C_3A do cimento e a sua suscetibilidade ao ataque por sulfatos. Quanto maior o teor de C_3A no sistema, maior será a corrosão dos aluminatos para formação da etringita. O ataque por sulfato de sódio pode proporcionar a degradação dos aluminatos de cálcio hidratados, tendo como subprodutos a formação de etringita, hidróxido de sódio e o hidróxido de alumínio, como representado pela Equação 3.15. Além disso, os sulfatos de cálcio hidratados produzidos a partir das reações 3.12 e 3.13 reagem com os monossulfoaluminatos produzidos, gerando novamente a produção de etringita (Equação 3.16).



(aluminato de cálcio) + (sulfato de cálcio hidratado) + (água) → (etringita)



(aluminato de cálcio hidratado) + (sulfato de sódio) → (etringita) + (hidróxido de alumínio) + (hidróxido de sódio) + (água)



(monossulfoaluminato) + (sulfato de cálcio) + (água) → (etringita)

É notória a ocorrência de expansão no concreto devido a formação de etringita no ataque por sulfatos. De acordo com SKALNY *et al.* (2002), houve extensiva discussão sobre expansão devido a formação do gesso no concreto, porém TIAN e COHEN (2000) realizaram ataque por sulfatos em um sistema de silicato tricálcico e mostraram que a formação de gesso causa expansões significativas. Segundo BASSUONI e NEHDI (2007), o sulfato de cálcio pode atingir um aumento volumétrico em torno de 2,2x comparado ao volume de seus reagentes.

A etringita e o gesso (sulfato de cálcio hidratado) formado durante o ataque são depositados nos poros do concreto. Quando esses produtos atingem o limite de espaço disponível nos poros, ocorre uma pressão interna nas paredes desses poros que pode causar a expansão e fissuração da matriz.

De acordo com TAYLOR (1997), o ataque por sulfatos pode levar a perda de resistência, expansão, lascamento das camadas superficiais e até desintegração. Porém, esse quadro pode ser reduzido através da utilização de concretos densos e baixa permeabilidade. O autor observa que, em pesquisas realizadas com ataque por solução de Na_2SO_4 , a primeira mudança ocorre com a substituição dos monossulfatos pela etringita. Para a formação de etringita é necessário uma fonte de Ca^{+2} , SO_4^{-2} e H_2O . Quando o íon Ca^{+2} proveniente do hidróxido é consumido ou de difícil disponibilidade, o C-S-H é parcialmente descalcificado para proporcionar a formação da etringita, o que faz com a relação C/S do C-S-H diminua e perca um pouco de sua propriedade ligante. Após isso, o estágio posterior é constituído pela formação de gesso. Por isso, próximo da superfície de

contato com a solução, ocorre redução da relação C/S do C-S-H, além de esgotamento do hidróxido de cálcio e formação do gesso. O gesso formado pode ser observado na forma de monocristais misturados ao C-S-H e parte como veios internos paralelos à superfície do corpo de prova. A formação de fissuras está associada aos veios de gesso, principalmente na borda do corpo de prova.

Alguns autores como NEVILLE (1997) e REGOURD (1998) consideram que o C-S-H é atacado apenas pela solução de $MgSO_4$, entretanto, para TAYLOR (1997) não há evidências de que a solução de Na_2SO_4 não atacam o C-S-H. Além disso, o pH inferior a 10,5 é muito baixo para manter a estabilidade do C-S-H. A descalcificação parcial do C-S-H pela solução de Na_2SO_4 também é relatada por SKALNY *et al.* (2003).

Diversos estudos mostraram que as mudanças na estrutura interna dos concretos atacados por sulfatos causam reduções de resistência e de rigidez. Entretanto, OUYANG *et al.* (1988) mostraram que a resistência à compressão da matriz pode aumentar, mesmo sofrendo uma expansão. De acordo com esses autores o aumento de resistência pode ser atribuído à contínua hidratação do cimento e ao preenchimento de poros devido à formação do gesso e etringita. Além disso, os aumentos na resistência ocorrem até certo ponto e, durante alguns meses de exposição, quando então começam a reduzir devido ao aparecimento de microfissuras causadas pela continuidade das expansões. BROWN (1981) também mostrou que, dependendo do pH da solução de sulfato, a matriz pode apresentar aumento inicial da resistência durante certo tempo, principalmente quando expostos em soluções sem controle do pH.

Pesquisas vêm sendo realizadas para mitigar o efeito dos sulfatos em concretos, como reduzir a quantidade de C_3A presente no cimento. Além disso, a redução do ataque por sulfatos pode ser realizada pela com o uso de adições minerais, em especial as pozolanas. A substituição parcial do cimento por materiais pozolânicos causam um efeito de diluição, reduzindo a quantidade de cimento e, conseqüentemente o teor de C_3A e de na mistura e do $Ca(OH)_2$ na hidratação. Além do efeito de diluição desses produtos, a pozolana também consome parte do hidróxido restante para formar C-S-H de baixa relação C/S e mais resistente aos ataques. As reações pozolânicas melhoram a microestrutura do concreto colmatando poros e aumentando sua compacidade, o que reduz a penetração de

agentes agressivos e aumenta sua durabilidade (NEVILLE, 1997; ESCADEILLAS e HORNAIN, 2014).

O trabalho realizado por TIAN e COHEN (2000) mostrou que o uso de sílica ativa reduziu a expansões no ataque por Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

CHINDAPRASIRT *et al.* (2004) verificaram reduções de expansões de argamassas contendo cinza volante em solução de sulfato de sódio. ROZIERE e HACHEM (2009) verificaram que a utilização de cinza volante melhorou o comportamento de concretos submetidos ao ataque por sulfato de sódio. Outro trabalho analisando ataque por sulfato de sódio, realizado por KUNTHER *et al.* (2015), também mostrou reduções de expansão em argamassas contendo sílica ativa e escória de alto forno.

Um estudo de ataque por sulfatos de sódio em argamassas contendo cinza da casca do arroz foi realizado por CHINDAPRASIRT *et al.* (2007). Os resultados mostram reduções de expansões com a utilização do resíduo. CHATVEERA e LERTWATTANARUK (2009) também obtiveram reduções de expansões em argamassas com a utilização de cinza da casca do arroz com até 50% de substituição do cimento pelo resíduo.

NEHDI *et al.* (2014) verificou que concretos contendo substituições parciais de cimento por cinza volante, sílica ativa e metacaulim apresentaram maior perda de massa que o concreto de referência, em solução de sulfato de sódio.

CORDEIRO (2006) realizou medições de variação de massa e linear em solução de sulfato de magnésio por 196 dias. O autor mostrou que a substituição de cimento por 15% de CBCA, em concretos de resistência convencional e de alto desempenho, proporcionou reduções nas perdas de massa em comparação com seus concretos de referência. Porém, os resultados de expansão linear para esses concretos foram maiores com a utilização de CBCA.

CHUSILP *et al.* (2009) também analisaram ataque por sulfato de magnésio em argamassas, com substituição parcial de cimento por até 40% de cinza do bagaço de cana. Os autores verificaram reduções das expansões utilizando teores de substituição de cimento por até 30% de CBCA de baixa perda ao fogo, durante 365 dias de medições.

SOMA *et al.* (2012) realizaram um estudo de ataque por sulfato de sódio e magnésio em concretos contendo 20%, 35% e 50% de substituição de cimento por CBCA.

Os autores verificaram reduções das expansões dos concretos contendo CBCA. As expansões reduziram com o aumento do teor de cinza do bagaço.

Outro estudo de ataque de sulfatos contendo cinza do bagaço como material pozolânico foi realizado por RERKPIBOON *et al.* (2015). Os autores produziram concretos com substituição de até 50% do teor de cimento e analisaram a expansão por sulfatos de sódio durante 270 dias. Seus resultados mostraram que a CBCA promoveu reduções na expansão dos concretos produzidos.

As pesquisas mostram que os sulfatos causam modificações nas propriedades mecânicas do concreto. Em geral a extensão do ataque é mensurada através das expansões e perdas de massa que o concreto apresenta.

Poucas pesquisas foram realizadas sobre ataque por sulfatos utilizando cinza do bagaço como material pozolânico. Nessas pesquisas os autores apenas observaram as expansões como medidas do ataque.

Neste trabalho pretende-se analisar o comportamento dos concretos, não apenas por expansão e perda de massa, mas também pela mudança na resistência à compressão em diversas idades e pelas mudanças físicas (índices físicos e ascensão capilar) proporcionadas exposição ao sulfato de sódio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

4.1 Programa Experimental

Nesse estudo a matéria prima estudada foi uma cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) coletada em uma usina da região nordeste no Brasil. O programa experimental foi estruturado de forma a analisar o comportamento de concretos de duas classes de resistência distintas produzidos com a CBCA, conforme a Figura 4.1. A CBCA foi coletada e cominuída em moinho vibratório. A reatividade da CBCA foi avaliada e confirmada por meio de técnicas distintas. A cinza, o cimento e os agregados foram caracterizados para dosagem dos concretos de resistência convencional (25 MPa) e de alto desempenho (60 MPa). Para cada classe de concreto, o cimento foi substituído parcialmente por 0%, 10% e 15% de CBCA (em massa). Esses concretos foram caracterizados através de ensaios de resistência à compressão axial, resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade, índice de vazios, massa específica, absorção total e absorção capilar.

A durabilidade dos concretos produzidos foi avaliada por meio de ataque por carbonatação acelerada, ataque por ácido sulfúrico e por sulfato de sódio. Para cada ambiente agressivo, os concretos expostos foram caracterizados por meio de ensaios de resistência à compressão axial, resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade, índice de vazios, massa específica, absorção total e absorção capilar. Também foram realizadas algumas análises microestruturais em algumas amostras para nalisar os produtos formados a exposição em ambientes agressivos.

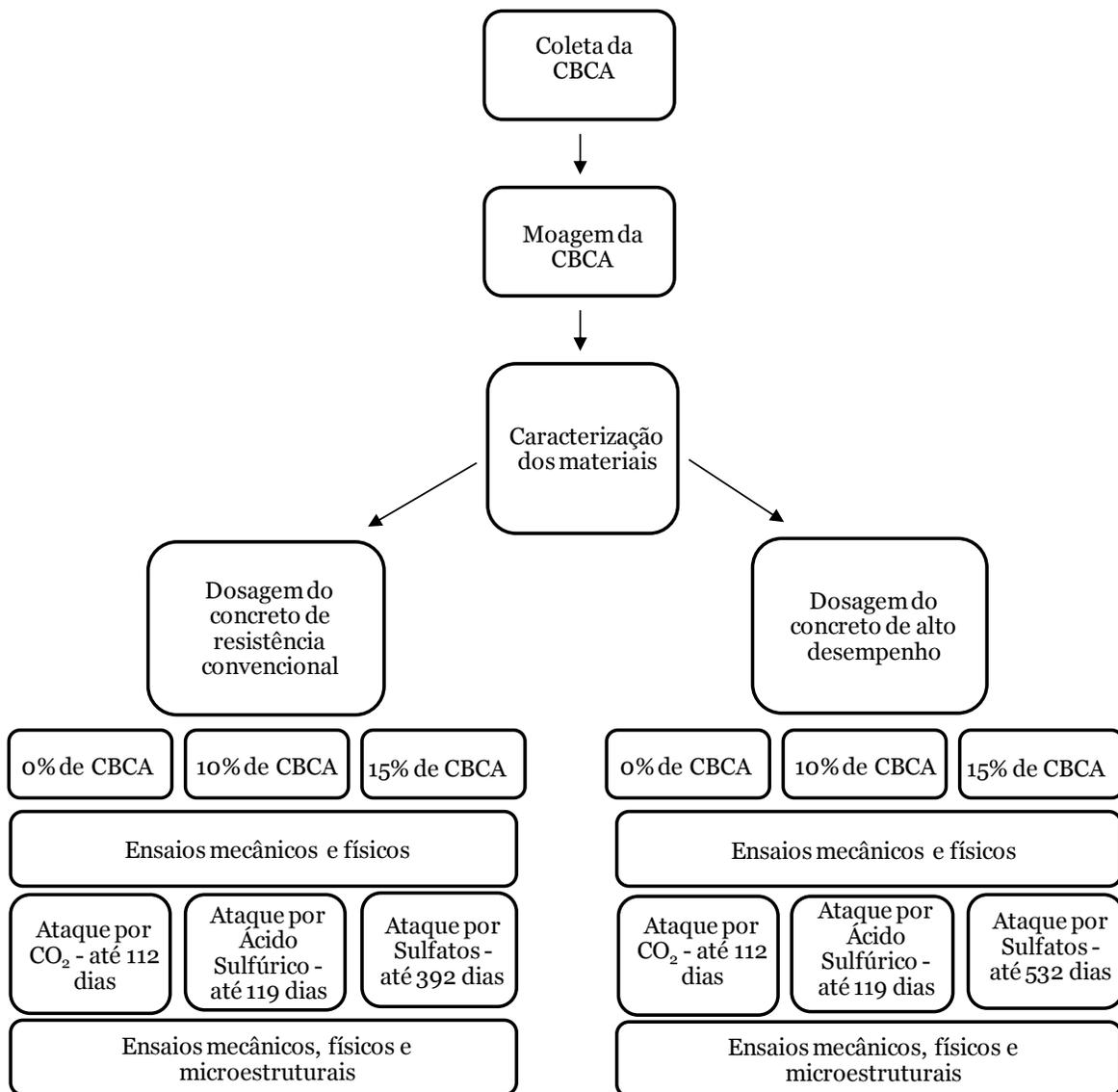


Figura 4.1 – Fluxograma do panorama geral da tese para análise de durabilidade dos concretos com CBCA.

4.2 Caracterização dos Materiais e Dosagem dos Concretos

4.2.1 Coleta e caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA)

4.2.1.1 Coleta e preparação

A CBCA utilizada nesta pesquisa foi provenientes da Agroindústrias do Vale do São Francisco S.A. – AGROVALE, empresa produtora de açúcar, etanol e bioenergia, situada em Juazeiro, Estado da Bahia, na região nordeste do Brasil (Figura 4.2).

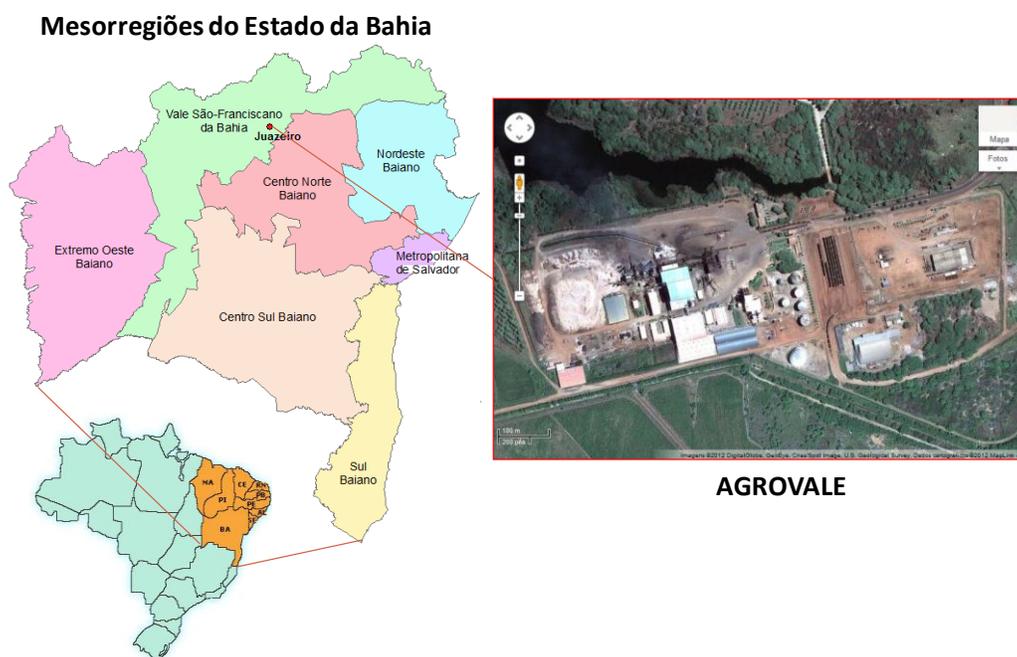


Figura 4.2 – Localização da AGROVALE no Estado da Bahia.

A AGROVALE processou 1.415.000 t de cana na safra de maio a novembro de 2011, moendo aproximadamente 7,4 t de cana diariamente. Ao final da safra, a empresa produziu cerca de 482.000 t de bagaço, dos quais 20% foram comercializados. Na Figura 4.3a pode ser observada a grande quantidade de bagaço nas dependências da empresa. Uma

parte do bagaço é destinada para forrar e reter a umidade do solo na região, outra parte é misturada à vinhaça, cinzas da caldeira e torta de filtro para produção de adubo e uma terceira parte é hidrolisada com vapor entre 300 e 380 °C para quebrar a lignina presente e posterior venda como ração animal.

Os 80% do bagaço *in natura*, com aproximadamente 49% de umidade, são destinados à queima para produção de energia. A indústria possui uma potência instalada de 16MW/h da qual, 7MW/h são consumidos na própria usina e 6 MW/h excedentes são comercializados. A queima do bagaço é realizada em 4 caldeiras (Figura 4.3b) com seu leito composto por uma grelha basculante e um compartimento inferior dotado de sistema d'água. Após a queima do bagaço, durante o tempo de 4 h em cada caldeira a uma temperatura entre 600 e 900 °C (Figura 4.4a-b), as grelhas são abertas e as cinzas são depositadas no compartimento inferior para resfriamento pelo sistema de água (Figura 4.4c). Em seguida, as cinzas e a água utilizada no resfriamento são canalizadas e destinadas a um dos vários açudes existentes, juntamente com a vinhaça (Figura 4.4d-e).



(a)



(b)

Figura 4.3 – (a) Bagaço disposto na AGROVALE e (b) vista das chaminés e caldeiras.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.4 – Sistema de queima e limpeza utilizado na AGROVALE: (a) vista da caldeira; (b) vista do forno; (c) compartimento inferior do forno; (d) transporte da cinza após lavagem do forno; (e) açude de destinação das cinzas e vinhaça e (f) coleta das cinzas do bagaço.

Para este trabalho, a cinza residual do bagaço foi coletada no final de safra (Figura 4.4f), pois com a redução do processamento de cana, apenas duas caldeiras eram necessárias para gerar energia para venda no período pós-safra. Dessa forma, a cinza foi

coletada de um dos compartimentos inferiores de uma caldeira antes de sofrer o processo de o resfriamento pelo sistema de água para ser destinado ao açude.

Após a coleta na AGROVALE, a cinza residual foi previamente seca ao ar e utilizou-se a peneira de abertura de 4,75 mm para retirar palha e outros materiais contaminantes. Em seguida, o lote de cinza passante na peneira foi homogeneizado utilizando-se o processo de quarteamo por pilha triangular e, em seguida, separando-se em recipientes e levado à estufa a 105 °C por 24 h para realizar o processo de cominuição via seca.

4.2.1.2 Moagem, homogeneização e caracterização da cinza

A moagem da CBCA foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT. O moinho utilizado foi do tipo vibratório Aulmann & Beckschulte Maschininfabrik, composto por dois cilindros de aço com diâmetro de 19,5 cm e comprimento de 121 cm, com capacidade de 36 litros cada (Figura 4.5a). O volume adotado de corpos moedores do tipo *cylpebs* de alumina (cilindros com diâmetro e altura de 13 mm) foi de 60% e, 50% dos vazios entre os corpos moedores foram preenchido com a cinza. Dessa maneira, para cada batelada em circuito aberto foram utilizados 22 litros de corpos moedores (Figura 4.5b) e 11 litros de amostra de CBCA.

Ressalta-se que o moinho vibratório foi escolhido para produção de partículas ultrafinas pela elevada taxa de quebra e eficiência na moagem de cinzas do bagaço, de acordo com os resultados obtidos por CORDEIRO (2006). A maioria das pesquisas mostrou que produtos cimentícios contendo de CBCA ultrafina, com tamanho médio abaixo de 10 µm, apresentaram melhorias na pozolanicidade e, conseqüentemente, nas propriedades de concretos, argamassas e pastas (CORDEIRO *et al.*, 2004; CORDEIRO, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2008; GANESAN *et al.*, 2007a; CHUSILP *et al.*, 2009a e b; CORDEIRO *et al.*, 2009c; BARROSO, 2011; SOMA *et al.*, 2012; RERKPIBOON *et al.*, 2015). Assim, foi realizada moagem nos tempos de 8, 15, 30, 60, 120 e 240 min, para determinação do tempo ótimo de moagem a fim de se obter partículas ultrafinas de tamanho médio abaixo de 10 µm. A cada tempo estipulado, pequenas amostras foram retiradas e levadas para análise por granulometria a laser.



Figura 4.5 – Equipamento de moagem: (a) moinho vibratório do CETEM e (b) corpos moedores.

As distribuições granulométricas foram obtidas por meio do analisador de partículas a laser Malvern Mastersizer, com unidade de leitura a úmido Hydro 2000MU, no Laboratório de Estruturas (LabEST) da COPPE/UFRJ (Figura 4.6). A quantidade de material adicionado ao sistema foi determinada por meio de obscuração (uma medida de turbidez), com faixa situada entre 10 a 20%. Para as condições de ensaio da amostra foi utilizado o modelo de Fraunhofer, devido à falta do índice de refração do material. Além disso, a velocidade da bomba foi fixada em 2000 rpm e ultrassom no nível 5,5 durante os 20 s iniciais para desagregação e 60 s após a leitura final para verificar se o material apresentava dispersão adequada. O programa foi alimentado com os dados de massa específica de cada material para obtenção da superfície específica média teórica para partículas de cinza com forma irregular.

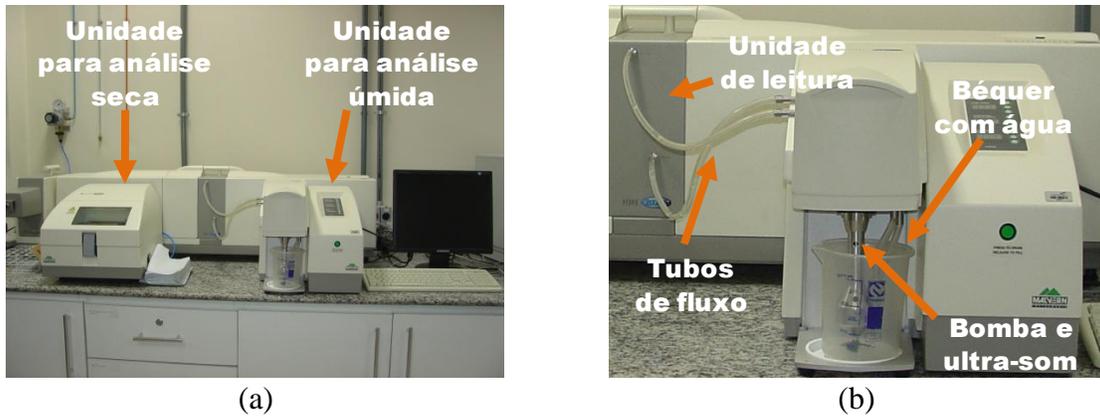


Figura 4.6 – Aparelho de granulometria a laser: (a) vista do conjunto e (b) detalhe da unidade de leitura via úmida.

Os tempos de dispersão e aquisição de dados granulométricos da cinza cominuída foram de 15 min (com intervalos a cada 5 min). Depois de realizadas as análises, as curvas de distribuição granulométrica foram plotadas e os dados de diâmetro médio (D_{50}), diâmetro de 90% e 10% (D_{90} e D_{10}) e a superfície específica do material foram determinados.

Após isso, o lote de cinza moída (CBCA) foi novamente homogeneizado utilizando o quarteamento por pilha triangular alongada e acondicionado em sacos plásticos com cerca de 10 kg cada (Figura 4.7). A parcela central da pilha foi selecionada para realização dos ensaios de caracterização.



Figura 4.7 – Homogeneização e quarteamento da CBCA: (a) pilha triangular e (b) acondicionamento do material.

A variação do tamanho de partículas pode ser observada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitindo visualização da morfologia das partículas. O equipamento utilizado no estudo foi o MEV da marca Jeol, modelo JSM – 6460LV (Figura 4.8a), do Laboratório de Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LABMIC), do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE/UFRJ).

Amostras foram preparadas previamente com o auxílio de filme metálico, fixadas a um porta-amostra cilíndrico e levadas para recobrimento com ouro para aumentar a condutividade e obter uma melhor visualização em alto vácuo (Figura 4.8b-d).

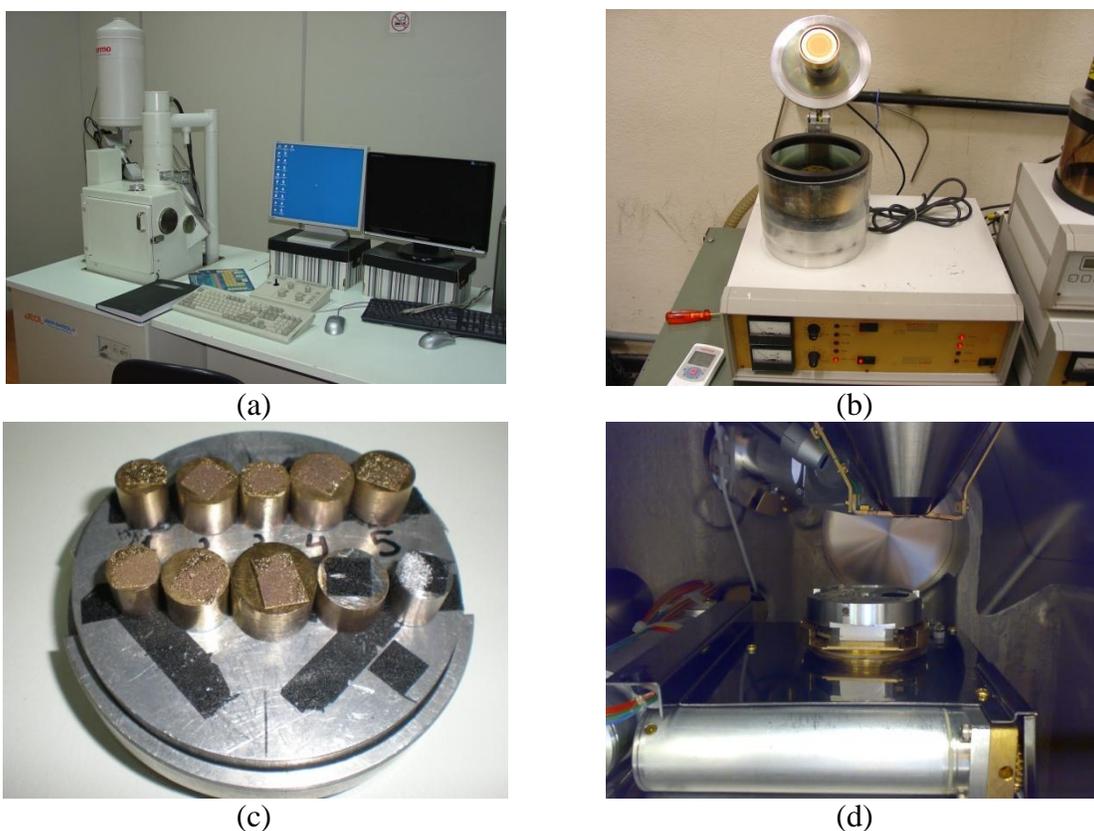


Figura 4.8 – Análise de microscopia: (a) microscópio; (b) recobrimento das amostras; (c) detalhe dos porta-amostras recobertos para análise e (d) posicionamento das amostras no MEV.

Para determinação da composição elementar semiquantitativa da CBCA foi utilizado o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, o Axios Max da Panalytical (Figura 4.9b), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). As amostras foram preparadas na forma de pastilhas em prensa automática Vaneox (Figura 4.9a),

utilizando molde de 20 mm com uma pressão de 20 toneladas durante 30 segundos. O aglomerante utilizado na prensagem foi ácido bórico, na proporção 1 : 0,5 (3 g de amostra para 1,56 g de ácido bórico).

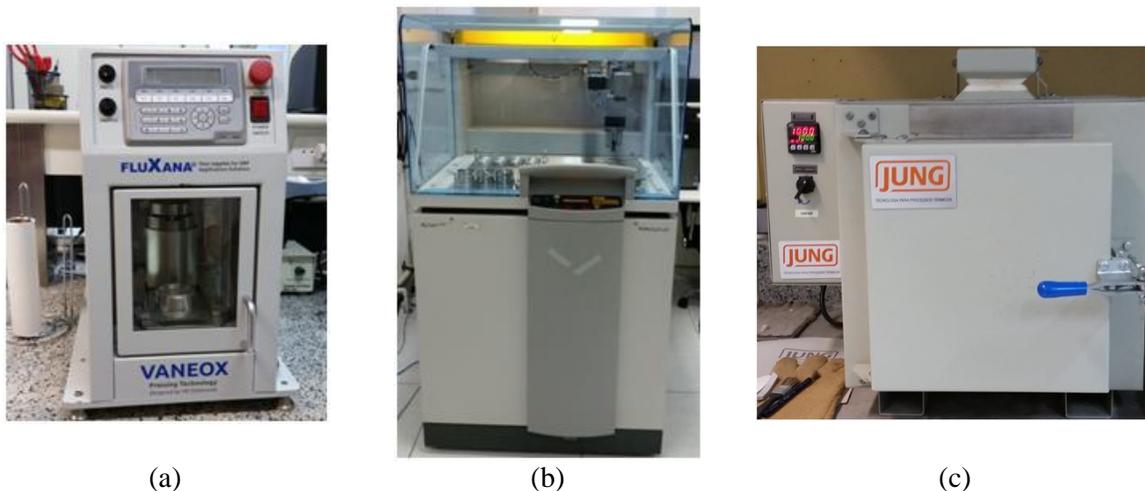


Figura 4.9 – Equipamento utilizado para composição química: (a) prensa de preparação das pastilhas; (b) espectrômetro de fluorescência de raios X e; (c) forno mufla.

Para complementar a composição química em teores de óxidos percentuais, foi realizado ensaio de perda ao fogo, que consistiu na determinação da perda de massa de 5 g de amostra submetida a uma temperatura de 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 24 h em forno mufla, (Figura 4.9c). O valor de perda ao fogo da CBCA foi obtido pela Equação 4.1.

$$PF = \frac{m_{110} - m_{1000}}{m_{110}} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde,

PF = perda ao fogo;

m_{110} = massa da amostra seca em estufa a 110 °C;

m_{1000} = massa da amostra calcinada a 1000 °C.

A massa específica foi obtida via picnometria a gás hélio, através do equipamento AccuPyc 1340 da Micromeritics (Figura 4.10), do LabEST. As amostras foram previamente

secas em estufa e suas massas determinadas em conjunto com um porta-amostra cilíndrico de volume específico, em balança eletrônica com precisão de 0,0001g. Após isso, o conjunto foi levado ao aparelho de picnometria, no qual os dados de massa foram inseridos e a massa específica foi calculada através da diferença de volume injetado do gás sob pressão.



Figura 4.10 – Aparelho de massa específica a gás: (a) vista geral e; (b) vista frontal com câmara de gás aberta e porta amostra utilizado.

O ensaio de difratometria de raios X (DRX) foi utilizado para identificar minerais cristalinos ou policristalinos nos materiais. No ensaio foi utilizado o equipamento de difração de raios X da Bruker, D4 Endeavour (Figura 4.11a;b), com radiação monocromática de Cobalto ($\text{Co K}\alpha 1$), do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

Para o ensaio, a amostra de CBCA foi previamente levada à estufa a 40 °C até constância de massa. Em seguida, o material foi compactado em porta-amostra com auxílio de uma placa de vidro. Os parâmetros de análise dos materiais foram: tensão de operação de 40 kV e corrente de 30 mA; velocidade do goniômetro (incremento) de 0,02° (2 θ) por passo, com tempo de contagem de 0,5 segundos e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2 θ) de 4 a 80, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-04 do International Centre for Diffraction Data (ICDD, 2012), utilizando o programa *Diffra^{Plus}*.

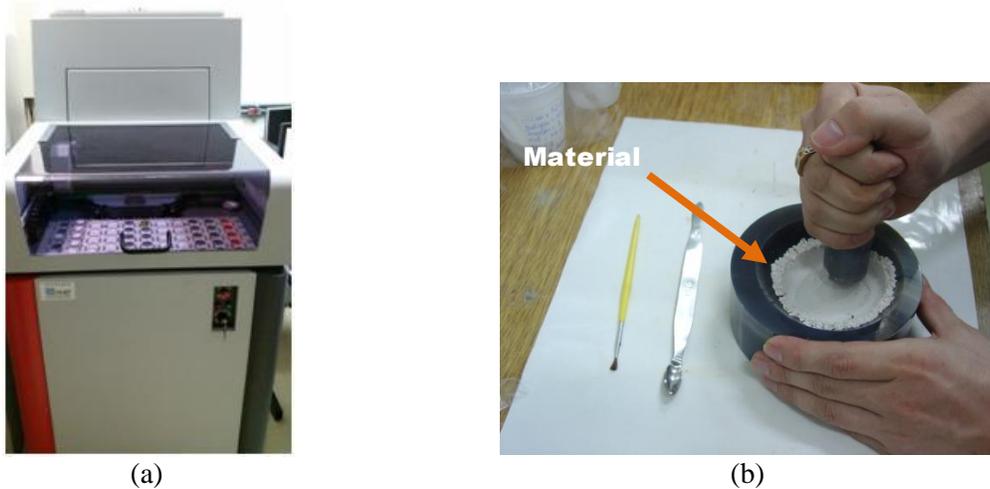


Figura 4.11 – Equipamento de difração: (a) vista frontal do D4 Endeavor e; (b) detalhe da preparação da amostra.

A quantificação das fases cristalinas e do total de amorfos presentes na CBCA foi realizada pelo método de Rietveld. O método baseia-se no cálculo de um difratograma a partir do difratograma experimental da amostra com seus compostos previamente determinados. A aproximação entre o difratograma experimental e o difratograma do modelo calculado é feita pelo método dos mínimos quadrados e requer parâmetros específicos, de acordo com a Equação 4.2, para que as intensidades dos picos convirjam da melhor maneira possível e apresentem a menor diferença entre si (GOMES, 2007; SANTOS, 2009).

$$y_{ci} = \Phi_{rsi} \cdot \Sigma_{\phi} \cdot S_{\phi} \cdot \Sigma_{h\phi} \cdot J_{h\phi} \cdot Lp_{h\phi} \cdot |F_{h\phi}|^2 \cdot G_{h\phi i} \cdot a_{h\phi i} \cdot P_{h\phi} + y_{bi} \quad (4.2)$$

Onde,

Φ_{rsi} = correção da rugosidade superficial no ponto i;

S = fator de escala;

J_h = multiplicidade da reflexão h;

Lp_h = fator de Lorentz e de polarização;

F_h = fator de estrutura;

G_{hi} = função de perfil do ponto i;
 a_{hi} = função assimetria no ponto i;
 P_h = função para corrigir a orientação preferencial e,
 y_{bi} = intensidade da radiação de fundo no ponto i.

No refinamento também devem ser consideradas as características do equipamento, da amostra e de preparação como:

- As emissões do tubo do aparelho;
- Dimensões do goniômetro e das fendas empregadas;
- Desalinhamento do equipamento;
- Erros em baixos ângulos;
- Absorção dos raios;
- Linha de base (background);
- Espalhamento dos picos;
- Dimensões e preparação da amostra;
- Cristalinidade não conforme e;
- As características dos minerais presentes.

A diferença entre o difratograma calculado a partir da Equação 4.2 e o difratograma da amostra é reduzida a partir de uma função de minimização (M), dada pela Equação 4.3, onde a diferença entre intensidade observada e a calculada ($\epsilon_i = y_i - y_{oi}$) seja mínimo (SANTOS, 2009).

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j w_j (\epsilon_i)^2 \quad (4.3)$$

Onde,

y_i = intensidade calculada;

y_{oi} = intensidade observada;

$w_i = 1/y_o$.

Quando as modificações dos parâmetros não levam à modificação do valor mínimo da função de minimização, o refinamento chega ao fim. A finalização ou a continuidade do

refinamento é condicionada à observação de índices como o resíduo ponderado (R_{wp} - *Residue weight profile*), índice de qualidade do ajuste (GOF), do índice relativo às intensidades integradas dos picos observados e calculados (R_p) e do valor estatisticamente esperado para R_{wp} (R_{exp}). Uma vez que o R_{wp} diminui de valor, o refinamento está sendo bem realizado com parâmetros próximos dos reais (SANTOS, 2009). Segundo PAULUK (2008) e CORDEIRO (2009d), o R_{wp} deve apresentar valor inferior a 15% para que seja considerado adequado. Quando o GOF (obtido pela razão entre R_{wp} e R_{exp}) atinge o valor próximo de 1, o refinamento chega ao seu limite e o difratograma observado e o calculado sobrepõem-se gerando um gráfico de resíduo próximo de uma reta (SANTOS 2009; GOBBO, 2009). Para CORDEIRO (2009d) valores de GOF inferiores a 5 indicam refinamentos adequados.

Para quantificação dos amorfos foi utilizado o método do padrão interno, no qual a soma dos percentuais das fases cristalinas corrigidas apresentou valor menor que 100%, sendo essa diferença correlacionada à quantidade de materiais amorfos presentes.

O padrão interno utilizado para quantificar as fases foi a fluorita, que possui arranjo cúbico e picos bem definidos que não se sobrepõem aos picos da amostra. A quantidade de fluorita utilizada foi de 20% em relação à massa total de CBCA. A interpretação pelo método quantitativo foi feita com auxílio do software TOPAS R da Bruker, no qual os compostos previamente identificados experimentalmente foram inseridos e os parâmetros de refinamento foram modificados da melhor maneira possível. Ao final a quantidade de fluorita presente na amostra foi inserida e a quantidade de material amorfo foi determinada.

A sílica amorfa presente nas cinzas do bagaço foi determinada quando da quantidade de óxido de silício presente (obtido por composição química) foi subtraída a massa molar da sílica cristalina presente nos compostos identificados (de acordo com a fórmula química das fases presentes) restando a sílica amorfa presente na amostra. Após isso, a quantidade de material amorfo restante foi obtida descontando-se a sílica amorfa encontrada da quantidade de amorfos totais determinada por Rietveld.

A termogravimetria (TG) foi utilizada na determinação de reações de decomposição das substâncias e teor de umidade da cinza, onde a variação de massa em função do aumento gradual de temperatura é obtida em condições de aquecimentos previamente estabelecidos. A curva de TG gerada pode relacionar, também, a massa em função do

tempo para obtenção da velocidade em que as reações acontecem. A derivada da curva termogravimétrica (DTG) mostra com mais detalhes o comportamento da perda de massa da amostra submetida à temperatura.

A análise térmica diferencial (DTA) também foi utilizada para examinar mudanças físico-químicas da cinza e as velocidades das reações, através de picos endotérmicos e exotérmicos, por meio do registro da curva DTA. Os materiais foram submetidos às mesmas condições de temperatura e aquecimento da TG.

As análises termogravimétrica (TG) e a térmica diferencial (DTA) foram obtidas por meio do equipamento SDT Q600, módulo TGA/DSC, da TA Instruments (Figura 4.12a), LabEST. O equipamento é composto de um forno com aquecimento até 1500 °C, termopares para controle de temperatura acoplado ao sistema de termobalança com sensibilidade de 0,1 µg e capacidade de 200 mg, cadinho de platina (porta-amostra) de 110 µL alocada na extremidade do termopar (Figura 4.12b).

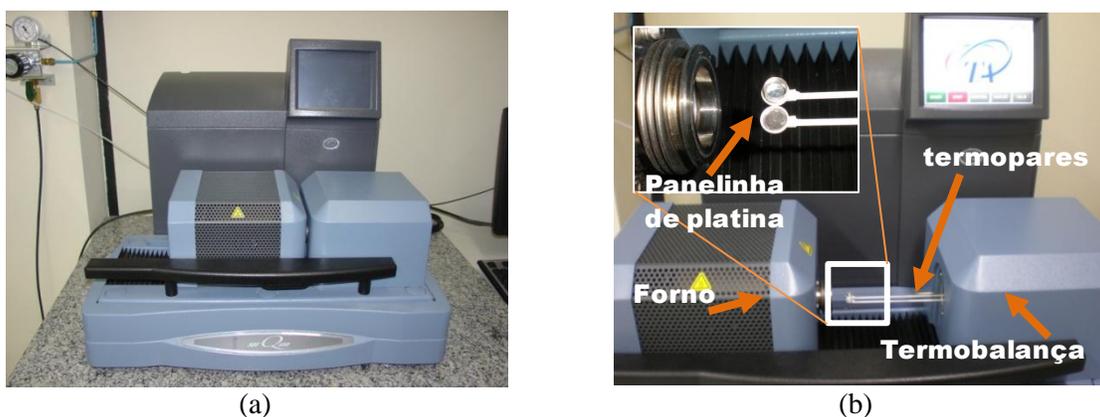


Figura 4.12 – Análise térmica: (a) equipamento SDT Q600 e; (b) detalhes do equipamento.

A CBCA foi previamente seca em estufa de 40 °C por 24 h e, posteriormente acondicionada em tubos plásticos (eppendorf), selados com filme plástico e armazenados em dessecador para evitar a absorção de umidade. Em seguida, a massa de amostra foi medida na faixa de 35 a 40 mg, tomando o cuidado de espalhar uniformemente a amostra no cadinho de platina.

O intervalo de temperatura do forno foi estabelecido entre 25 e 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. Nas análises foi utilizado o nitrogênio (N₂) e o ar como gás

de arraste. As curvas TG e DTG foram traçadas e tratadas com o auxílio do software Universal Analysis 2000.

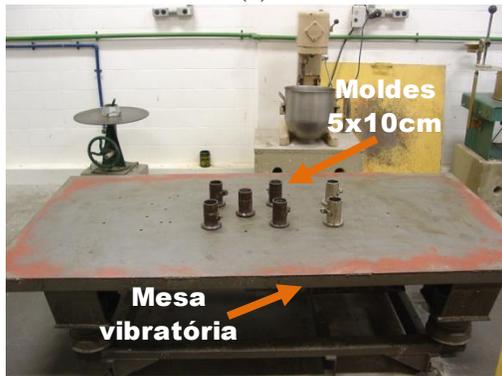
A atividade pozolânica da cinza foi obtida por meio de desempenho mecânico e químico. Assim, inicialmente, realizou-se o ensaio de índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento. O ensaio é definido pela NBR 5752 (1992) e consiste na confecção de duas argamassas com traço em massa de 1 : 3 (cimento : areia), sendo utilizada a areia normal (NBR 7214, 2012). Foram confeccionadas duas argamassas, uma de referência e outra com 35 % do volume de cimento substituído pela CBCA. As argamassas continham a quantidade de água necessária à produção do índice de consistência de 225 ± 5 mm, o qual foi obtido com relação água/cimento de 0,51. As argamassas foram preparadas em misturador mecânico planetário e a consistência foi medida através do espalhamento (Figura 4.13a;b). Corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura foram moldados em duas camadas vibradas durante 1 min (Figura 4.13c) e mantidos em ambiente úmido nas primeiras 24 h (temperatura de 22 ± 2 °C). Após a desmoldagem, os corpos de prova foram envoltos com filme plástico, acondicionados em recipiente hermético e levados à câmara quente por 27 dias (com temperatura de 38 ± 2 °C), como mostram as Figuras 4.13d-f.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.13 – Ensaio de índice de atividade pozolônica: (a) misturador mecânico; (b) ensaio de abatimento na mesa de consistência; (c) moldagem e adensamento em mesa vibratória; (d) corpo de prova selado com filme plástico; (e) acondicionamento em recipiente hermético e (f) estufa com circulação de ar para cura.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em prensa servo-hidráulica modelo UH-F1000kNI, da Shimadzu, do LabEST (NBR 7215, 1996). O índice de atividade foi obtido pela Equação 4.4.

$$\text{IAP} = \frac{f_{cp}}{f_c} \cdot 100 (\%) \quad (4.4)$$

Onde,

IAP = índice de atividade pozolânica com o cimento Portland;

f_{cp} = resistência média, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com o cimento Portland e CBCA;

f_c = resistência média, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados só com o cimento Portland.

Além do IAP com cimento, a atividade da CBCA foi avaliada também pelo índice de atividade pozolânica com cal, com base na NBR 5751 (1992). O ensaio consiste na confecção de argamassa com uma parte de hidróxido de cálcio (em massa), nove partes de areia normatizada de acordo com a NBR 7214 (2012) e uma parte de CBCA correspondente ao dobro do volume de hidróxido de cálcio. A relação água/sólidos utilizada foi de 0,15, a qual foi suficiente para a obtenção do índice de consistência de 225 ± 5 mm. As mesmas condições de moldagem do IAP com cimento foram mantidas no ensaio de IAP com cal. Dessa maneira, o misturador mecânico planetário foi utilizado e a consistência foi medida através da mesa de espalhamento. Corpos de prova de 5 x 10 cm foram moldados, porém em quatro camadas com 30 golpes cada, e mantidos em ambiente úmido nas primeiras 24 h (temperatura de 23 ± 2 °C). Os corpos de prova, juntamente com os moldes, foram envoltos com filme plástico, acondicionados em recipiente hermético e levados à estufa de 55 ± 2 °C por 6 dias. Após isso, os corpos de prova foram desmoldados e levados para rompimento à compressão na mesma prensa servo-hidráulica e mesma condição descrita anteriormente.

A atividade pozolânica da CBCA moída também foi determinada pelo método de Chapelle modificado, de acordo com a NBR 15895 (2010), que consiste basicamente na determinação da quantidade de hidróxido de cálcio que um material pozolânico pode fixar em um tempo pré-definido à elevada temperatura. Para isso, o ensaio consiste em preparar uma mistura com 250 g de água isenta de CO₂, 1 g de CaO e 1 g de cinza. A mistura foi submetida à ebulição (90 °C) e agitação constante por um período de 16 ± 2 h. O resultado foi expresso por quantidade de óxido de cálcio consumido ou fixado por grama cinza (mg de CaO / g de cinza), sendo que o material deve apresentar o valor mínimo de consumo de

CaO de 330 mg/g para ser considerado como pozolânico (RAVERDY *et al.*, 1980). O ensaio foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

A compacidade experimental da CBCA foi determinada por meio do ensaio de demanda d'água. A compacidade experimental é essencial para o estudo de dosagem dos concretos de acordo com o modelo de empacotamento compressível (MEC) proposto por DE LARRARD (1999).

O ensaio consistiu na adição gradual de água à massa de amostra (350 g), passando do estado seco (Figura 4.14a) para pendular (Figura 4.14b), funicular (Figura 4.14c) e, por fim, até o início do estado capilar (Figura 4.14d). Durante a mistura no início da fase capilar, a pasta de material tornou-se coesa e reteve a umidade, formando três aglomerados. Ao final, a parte interna da cuba não apresentou resíduos do material nas paredes ou umidade e formou uma pasta homogênea onde todos os vazios da pasta foram preenchidos pela água, o que representa o ponto de demanda d'água (DE LARRARD, 1999; CORDEIRO, 2006).

O ensaio foi realizado sem e com aditivo superplastificante, à temperatura ambiente de 21 ± 2 °C e com tempo médio de ensaio de 10 min. O procedimento de mistura foi realizado como segue:

- Colocou-se o material no misturador e adicionou-se 50% da água prevista com velocidade baixa (136 rpm) ;
- Após 1 minuto na velocidade baixa foi adicionado o plastificante quando necessário, e o misturador foi ligado na velocidade alta por mais 1 min, acrescentando água gradualmente em intervalos constantes até a formação de aglomerados;
- Ao final de 2 min, medidos a partir do contato da água com o material, o misturador foi desligado para repouso por 1 min, no qual as paredes foram raspadas durante os primeiros 30 s.
- Em seguida, o misturador foi ligado novamente na velocidade alta e a água foi sendo acrescentada gradualmente até a obtenção de uma pasta homogênea no início do estado capilar, o qual foi caracterizado como ponto de demanda d'água;

- A cada acréscimo de água, a massa da mesma foi medida e a duração do ensaio foi realizada no tempo total de aproximadamente 10 min.

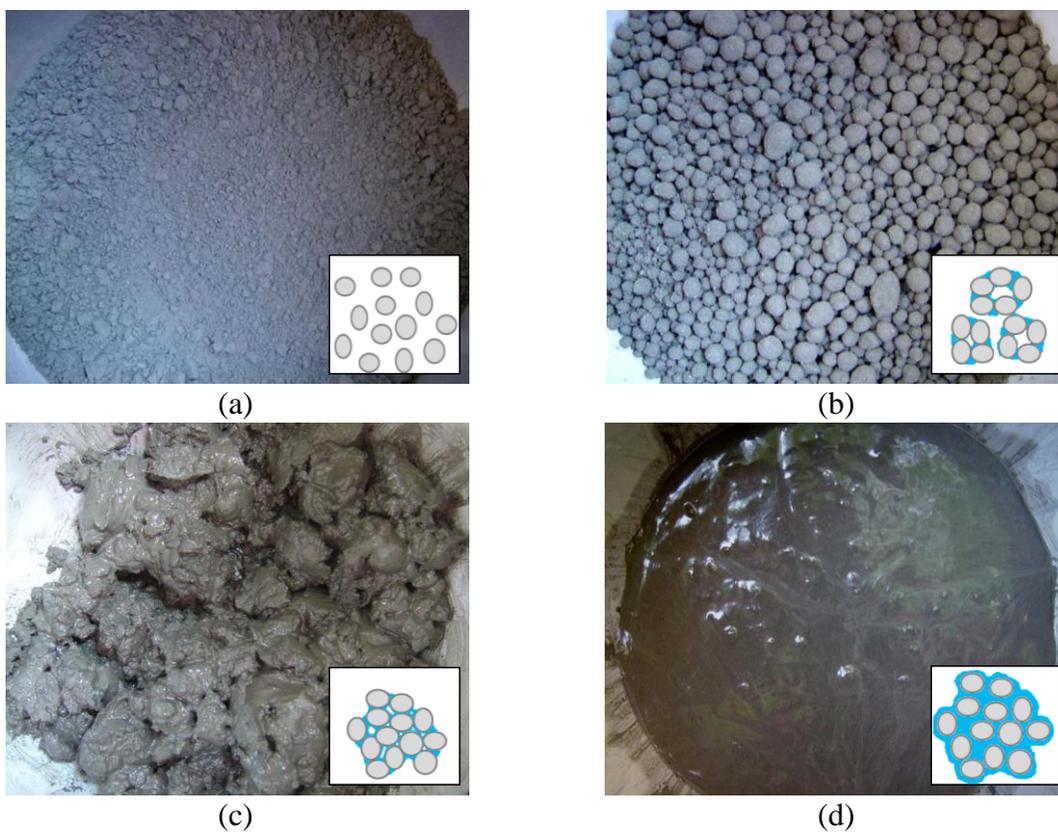


Figura 4.14 – Ensaio de demanda d’água da CBCA: (a) estado seco; (b) pendular; (c) funicular e (d) capilar.

Após a determinação do ponto de demanda d’água obtido pela média aritmética de 2 ensaios, a compacidade experimental do material foi determinada através da Equação 4.5.

$$c = \frac{1}{1 + \rho \cdot \frac{m_a}{m}} \quad (4.5)$$

Onde,

c = compacidade experimental;

ρ = massa específica do material;

m_a = massa de água adicionada;

m = massa do material.

4.2.2 Cimento Portland

Como o intuito de incorporar um material como adição mineral, buscou-se trabalhar com um cimento sem adição, uma vez que um cimento composto poderia influenciar no desempenho e qualidade da adição de cinzas do bagaço. Dessa maneira, optou-se pela utilização do cimento Portland para Poços Petrolíferos (CPP) classe G, conforme a norma NBR 9831 (2006), produzido pela empresa Holcim (Cantagalo, RJ).

A composição química do cimento foi fornecida pelo fabricante. As demais propriedades do cimento foram obtidas através de ensaios e equipamentos descritos anteriormente no item 4.1.1.2 como: análise termogravimétrica, análise de distribuição de tamanho de partículas por granulômetro a laser, massa específica por picnometria a hélio e compactidade pelo método de demanda d'água. A superfície específica foi realizada pelo método de Blaine, prescrita na NBR 16372 (2015). Também foi realizado ensaio para determinação da resistência do cimento, de acordo com a NBR 7215 (1996).

4.2.3 Superplastificante

O uso de superplastificante é importante e necessário para obtenção de uma mesma consistência e conservação da relação água/cimento, o que possibilita comparar as diferentes misturas dos concretos e pastas, sem e com CBCA. O aditivo químico utilizado na pesquisa foi o superplastificante Glenium 51 da BASF, com teor de sólido de 31,58 %, massa específica de 1,07 g/cm³ e tempo médio de ação de 8 min, conforme as propriedades descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características do superplastificante

Função	Base química	Aspecto	Cor	pH	Massa específica	Sólidos (%)	Tempo méd. ação
Superplastificante de 3ª geração	Policarboxilato	Líquido viscoso	Bege	6,44	1070 kg/m ³	31,58	8 min

Fonte: BASF S/A The Chemical Company, Lote 5669398, produzido em 01/12/2011.

Para determinação da compatibilidade e do ponto ótimo ou ponto de saturação (PS) do cimento com o superplastificante (SP) Glenium 51 foi utilizado o ensaio de cone Marsh (Figura 4.15). O ponto de saturação corresponde ao ponto de dosagem, no qual qualquer acréscimo de superplastificante não afeta de maneira significativa a reologia da pasta de cimento.

O ensaio consiste em registrar o tempo necessário para uma pasta de cimento escoar e preencher uma proveta de 1000 litros, através de um cone com abertura de diâmetro igual a 5 mm. A mesma pasta é utilizada nos tempos de escoamento de 10, 30 e 60 min, a contar do início do contato da água/superplastificante com o cimento. Todas as misturas foram realizadas com um misturador mecânico e a quantidade de cimento utilizada foi de 1.800 g com relação água/cimento de 0,35. As porcentagens de superplastificante (SP) utilizadas foram 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5%, do teor de sólidos em relação à massa de cimento.

O procedimento de mistura e medição seguiu os seguintes passos:

- Pesou-se previamente o cimento com o auxílio de balança com precisão de 0,01 g;
- Pesou-se a água juntamente com o SP no copo do misturador;
- Para o primeiro ponto de escoamento, misturou-se por 10 s a água e o superplastificante e adicionou-se o cimento em um tempo de até 50 s;
- Após o tempo de 1 min e 30 s, contado a partir do contato da água com o cimento, o misturador foi desligado durante 15 s, para limpeza da parede do copo. A seguir misturou-se novamente até completar 8 min;
- Completados 8 min de mistura, a pasta foi posta em descanso por 1 min, para posterior mistura durante 30 s. Em seguida, foi vertida no

cone Marsh no tempo de 30 s restante, o que totalizou um tempo de 10 min;

- Em seguida, a pasta foi escoada pela abertura do funil e o tempo decorrido para preencher o béquer de 1000 ml foi determinado;
- Ao final do processo o material voltou ao recipiente e permaneceu em repouso até o próximo tempo de escoamento;
- Para o tempo de 30 min, o material em repouso foi misturado 1 min antes de atingir seu tempo, de forma a ser dividido em 30 s de mistura e 30 s para verter o material no cone e reiniciou-se o processo de escoamento e aquisição do tempo para a pasta preencher a proveta de 1.000 ml;
- O procedimento anterior foi repetido para o decorrer de 60 min;
- Ao final, o processo foi repetido para cada porcentagem de SP estipulada.



(a)



(b)

Figura 4.15 – Ensaio de compatibilidade e teor de saturação: (a) cone Marsh e (b) misturador para produção das pastas.

4.2.4 Agregados

O agregado miúdo utilizado na pesquisa foi uma areia quartzosa lavada proveniente do rio Guandú e comercializada no Rio de Janeiro – RJ.

A brita utilizada foi oriunda da pedreira Brasil Beton S.A., na cidade do Rio de Janeiro – RJ e adquirida através do comércio local. Para este agregado específico foram realizados ensaios de análise petrográfica para classificação e determinação de suas características estruturais e mineralógicas. O ensaio de análise petrográfica foi realizado no Laboratório de Geologia da UFRJ e, consistiu na preparação de uma lâmina delgada e observação em microscópio para descrição dos minerais e seus arranjos texturais presentes, estado de microfissuração e grau de alteração da rocha e dos constituintes. Além disso, foram realizados ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade, necessários para etapa de dosagem dos concretos.

A resistência à compressão e o módulo de elasticidade do agregado graúdo foram realizados e fornecidos por SILVA (2015b) e foram obtidos a partir da extração de testemunhos da rocha. Os testemunhos ou corpos de prova ensaiados apresentavam forma cilíndrica, de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. Para determinação do módulo, foram utilizados *strain gages* posicionados no terço médio.

As granulometrias dos agregados graúdos e miúdos foram obtidas por meio de peneiramento a seco utilizando conjunto de peneiras de séries normal e intermediária, com base nas normas NBR NM 248 (2003) e NBR 7211 (2009). No ensaio, foi utilizado o peneirador elétrico de peneiras quadradas (50 x 50 x 10 cm), durante o tempo de 20 min para cada material (Figura 4.16).



Figura 4.16 – Peneirador elétrico e conjunto de peneiras utilizadas para agregado miúdo e graúdo.

As massas específicas e a absorção de água da areia quartzosa e da brita foram determinadas através dos ensaios prescritos nas normas NBR NM 52 (2003), NBR NM 30 (2001) e NBR NM 53 (2003), respectivamente. Ambos os materiais foram previamente secos em estufa a 105 °C até constância de massa, para cada material as massas necessárias para os ensaios foram medidas e imersas em água durante 24h.

Após o período de imersão, a areia foi retirada da água e submetida a uma corrente de ar para secagem até que os grãos não apresentassem forte adesão entre si, o que foi verificado com o auxílio de um tronco de cone metálico e dentro do qual a massa de areia foi golpeada 25 vezes com uma haste metálica. Imediatamente depois da perda de adesão, em dois frascos previamente pesados, foram inseridos 500 g da areia em cada e posteriormente foi adicionada água até o determinado volume, ao final o conjunto foi levado à estufa até constância de massa. A cada etapa a massa do conjunto foi tomada para determinação da massa específica e absorção.

Para a brita, foi determinada sua massa imersa em água e a massa saturada com superfície seca, para determinação da sua massa específica e a capacidade de absorção de água.

Para ambos os agregados também foram determinadas suas compacidades experimentais por meio do ensaio de compressão com vibração, comumente empregados para materiais com tamanhos acima de 100 μm . O procedimento de ensaio foi executado de acordo com SILVA (2004c), que adaptou o ensaio proposto por DE LARRARD (1999). Assim, o ensaio consistiu em confinar a massa de cada classe, da areia e brita, em um cilindro metálico (160 mm de diâmetro por 320 mm de altura) preso a uma mesa vibratória

com frequência de 68 Hz (Figura 4.17a e b) e sob a pressão constante de um pistão com 10 kPa (Figura 4.17c) durante 3 minutos para compactação desses materiais. Com a ajuda de um catetômetro efetuou-se a leitura da altura do pistão antes e após o ensaio em um ponto previamente marcado (Figuras 4.17d).

No ensaio de compacidade foram utilizadas as massas de 3 kg e 7,5 kg, para os agregados miúdos de areia e grãos de brita, respectivamente.

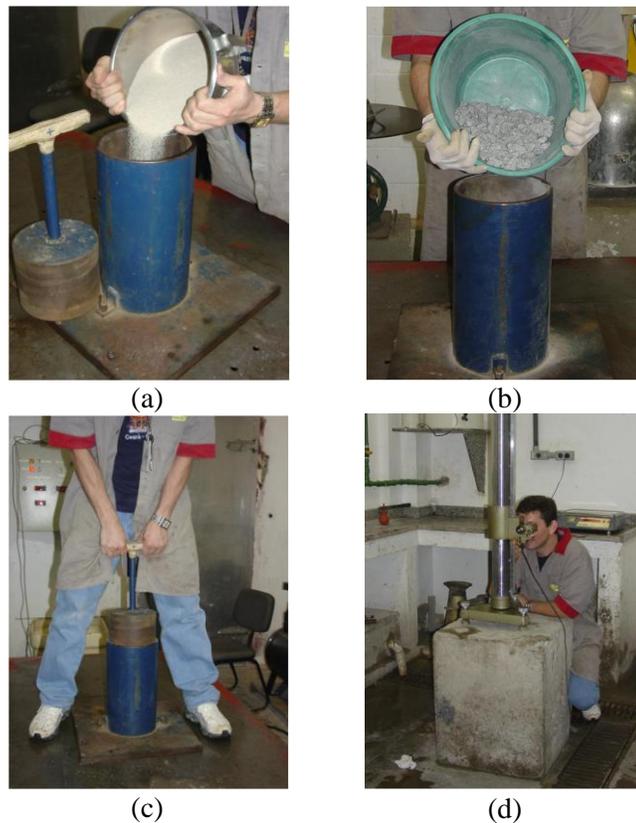


Figura 4.17 – Ensaio de compressão com vibração para determinação das compacidades dos agregados.



Figura 4.18 – Aspectos das amostras após o ensaio: (a) areia e (b) brita.

Na Figura 4.18 são apresentados os aspectos dos materiais após a compactação. A altura da camada compactada foi obtida pela média aritmética de 2 ensaios para cada classe de areia e brita. As compacidades experimentais dos materiais foram determinadas através da Equação 4.6.

$$c = \frac{4.m}{\pi.D_c.h_c.\rho} \quad (4.6)$$

Onde,

c = compacidade experimental;

m = massa do material;

ρ = massa específica do material;

h_c = altura da camada ao final do ensaio;

D_c = diâmetro do cilindro.

4.2.5 Água

A água utilizada para confecção de produtos cimentícios e outros ensaios foi proveniente da rede de abastecimento direto. Como os concretos foram submetidos aos ataques químicos, a água utilizada foi condicionada à filtragem e, posteriormente, deionizada (Figura 4.19) a fim de se remover possíveis partículas sólidas e íons (cloretos,

fluoretos, etc.) encontrados na rede de água que poderiam interferir na análise dos ataques por sulfatos e ácido.



Figura 4.19 – Acondicionamento da água deionizada para confecção de materiais cimentícios.

4.2.6 Dosagem científica, produção e cura dos concretos

O Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) foi usado para dosagem de dois concretos de referência. Nesse modelo busca-se a melhor disposição das partículas de misturas granulares, mas a densidade de empacotamento é influenciada pelo tamanho, forma dos grãos e pelo método de empacotamento experimental para cada classe de grãos em um volume unitário (β). O MEC permite realizar a transição da compacidade virtual de uma mistura (γ) para a compacidade real (c), que são relacionadas através do protocolo de empacotamento K sugerido por DE LARRARD (1996) (Equação 4.7).

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{\frac{1}{c} - \frac{1}{\gamma^i}} \quad (4.7)$$

Quando n é igual a 1, a classe granular unitária β é determinada pela Equação 4.8:

$$\beta = \frac{1+K}{K} c \quad (4.8)$$

Onde:

n = é o número de classes granulares;

$\gamma^{(i)}$ = é o empacotamento virtual quando a classe i é dominante;

y_i = é a fração volumétrica da classe i ;

c = é a compacidade experimental ou real, obtida por procedimento físico de compactação dos grãos;

β_i = é a compacidade virtual da classe i .

Para a dosagem experimental dos concretos foi utilizado o programa computacional Betonlab Pro3[®] que foi desenvolvido com base no MEC pelo LCPC, segundo o modelo proposto por DE LARRAD (1999). No programa foram inseridas as propriedades de cada um dos constituintes do concreto, como massa específica, módulo de elasticidade, resistência à compressão e outros. No processo, dois concretos foram dosados previamente (alta e baixa resistência) com os materiais utilizados. Os dados de resistência à compressão dos concretos previamente dosados e a resistência à compressão do agregado graúdo são correlacionados para obtenção de dois parâmetros chamados “p” e “q”, necessários para uma estimativa precisa da resistência. O parâmetro “p” que leva em consideração a aderência entre a pasta e agregado e o parâmetro “q” a resistência do agregado. Os valores obtidos para “p” e “q” foram de 1,6957 e 0,0114, respectivamente.

Os traços dos concretos de referência foram dosados no programa Betonlab Pro3[®], inicialmente foi realizada uma otimização do esqueleto granular, buscando a melhor compacidade entre os agregados. Em seguida, na otimização, foi fixado o abatimento do tronco de cone e a resistência do concreto, buscando o menor consumo de cimento possível. Por último, foi necessário aumentar o teor de argamassa da mistura, para melhorar o acabamento superficial dos concretos.

Posteriormente os concretos dosados pelo programa foram produzidos experimentalmente para análise visual de processos de segregação, exsudação e ajuste do abatimento. Após os ajustes realizados, as dosagens e misturas foram produzidas e os concretos de resistência convencional e de alto desempenho foram denominados de CC-CBCA-X e CAD-CBCA-X, respectivamente, onde $X = \{0, 10, 15\}$ representa os teores de substituição em percentual.

Os procedimentos e equipamentos (betoneira e mesa vibratória) de dosagem foram os mesmos utilizados por CORDEIRO (2006), a fim de comparar as pesquisas desenvolvidas pelo autor que também incorporou CBCA nos concretos. Assim, os concretos convencional (CC) e de alto desempenho (CAD) foram dosados para resistências aos 28 dias de cura de 25 e 60 MPa, respectivamente, e abatimento constante de 150 ± 20 mm. As cinzas foram incorporadas nos teores de 10 e 15% de substituição do cimento em massa.

Durante a mistura (Figura 4.20a), a temperatura ambiente foi mantida em 22 ± 2 °C e os procedimentos de produção dos concretos foram realizados durante o tempo de 11 minutos, após contato com a água. Esse tempo foi utilizado para que o superplastificante pudesse agir completamente durante a mistura. A sequência de mistura adotada é descrita a seguir:

- Mistura da brita e o cimento por 60 s;
- Adição de 70 % da água requerida e do superplastificante na mistura, no tempo de 60 s;
- Adição de areia durante o tempo de 30 s;
- Adição do restante da água (30 %) durante o tempo de mistura de 120 s;
- Parada para limpeza das paredes da betoneira durante 90 s;
- Mistura final por 360 s;

A medida de trabalhabilidade de todos os concretos foi determinada pelo ensaio usual de consistência por abatimento do tronco de cone de Abrams, prescrito na NBR NM 67 (1998), como pode ser observado na Figura 4.20b.

Efetuada a mistura, corpos de prova cilíndricos de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura foram moldados em duas camadas e adensados mecanicamente por meio de mesa vibratória (68 Hz) durante 1 minuto por camada (Figura 4.20c). Após 24 h, eles foram desmoldados e seguiram para cura em câmara úmida (umidade de 100 % e temperatura de 21 ± 1 °C), como prescrito na NBR 5738 (2015), até as idades de 7, 28, 90, 180 e 362 dias para a realização dos ensaios mecânicos, ascensão capilar e índices físicos.

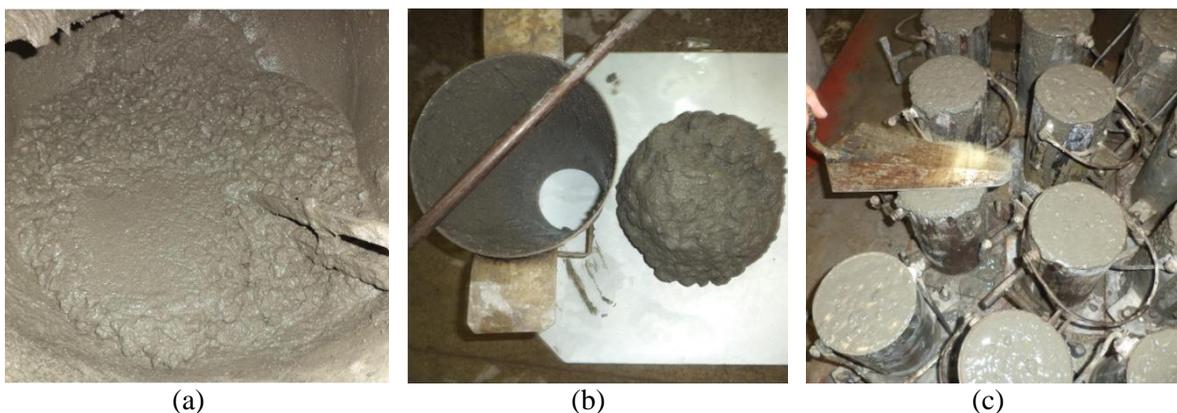


Figura 4.20 – Produção e moldagem dos concretos: (a) mistura, (b) determinação do abatimento e (c) moldagem dos corpos de prova cilíndricos.

4.2.7 Caracterização dos concretos no estado endurecido

4.2.7.1 Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à compressão dos concretos foram executados em uma prensa servo-hidráulica Shimadzu com capacidade de 1000 kN, modelo UH-F1000kNI do Labest – COPPE/UFRJ. O ensaio de resistência foi realizado em 4 corpos de prova cilíndricos de 100 mm de diâmetro por 200 mm de altura, de acordo com a NBR 5739 (2007) para cada idade de ruptura. As idades serão de 7, 28, 90, 180 e 362 dias e a velocidade de carregamento foi de 0,1 mm/min.

O módulo de elasticidade é uma medida de resistência à deformação elástica do material. Para cálculo do módulo secante das misturas, foram obtidas as curvas tensão-deformação para cada classe de concreto e teor de substituição, conforme a NBR 8522 (2008). A aquisição das deformações foi realizada através de transdutores elétricos longitudinais (LVDTs), posicionados no terço médio dos corpos de prova curados na idade de 28 dias. O módulo foi obtido pela Equação 4.5.

$$E_{ci} = \frac{\sigma_{c2} - \sigma_{c1}}{\varepsilon_{c2} - \varepsilon_{c1}} \quad (4.5)$$

Onde:

E_{ci} = módulo de elasticidade secante;
 σ_{c1} = tensão de compressão relativa à deformação de 0,5 MPa;
 σ_{c2} = tensão correspondente a 30% da tensão máxima;
 ε_{c1} = deformação correspondente σ_{c1} ;
 ε_{c2} = deformação produzida pela σ_{c2} .

Ensaio de tração indireta por compressão diametral foram realizados na idade de 28 dias de cura. Para isso, foram moldados 3 cilindros de 100 mm de diâmetro por 200 mm de altura, para as classes C25 e C60 e com todos os teores de CBCA. Cada corpo de prova foi dividido em um total de 8 amostras de 100 mm de diâmetro e espessura em torno de 25 mm.

O ensaio teve como base a norma NBR 7222 (2011) e foi realizado em prensa servo-hidráulica Shimadzu modelo UH-F1000kNI, com velocidade de 0,1 mm/min.

4.2.7.2 Absorção capilar e índices físicos

As absorções de água por imersão total e por capilaridade são requisitos necessários para julgamento da durabilidade de concretos, uma vez que eles são submetidos aos processos de intempéries como chuvas e ao contato direto com águas associadas a agentes agressivos.

A absorção de água total possibilita o cálculo do índice de vazios (I_v), o qual indica o volume de poros acessíveis à água sob contato direto e sem gradiente de pressão. A massa específica do concreto endurecido (ρ_r) também foi determinada segundo metodologia descrita pela NBR 9778 (2005), após 28 dias de cura. A temperatura da estufa utilizada para secar os corpos de prova até a constância de massa foi de 60 °C. Para o ensaio foram moldados 3 corpos de prova de 100 mm de diâmetro por 200 mm de altura, cortados em 3 partes, para todas as classes e teores de cinza. Esses corpos de prova foram previamente imersos em água por 72 h e, após isso, levados à ebulição por 5h.

Outro mecanismo de transporte de água é dado pela absorção de água capilar. Essa propriedade mostra a capacidade do concreto absorver e conduzir água por sucção capilar

devido à tensão superficial da água e as paredes dos poros, que são situações comuns de exposição às intempéries (HALL e TSE, 1986).

De acordo com GUMMERSON *et al.* (1980), através do ensaio de absorção por ascensão capilar é possível determinar a sortividade, que é uma propriedade intrínseca de sólidos porosos, para caracterizar a sucção de um fluido pelo material em estudo. A sortividade pode ser calculada através do trecho linear da reta ascendente no início do ensaio (coeficiente de inclinação da reta). No ensaio podem ocorrer desvios na linearidade da ascensão capilar, que é uma característica presente nos concretos devido à presença de poros maiores e mais abertos, que exercem baixa sucção segundo HALL e TSE (1986) e HALL e YAU (1997).

De acordo com MARTYS e FERRARIS (1997), a diferença de sortividade entre os trechos linear e o curvo, deve-se aos distintos tamanhos de poros presentes. Os poros capilares dominam o processo de absorção nas primeiras horas, enquanto que os poros do gel reduzem a taxa de fluxo no próximo estágio, modificando o regime de penetração do fluido.

Para determinação da absorção de água por ascensão capilar foi utilizada metodologia com base na NBR 9779 (2013). Para o ensaio, foi modificada a temperatura de secagem dos corpos de prova para 60 °C e as áreas laterais das amostras foram seladas com fita de alumínio para forçar um fluxo unidirecional, a fim de evitar perdas de água para o meio externo. O ensaio foi realizado em 3 amostras de concretos, com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura, para cada classe e teor de CBCA. A taxa inicial de absorção de cada concreto produzido, denominada sortividade, foi calculada com base na norma ASTM C1585 (2013), utilizando os dados dos trechos iniciais que apresentaram linearidade.

4.3 Carbonatação Acelerada

4.3.1 Dosagem, produção e cura dos concretos

Para este estudo, foram utilizados os mesmos traços obtidos pelo programa Betonlab Pro3[®] dosados pelo Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) e produzidos segundo os mesmos procedimentos de mistura descritos no item 4.1.6.

Tendo em vista a quantidade de CBCA limitada e o volume de corpos de prova que seriam dispostos na câmara de carbonatação, os concretos foram confeccionados em moldes cilíndricos de 75 mm de diâmetro por 150 mm de altura. Esse tamanho de corpo de prova também atende ao requisito mínimo da norma Americana para teste de resistência química, ASTM C 267 (2001), a qual especifica que o diâmetro mínimo do cilindro deve obedecer à proporção de 4 vezes a dimensão máxima característica do agregado graúdo na mistura, podendo apresentar uma variação de $\pm 1,5$ mm. Vale ressaltar que, em ensaio prévio, foram realizados ensaios de resistência à compressão para os concretos de referência com corpos de prova de 75 mm x 150 mm e de 100 x 200 mm, visando verificar a diferença de resistência devido ao efeito parede e parede. Os resultados mostraram que os corpos de prova de 75 mm x 150 mm apresentaram um aumento de resistência à compressão de cerca de 9%, em relação às amostras de 100 mm x 200 mm.

Assim, foram confeccionados de 40 corpos de prova cilíndricos, de 75 mm diâmetro e 150 mm de altura, para cada classe de concreto (C25 e C60) e com os respectivos teores CBCA ultrafina (0%, 10% e 15%). Os foram concretos moldados em ambiente controlado com temperatura de 21 ± 1 °C e adensados em duas camadas por mesa vibratória com frequência de 68 Hz por 40 segundos. Após 24 h de moldagem os concretos foram desmoldados e seguiram para cura submersa em água com cal por 28 dias.

Apesar do processo de carbonatação ocorrer mais ativamente em idades de cura mais curtas, principalmente quando são utilizadas pozolanas de reação lenta (MASSAZZA, 1998), nesta tese foi adotada a idade de cura de 28 dias para iniciar a os procedimentos para início da carbonatação. Dessa maneira, há tempo para que alguma reação pozolânica nos concretos com CBCA. Este tempo pode minimizar a disputa por hidróxido de cálcio entre a

pozolana e o dióxido de carbono, além de ser uma idade em que os produtos de hidratação estão quase consolidados, permitindo avaliar melhor a influência da CBCA na carbonatação.

Após os 28 dias de cura, com os corpos de prova totalmente saturados, foram determinadas as massas na condição saturada dos corpos de prova. Vale ressaltar que a saturação total dos corpos de prova foi confirmada mediante ensaio de absorção por imersão total de acordo com a NBR 9778 (2005). A partir deste ponto, os corpos de prova foram preparados para o ensaio de carbonatação acelerada.

4.3.2 Condições de exposição acelerada

Como relatado anteriormente, a quantidade de dióxido de carbono presente na atmosfera é de aproximadamente 0,03% a 0,04% em volume (SISOMPHON e FRANKE, 2007; HOUST e WITTMANN, 2002; ATIS, 2003; HYVERT *et al.*, 2010). Devido à concentração do gás ser baixa, estudos de carbonatação em concretos na condição ambiental são muito demorados. Além disso, a reação de carbonatação depende das condições ambientais em que a estrutura de concreto é submetida.

Em geral, os diversos trabalhos sobre o tema utilizam o processo de carbonatação acelerada variando as condições ambientais, principalmente no que diz respeito à concentração de gás CO₂. Dentre diversas condições de carbonatação aceleradas adotadas, em geral, há poucos trabalhos que indicam a relação de equivalência com o processo de carbonatação de materiais cimentícios em condições ambientais, o que dificulta prever o comportamento das estruturas no tempo.

HO e LEWIS (1987) e DHIR *et al.* (1989) realizaram trabalhos sobre carbonatação de concretos, tanto em condições ambientais normais, como em condição acelerada. De acordo com HO e LEWIS (1987), a exposição do concreto durante 1 semana nas condições de 4% de CO₂, 50% de umidade relativa (UR) e temperatura de 23 °C é equivalente a 12 meses de carbonatação em condições naturais de laboratório (ambiente urbano com volume de CO₂ = 0,035%).

DHIR *et al.* (1989) encontraram relações semelhantes em seus estudos. Para os autores, corpos de prova submetidos às condições de 4% de CO₂, 50% de UR e temperatura

de 20 °C, durante uma semana de exposição, equivalem a 15 meses em condições normais de exposição.

Os estudos realizados pelos autores acima serviram de base para determinar as condições para o processo acelerado de carbonatação do presente trabalho. Isso se deve ao fato dos autores terem feito uma correlação entre concretos submetidos às condições ambientais naturais e à carbonatação acelerada.

Dessa forma, as condições ambientes adotadas para carbonatação acelerada dos concretos de classe de 25 MPa e 60 MPa foram: umidade de $50 \pm 2\%$, temperatura de 23 ± 1 °C e concentração de $4\% \pm 0,5\%$ de CO₂ (em volume). Além disso, pelo fato da carbonatação evoluir com a raiz quadrada do tempo (NEVILLE, 1997), as idades escolhidas para exposição acelerada foram de 0, 1, 4, 8 e 16 semanas de carbonatação (ou 0, 7, 28, 56 e 112 dias).

4.3.3 Pré-condicionamento da umidade interna e preparação dos corpos de prova

Como a umidade é um fator essencial para a carbonatação, foi realizado um pré-condicionamento das amostras na umidade de equilíbrio. Para isso, foi utilizado como base o procedimento preconizado pela RILEM TC 116-PCD (1999), para determinação da umidade de equilíbrio e da perda de massa necessária durante a pré-secagem. O procedimento da RILEM foi executado com pequenas modificações para se trabalhar com uma umidade de equilíbrio de 50%.

Para isso, com os corpos de prova na condição saturada, foi determinada a quantidade total de água evaporável (W_e) do corpo de prova em estufa a 105 °C. O corpo de prova permaneceu nessa condição até que a variação de massa fosse inferior a 0,02% (cerca de 0,3 g), em intervalos de 24 h entre as leituras. Essa água evaporável foi obtida pela Equação 4.6 e, em seguida, foi determinada a umidade evaporável (w_e) pela Equação 4.7.

$$W_e = m_{sss} - m_s \quad (4.6)$$

$$W_e = \frac{W_e}{m_s} \quad (4.7)$$

Onde:

W_e = quantidade total de água evaporável (g);

w_e = umidade evaporável;

m_{sss} = massa do corpo de prova ao final da cura na condição saturado superfície seca (g);

m_s = massa seca do corpo de prova (g).

Um segundo corpo de prova de 75 mm de diâmetro e 150 mm de altura foi fatiado em espessura de 5 mm, aproximadamente. As amostras, com massa superior a 500 g, seguiram para uma câmara climática com temperatura e umidade de 23 °C e 50%, respectivamente, onde permaneceram até apresentar variações menores que 0,02% (cerca de 1 g), em intervalos de 24 h. Quando a condição foi satisfeita, as amostras foram enviadas à estufa a 105 °C para determinar a água evaporável na condição de equilíbrio ($W_{e,50}$) e a concentração de umidade de equilíbrio ($w_{e,50}$), de acordo com as Equações 4.8 e 4.9.

$$W_{e,50} = m_{e,50} - m_s \quad (4.8)$$

$$w_{e,50} = \frac{W_{e,50}}{m_s} \quad (4.9)$$

Onde:

$W_{e,50}$ = quantidade total de água evaporável na umidade relativa de equilíbrio de 50% (g);

$w_{e,50}$ = umidade evaporável na umidade relativa de equilíbrio de 50%;

$m_{e,50}$ = massa do corpo de prova na condição de equilíbrio (g);

m_s = massa seca do corpo de prova (g).

Ressalta-se que o procedimento de submeter os corpos de prova a 105 °C (RILEM) foi utilizado apenas para determinar as massas de água perdida e, conseqüentemente, as

umidades. O condicionamento dos corpos de prova na pré-secagem para o ensaio de carbonatação foi realizado na temperatura de 50 °C.

A partir da obtenção desses dados, foi calculada a perda de massa necessária para que cada corpo de prova a ser utilizado no ensaio de carbonatação apresentasse umidade de 50%, com uma tolerância de $\pm 2\%$ de umidade. Para isso, foi feito o uso da Equação 4.10, levando em conta sua massa inicial na condição saturada superfície seca.

$$\Delta m = \left(\frac{w_e - w_{e,50}}{1 + w_e} \right) \cdot m_{SSS} \quad (4.10)$$

Onde,

Δm = perda de massa necessária durante a pré-secagem (g)

Dessa forma, as umidades totais evaporáveis (w_e), obtidas pela Equação 4.7, para os concretos convencionais CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores em torno de 5,40%, 5,92% e 6,34%, respectivamente. Para os concretos de alto desempenho, as umidades totais evaporáveis foram de 2,63%, 2,81 e 2,78%.

Os valores percentuais calculados que representaram as umidades evaporáveis para que os corpos de prova atingissem a umidade relativa de equilíbrio de 50% ($w_{e,50}$) nos concretos convencionais CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% foram em média de 2,70%, 2,95 e 3,17 %, em relação à massa total da amostra na condição saturada, respectivamente. Enquanto que, para os concretos de alto desempenho, esses valores médios foram de 1,31%, 1,41 e 1,38% para o CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, nessa ordem. Esses resultados mostram que os concretos com CBCA absorvem um pouco mais água que os de referência aos 28 dias de cura.

Com a obtenção dos valores da umidade total evaporável (w_e) e da umidade de equilíbrio de 50%, foram determinadas as perdas de massa necessárias para que cada um dos corpos de prova dos concretos produzidos apresentassem 50% de umidade interna.

Durante a pré-secagem dos corpos de prova, os concretos convencionais CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% levaram um período de tempo menor que o CC-CBCA-0% para atingirem a massa referente a 50% de UR. Neste caso, o tempo médio necessário para

alcance da umidade foi de 48 horas. Para os concretos de alto desempenho foram necessárias 120 horas para o CAD-CBCA-0% apresentar o valor estipulado de umidade e uma média de 96 horas para os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%.

Após atingir a perda de massa necessária para apresentar umidade de equilíbrio de 50%, em estufa a 50 °C, os corpos de prova foram selados no topo e base com resina impermeabilizante a base de poliuretano vegetal (INPERVEG RQI 132) para garantir um fluxo radial quando exposto ao gás CO₂. Em seguida, foram colocados na câmara climática, com ambiente a 23 °C e umidade de 50% por 4 dias (para o C60) e 13 dias (para o C25), a fim de permitir a cura da resina aplicada e manter um equilíbrio de umidade nos corpos de prova. Esse tempo de permanência em câmara climática de 4 e 13 dias, para os concretos em questão, foi devido a um pequeno problema técnico no equipamento de carbonatação, mas os procedimentos subsequentes permaneceram semelhantes, independente do tipo de concreto produzido.

Após isso, os corpos de prova foram retirados da câmara climática sendo observada a variação de massa. Observou-se que, durante esse tempo na câmara climática, as massas das amostras tenderam a chegar mais próximo do valor de massa correspondente a umidade de 50%, não prejudicando o ensaio devido ao tempo de permanência na câmara climática.

Posteriormente, os corpos de prova foram novamente enviados à estufa de 50 °C. Esse procedimento foi necessário porque a perda de massa d'água na estufa ocorre na parte mais externa do corpo de prova, havendo a necessidade de distribuir a umidade interna por todo o corpo de prova. O procedimento da RILEM prescreve que a distribuição da umidade interna deve ser realizada entre 14 e 27 dias, em ambiente com temperatura de 50 °C. Dessa forma, a etapa posterior à selagem do topo e base consistiu em envolver cada corpo de prova em filme de PVC e, em seguida, eles foram embalados a vácuo em sacos plásticos aluminizados e levados para estufa a 50 °C por 25 dias, para distribuição da umidade interna. As embalagens aluminizadas foram utilizadas com base nos procedimentos de ensaio realizados por PAULETTI (2004), CADORE (2008) e HOPE FILHO (2008). Na Figura 4.21 podem ser observados os procedimentos adotados para distribuição de umidade interna.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 4.21 – Procedimento de selagem e distribuição de umidade: (a) selagem do topo e base com resina de poliuretano; (b) câmaras climáticas utilizadas durante a manipulação das amostras e no processo de cura da resina; (c) corpos de prova selados; (d) amostras envolvidas com filme de PVC para manipulação durante a embalagem; (e) detalhe do procedimento de embalagem; (f) Máquina de embalagem a vácuo; (g) detalhe dos corpos de prova embalados a vácuo e; (h) distribuição da umidade em estufa com circulação.

Após 25 dias de distribuição de umidade, os corpos de prova foram retirados da estufa para resfriamento em ambiente controlado, com temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, onde foram novamente pesados para verificar se houve perda de massa por rompimento da selagem ou por algum furo que tenha ocorrido nos sacos plásticos aluminizados. Após essa verificação, as amostras seguiram para a câmara de carbonatação acelerada, apresentada na Figura 4.22.



Figura 4.22 – Câmara de carbonatação acelerada.

As amostras com e sem carbonatação acelerada foram submetidas aos ensaios de resistência à compressão. A identificação e análise da frente de carbonatação, em cada idade, foram feitas através de ensaios de difratometria de raios X, análise termogravimétrica (TG/DTG) e aspensão de solução de fenolftaleína.

Além disso, foram realizados ensaios para determinação da absorção por imersão total, índice de vazios e massa específica baseados na NBR 9778 (2005). A absorção capilar foi obtida com base na NBR 9779 (2012).

4.3.4 Frente de carbonatação por aspersão de fenolftaleína e análises microestruturais

Para determinar a profundidade de carbonatação, foi preparada uma solução de 100 ml fenolftaleína. A solução consistiu na mistura de 1 g de fenolftaleína, 29 gramas de água e o volume restante foi completado com álcool etílico absoluto.

A cada idade de carbonatação, dois corpos de prova foram coletados e cortados ao meio no sentido longitudinal e, em seguida, foi aspergida a solução, conforme esquema da Figura 4.23a. Após a secagem do substrato, os corpos de prova foram selados com resina de poliuretano, para evitar carbonatação com o ambiente e preservar a indicação da profundidade carbonatada das amostras por fenolftaleína (Figura 4.23b).

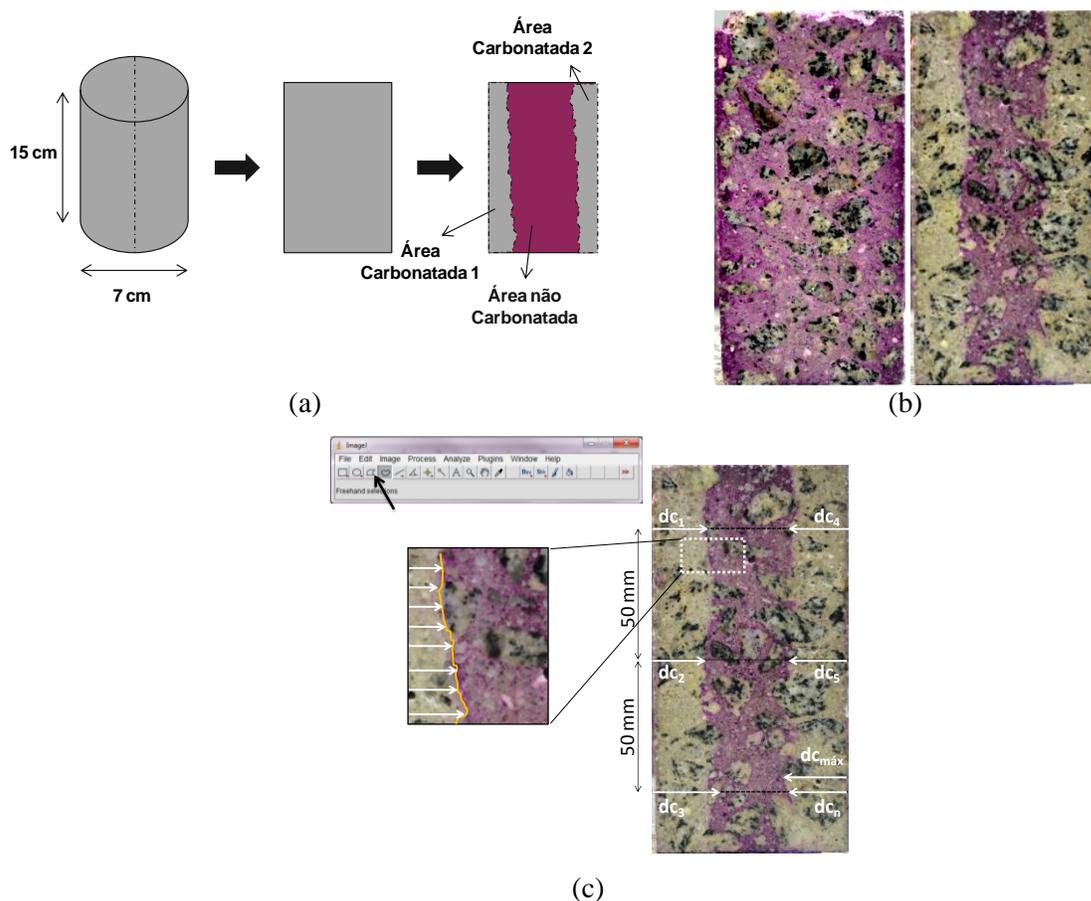


Figura 4.23 – Ilustração das áreas tomadas para cálculo das profundidades de carbonatação: (a) esquema para indicativo das áreas carbonatadas e não carbonatadas; (b) corpos de prova de concreto com indicação colorimétrica antes e após exposição ao CO_2 e; (c) exemplo para determinação da profundidade de carbonatação através do programa IMAGEJ.

A determinação da profundidade média de carbonatação ($dc_{m\acute{e}dia}$) e da profundidade máxima de carbonatação ($dc_{m\acute{a}x}$) foi feita com auxílio do programa de tratamento de imagem, IMAGEJ (ver Figura 4.23c), tomando como base as prescrições do procedimento da RILEM CPC-18 (1998). As medidas foram realizadas de forma a excluir a presença dos agregados da zona de viragem (região da pasta). A profundidade média de carbonatação foi obtida pela Equação 4.11, após efetuar 14 medidas de cada lado do corpo de prova. O recurso de imagem proporcionou melhor visualização do ponto de viragem de cor com fenolftaleína, o que permitiu medir as profundidades com melhor precisão. As medidas foram tomadas desviando da presença dos agregados graúdos na zona de viragem.

$$dc_{m\acute{e}dia\ carb} = \frac{(dc_1 + dc_2 + dc_3 + \dots + dc_n)}{n} \quad (4.11)$$

Onde,

$dc_{1,2,n}$ = profundidade de carbonatação na posição n, n=1 a 28;

$dc_{m\acute{e}dia\ carb}$ = profundidade média de carbonatação;

$dc_{m\acute{a}x}$ = profundidade máxima de carbonatação.

4.3.5 Resistência à compressão, módulo de elasticidade, absorção capilar, índices físicos e análises microestruturais

Para análise do comportamento mecânico perante carbonatação acelerada foram testados à compressão (NBR 5739, 2007), os concretos de resistência convencional (C25) e de alto desempenho (C60), sem e com CBCA. Os resultados foram obtidos a partir da média de quatro corpos de prova cilíndricos de 75 mm de diâmetro e 150 mm de altura no tempo de carbonatação de 0, 1, 4, 8 e 16 semanas. A partir dos gráficos tensão-deformação obtidos, foram calculados os módulos de elasticidade para cada idade, conforme o procedimento do item 4.1.7.1.

Foram realizados ensaios de absorção capilar, baseados na NBR 9778 (2012), nos concretos de resistência convencional e de alto desempenho, antes do ataque e após 112

dias de carbonatação acelerada, a fim de se verificar diferenças nas velocidades de ascensão capilar devido ao processo de carbonatação.

Também foram realizados ensaios de absorção por imersão total para determinar o índice de vazios, absorção e massa específica em dois momentos, conforme os procedimentos da NBR 9779 (2005). O primeiro momento diz respeito à absorção por imersão total dos corpos de prova dos concretos de classe C25 e C60 curados aos 28 dias, logo após a distribuição da umidade de 50%, antes de se realizar o ataque. O segundo foi realizado após 112 dias de carbonatação acelerada.

Análise microestrutural:

Como a coloração obtida por fenolftaleína não indica necessariamente a presença ou ausência do hidróxido de cálcio, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e difratometria de raios X para identificar e estimar a quantidade de hidróxido de cálcio e o CaCO_3 presente nas amostras.

Para isso, foram adotados três intervalos de profundidades a partir das bordas até o centro do corpo de prova para serem realizadas as análises. Na Figura 4.24 estão representados os cortes realizados no corpo de prova de 75 mm de diâmetro e 150 mm de altura. Em cada idade de carbonatação, os corpos de prova foram retirados da câmara e, em seguida, foram cortados longitudinalmente na parte central, em serra circular, formando uma placa paralelepipedal de dimensões de 15 x 7,5 cm e espessura de 5 a 6 mm. Após isso, essas placas foram cortadas novamente na longitudinal em três intervalos para análise: região 1 de 0 a 7,5 mm (segmento \overline{OA}), região 2 de 7,5 a 22,5 mm (segmento \overline{AB}) e região 3 de 22,5 a 37,5 mm (segmento \overline{BC}).

A hidratação das amostras foi interrompida por meio de imersão em álcool isopropílico por 7 dias e, após isso, as amostras foram secas utilizando um sistema de vácuo acoplado a um dessecador que foi disposto em estufa a 38 °C por 3 dias, para evitar ao máximo a carbonatação das amostras (KOCABA, 2009).

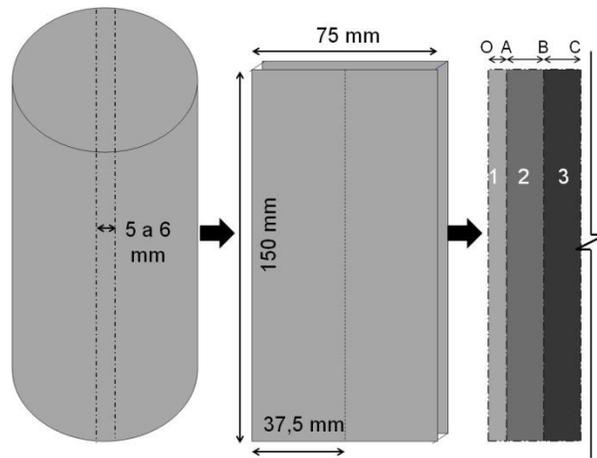


Figura 4.24 – Cortes realizados para análise da profundidade de carbonatação.

Na Figura 4.25 está representado o esquema de preparação das amostras com interrupção da hidratação para posterior realização dos ensaios de difratometria de raios X e termogravimetria. Cada amostra dos respectivos intervalos citados anteriormente foi quebrada e moída cuidadosamente em almofariz, com álcool isopropílico, visando permitir ao máximo a retirada dos agregados graúdos e parte dos miúdos. Após a cominuição, as amostras embebidas no álcool isopropílico por 7 dias foram peneiradas na peneira de 75 μm , permitindo a retirada de agregados finos. Os materiais que passaram pela peneira foram submetidos a um sistema de filtragem e, em seguida, foram levados para secagem a 38 °C com sistema de vácuo durante 7 dias. Após esta etapa, As amostras foram embaladas por meio de seladora a vácuo para evitar carbonatação até o momento das análises.



Figura 4.25 – Esquema de preparação das amostras para análise: corte da parede central do corpo de prova, corte das faixas, exemplo de corte no da amostra, moagem das faixas em álcool, peneiramento para retirada de agregados, retirada do excesso de álcool e coleta de material para secagem a vácuo.

Como foram produzidos 6 tipos de concreto com 5 idades de carbonatação e, a cada idade, tem-se três profundidades, totalizando 90 amostras, foi necessário selecionar algumas amostras para as análises. Assim, foram selecionados para análise os concretos convencionais CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% e, os de alto desempenho CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, nas idades de 0, 4 e 16 semanas de carbonatação.

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento SDT Q600 (descrita no item 4.2.1.2) em ambiente com gás de arraste de nitrogênio (N₂) a uma vazão de 100 mL/ min, com temperatura variando de 23 a 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min. Também foi utilizada isoterma a 38 °C, alcançada com taxa de 1 °C/min, e mantida durante 1 h, para reduzir a água livre presente na amostra e os erros devido à umidade ambiente durante manipulação.

As quantificações das águas combinadas com os produtos de hidratação foram realizadas através da curva termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG), conforme representação da Figura 4.26. Na qual se estabelece que as perdas de água combinada com a etringita (AFt), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e as fases dos aluminatos hidratados

ocorrem em temperaturas em torno de até 350 °C. A perda de água combinada com o hidróxido de cálcio (CH) ocorre com um pico entre 350 °C e 500 °C, seguido da descarbonatação do carbonato de cálcio (CC) em temperaturas em torno de 550 °C a 800 °C. Esses intervalos de decomposição dos produtos a base de cimento estão de acordo com os encontrados na literatura disponível (TAYLOR, 1997; RAMACHANDRAN, 2001; DWECK *et al.*, 2008).

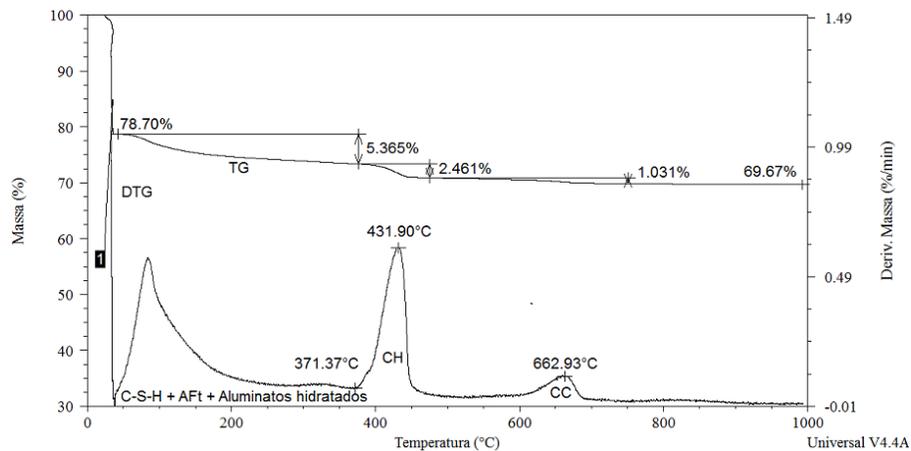


Figura 4.26 – Curva típica TG/DTG, com indicação das perdas de água combinada com os hidratos (até temperatura em torno de 371 °C), água ligada ao CH e a descarbonatação do CC.

Para a quantificação, as perdas de massa foram divididas pela massa calcinada da amostra de concreto a 1000 °C, conforme Equação 4.12. As perdas de massa referentes ao CH e ao CC presentes nos concretos foram determinadas utilizando os percentuais de perdas teóricas de cada composto (Equação 4.13 e 4.15) usando as Equações 4.14 e 4.16. Além disso, para efeito de cálculo foram utilizados os resultados termogravimétricos de massa calcinada do cimento e da CBCA.

$$M_C = \frac{\%M}{M_{1000}} \times 100 \quad (4.12)$$

Onde,

M_C : Porcentagem da perda de massa em base calcinada da amostra;

$\%M$: Porcentagem de perda de massa com relação à massa inicial de amostra;

M_{1000} : Porcentagem de perda de massa a 1000 °C.



$$100\% \rightarrow 75,68\% + 24,32\%$$

$$M_{\text{CH}} = \frac{\%M_{\text{C}}(\text{CH})}{24,32} \times 100 \quad (4.14)$$

Onde,

M_{CH} : Percentual do teor de hidróxido de cálcio (CH) na base da massa calcinada da amostra;

$\%M_{\text{C}}(\text{CH})$: Porcentagem de perda de massa do CH em base calcinada de cimento.



$$100\% \rightarrow 56,00\% + 44,00\%$$

$$M_{\text{CC}} = \frac{\%M_{\text{C}}(\text{CC})}{44,00} \times 100 \quad (4.16)$$

Onde,

M_{CC} : Porcentagem do teor de carbonato de cálcio (CC) na base da massa calcinada da amostra;

$\%M_{\text{C}}(\text{CC})$: Porcentagem de perda de massa do CC em relação à massa calcinada de cimento.

As difratometrias de raios X para estudo da carbonatação foram realizadas no equipamento de D4 Endeavour com radiação monocromática de Cobalto (Co $K\alpha_1$), conforme descrito no item 4.2.1.2. A tensão adotada foi de 40 kV e corrente de 40 mA, a velocidade do goniômetro foi de 0,03(20) por passo, tempo de contagem de 0,3 segundos. A análise varreu ângulos de 5 a 75 ° e foi usado filtro de ferro.

4.4 Ataque de Concretos por Ácido Sulfúrico

4.4.1 Dosagem e produção e cura dos concretos

Nesse estudo foram confeccionados concretos com CBCA nas duas classes de concretos (C25 e C60), conforme mencionados anteriormente.

Para cada tipo de concreto e respectivo teor de substituição foram confeccionados 35 corpos de prova cilíndricos de 75 mm de diâmetro e 150 mm de altura, obedecendo ao critério do diâmetro pela ASTM C267 (2001). Também foram moldados três corpos de prova prismáticos de seção 75 x 75 mm e comprimento de 285 mm, para as medidas de variação linear. Os corpos de prova foram levados à cura por imersão em água com cal por 29 dias antes do início do ataque por ácido.

Aos 29 dias de idade, os corpos de prova foram lavados em água corrente e, em seguida, transportados rapidamente (em recipientes com água) até o local onde se encontravam os recipientes com soluções ácidas. Este procedimento foi utilizado visando evitar retração por secagem.

4.4.2 Procedimento para teste acelerado de ataque por H₂SO₄ – Condições de exposição, variação de massa e comprimento

Como não há norma específica para ataque ácido, foram empregadas algumas considerações da ASTM C 267 (2001) e da ASTM C 1012 (2013) para a simulação do ambiente agressivo dos esgotos urbanos. O volume de solução adotado foi $4 \pm 0,5$ vezes o volume dos corpos de prova de concretos. Aos 29 dias de idade os corpos de prova de cada mistura foram imersos em solução com 1% de ácido sulfúrico (98%) para manter o pH da solução em $1 \pm 0,5$, que é representativo de ambientes agressivos e é utilizado por diversos laboratórios para o estudo de ataque em estruturas destinadas a esgotos (MEYER e LEADBETTER, 1970; ATTIOGBE e RIZKALLA, 1988; CHANG *et al.*, 2005).

Para o ensaio foram utilizados recipientes plásticos de polipropileno de volume útil de 56 litros cada. Cada concreto produzido foi disposto em dois recipientes de forma a manter a proporção do volume de sólidos/solução em 1:4, como pode ser visualizado na Figura 4.27. O ensaio foi realizado em sala com ambiente climatizado na temperatura de 22 ± 1 °C. Também foram utilizadas grades plásticas no fundo do recipiente para manter todas as faces dos corpos de prova em contato com a solução.

As medidas de pH da solução foram realizadas diariamente por meio de pH-metro eletrônico, com resolução de 0,01 pH. Após atingir os limites de pH previamente estabelecidos ($1 \pm 0,5$), a solução foi substituída. Além disso, a cada retirada de corpos de prova durante o ataque, o volume de solução foi corrigido para manter a proporção.



Figura 4.27 – Ensaio de ataque ácido nos concretos convencionais e de alto desempenho com 0%, 10% e 15% de CBCA.

O ataque por ácido se deu apenas por imersão total, sem ciclos de molhagem e secagem. As variações de massa e comprimento das amostras, submetidas ao ataque, foram de realizadas nas idades de 0, 7, 14, 28, 56, 91 e 119 dias de contato com a solução.

Como a variação de massa é um indicador da taxa de degradação do concreto sujeito a ataques ácidos, as perdas e ganhos de massa dos corpos de prova foram determinadas na condição saturada superfície seca (M_{SSS}) em cada idade de ataque. As medidas de variação de massa foram realizadas por meio de balança, capacidade de 4000 g

e resolução de 0,01 g (Figura 4.28a). Essas variações foram calculadas com base na ASTM C 267 (2001), mediante o uso da Equação 4.17.

$$\Delta M_t = \frac{m_{sss,t} + m_{sss,i}}{m_{sss,i}} \times 100 \quad (4.17)$$

Onde,

ΔM_t : Variação de massa no tempo t;

$m_{sss,t}$: Massa saturada superfície seca determinada no tempo t;

$m_{sss,i}$: Massa saturada superfície seca inicial.

Além disso, devido à variada composição química da CBCA e o tipo de ácido utilizado, também foram determinadas as variações lineares de comprimento das amostras prismáticas submetidas ao ataque ácido, na condição saturada superfície seca, para verificação da expansão devido a possível formação de etringita. A variação de comprimento foi realizada com auxílio de um sistema de pórtico e relógio comparador digital com resolução de 0,001 mm, de acordo com o esquema da Figura 4.28b. Os cálculos das variações de comprimento dos corpos de prova foram realizados com base na ASTM C1012 (2013) através da Equação 4.18.

$$\Delta L_t = \frac{L_{sss,t} + L_{sss,i}}{L_{inv}} \times 100 \quad (4.18)$$

Onde,

ΔL_t : variação de comprimento no tempo t;

$L_{sss,t}$: comprimento do corpo de prova na condição saturada superfície seca determinada no tempo t;

$L_{sss,i}$: comprimento do corpo de prova na condição saturada superfície seca inicial.

L_{inv} : comprimento nominal da barra invar de 250 mm.



(a)



(b)

Figura 4.28 – Medidas realizadas nos corpos de prova: (a) Aquisição dos dados de massa na condição saturada superfície seca e; (b) medidas do comprimento realizadas nos corpos de prova.

Durante todo o ensaio, a retração por secagem dos corpos de prova foi evitada, de forma que as amostras eram mantidas sempre imersas até o momento das medidas e durante as trocas das soluções.

4.4.3 Resistência mecânica, absorção capilar, índices físicos e análises microestruturais

Durante o processo de ataque ácido, foram realizados ensaios de resistência à compressão das amostras, com base na NBR 5739 (2007), nas idades de ataque de 0, 28, 90 e 119 dias. Para o ensaio foi utilizada prensa servo-hidráulica Shimadzu de 1000 kN, conforme descrita no item 4.2.7.1. Os corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à compressão foram faceados em um torno mecânico para regularizar o topo e a base. Os resultados de resistência foram obtidos a partir da média de quatro corpos de prova cilíndricos de 75 mm de diâmetro e 150 mm de altura nas idades de 0, 7, 28, 56 e 119 dias. Ressalta-se que grande parte da literatura encontrada analisa os resultados de ganho ou perda de resistência à compressão em função do valor inicial de resistência (28 dias de cura ou 0 dia de exposição). Devido a isso e pela grande quantidade de solução a ser manuseada,

optou-se por não realizar ensaios de resistência, com os corpos de prova submersos em água, concomitante aos tempos de ataque.

Foram determinados os índices físicos, com base na NBR 9779 (2005), e a absorção capilar, pela NBR 9778 (2012), antes do ataque e após 119 dias em contato com a solução ácida, para verificar as mudanças provenientes do ataque.

Análise microestrutural:

Para o estudo da microestrutura foram obtidas micrografias por meio de um microscópio óptico Nikon SMZ800 (Figura 4.29), para verificar a degradação dos concretos e as alterações das zonas atacadas. Além disso, imagens foram obtidas em MEV Tabletop TM3000, da HITACHI (Figura 4.30), com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado, operando com tensão de 15 kV e distância de trabalho da amostra até a lente de 8 a 9 mm. A análise consistiu na identificação das estruturas e elementos químicos presentes nas camadas degradadas de amostras fraturadas.



Figura 4.29 –: Microscópio óptico.



Figura 4.30 – Microscópio eletrônico de varredura.

As análises de difratometria de raios-X foram realizadas nos materiais degradados a partir da superfície dos corpos de prova durante o processo de imersão. Os resíduos analisados foram secos previamente em estufa a 60 °C, em seguida foram peneirados, sendo utilizado apenas o resíduo passante na peneira de 45 μm . Os difratogramas de Raios-X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha 1$, voltagem de ensaio de 40 kV e corrente de 40 mA. A coleta de dados foi realizada entre os ângulos de Bragg 4 a 80 °, com velocidade do goniômetro de 0,02 ° por passo e tempo de contagem de 1 segundo por passo. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker DiffracPlus.

Também foram determinadas as composições químicas dos materiais degradados da superfície dos corpos de prova através do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, o EDX 720 da Shimadzu (Figura 4.31).



Figura 4.31 – Espectrômetro de fluorescência de raios X – EDX 720.

4.5 Ataque de Concretos por Sulfato de Sódio

A metodologia utilizada no ataque por sulfatos foi similar à descrita no ataque por ácido sulfúrico. Dessa forma, a descrição da metodologia experimental foi simplificada, dando ênfase aos pontos principais.

4.5.1 Dosagem e produção e cura dos concretos

Para esse estudo foram também confeccionados concretos com CBCA em duas classes de resistência, convencional (C25) e de alto desempenho (C60), conforme mencionados anteriormente no estudo de carbonatação.

Para este estudo foram confeccionados 32 corpos de prova cilíndricos de 75 mm de diâmetro e 150 mm de altura, obedecendo ao critério do diâmetro recomendado pela ASTM C267 (2001) e três corpos de prova prismáticos de seção 75 x 75 mm e comprimento de 285 mm, para as medidas de variação de massa e comprimento linear. Essa quantidade de corpos de prova foi produzida para cada classe e teor de substituição de cimento por CBCA, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente para análise de ataque por ácido sulfúrico, bem como o a idade de cura dos concretos (ver item 4.4.1).

4.5.2 Procedimento para teste acelerado de ataque por Na₂SO₄ – Condições de exposição, variação de massa e comprimento

As condições e procedimentos de exposição dos concretos ao ataque por sulfatos foram realizados com base na ASTM C 1012 (2013) e ASTM C 267 (2001). Para isso, foram produzidas soluções de sulfato de sódio (Na₂SO₄) na proporção de 50 g de Na₂SO₄ por litro de água. O volume de solução adotado foi $4 \pm 0,5$ vezes o volume dos corpos de prova de concretos. Após 29 dias de cura os corpos de prova foram imersos em solução de sulfato de sódio com pH da solução de 6 a 8, sendo esse tempo de cura considerado como sendo a idade inicial de exposição em solução de sulfato de sódio (0 dia em ambiente agressivo). Durante a manipulação para realização das medições os corpos de prova foram mantidos úmidos para evitar a retração por secagem.

Para o processo de exposição, o volume de corpos de prova utilizados para cada mistura correspondeu a um volume de solução em torno de 85 litros, ou seja, a cada medição o volume total de solução chegou a cerca de 510 litros e foi reduzindo a cada idade de rompimento dos corpos de prova expostos. As soluções foram trocadas a cada 28 dias. A Figura 4.32 ilustra o condicionamento dos corpos de prova nos recipientes com solução de sulfatos em sala climatizada, com temperatura de 22 ± 1 °C. A cada idade de medição e troca de solução, o volume de solução foi preparado 24 horas antes. Esse volume de solução também foi corrigido à medida que os corpos de prova eram retirados para realização dos ensaios. Os recipientes, pH-metro e condições ambientes laboratoriais foram os mesmos descritos anteriormente no processo de ataque ácido.

As variações de massa e de comprimento linear foram determinadas utilizando as Equações 4.17 e 4.18, que também foram descritas anteriormente (ver item 4.4.2). A ASTM C 1012 (2013) recomenda que as medições de variação de comprimento sejam realizadas durante um período de 12 meses, ou de 18 meses em casos especiais de agressividade alta. Para determinar as variações de massa e de comprimento, as medições foram realizadas a cada 28 dias, durante o tempo de 392 dias para os concretos de resistência convencional. Esse período de exposição foi adotado por ser o tempo máximo no qual os corpos de prova do concreto convencional de referência (CC-CBCA-0%) suportaram as degradações severas ocorridas. Por outro lado, nos concretos de alto

desempenho as degradações foram bem menores que as apresentadas pelos concretos convencionais. Nesses concretos de alto desempenho as medições foram realizadas por um período maior de tempo para que fosse observada alguma degradação, dessa forma, a exposição se estendeu por um período de 532 dias.



Figura 4.32 – Ensaio de ataque por sulfato nos concretos convencionais e de alto desempenho com 0%, 10% e 15% de CBCA.

4.5.3 Resistência mecânica, absorção capilar, índices físicos e análises microestruturais

Os ensaios de resistência à compressão das misturas foram realizados nas idades de 0, 168, 224, 280 e 336 dias de exposição à solução de sulfatos. O ensaio de resistência foi realizado tomando como base as prescrições da NBR 5739 (2007). Para isso, foi utilizada prensa servo-hidráulica Shimadzu de 1000 kN, descrita no item 4.2.7.1. Os corpos de prova cilíndricos utilizados no ensaio de resistência à compressão foram previamente faceados, antes da imersão na solução.

Os índices físicos e a absorção por ascensão capilar foram determinados com base na NBR 9779 (2005) e NBR 9778 (2012), respectivamente, antes e após 336 dias de exposição aos sulfatos, para verificar as mudanças ocorridas.

Análise microestrutural:

Para análise da microestrutura foram realizadas micrografias em MEV Tabletop TM3000, da HITACHI, com equipamento de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado, já descrito anteriormente. Essa análise consistiu na identificação de algumas estruturas presentes nos poros, em amostras fraturadas após o processo de degradação. Também foram realizadas análises por meio dos equipamentos já mencionados de difratometria de raios-X, termogravimetria e composição química nos resíduos lixiviados dos corpos de prova atacados após o ensaio de absorção capilar.

5 REULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 *Materiais Utilizados e Dosagem dos Concretos*

5.1.1 Moagem da cinza e características da CBCA ultrafina

Na Figura 5.1 são apresentadas as curvas granulométricas da CBCA após moagem nos tempos de 8, 15, 30, 60, 120 e 240 min. O objetivo da etapa de moagem foi a obtenção de cinzas com tamanho médio característico (D_{50}) menor que 10 μm . Esse tamanho médio de partículas foi adotado devido aos estudos com CBCA mostrarem atividade pozolânica adequada e melhorias nas propriedades de materiais cimentícios, conforme os resultados de CORDEIRO (2006), GANESAN *et al.*(2007^a) e CHUSILP *et al.* (2009^a). Através das curvas granulométricas pode-se observar que o tempo de moagem de 120 min foi suficiente para obter o D_{50} abaixo de 10 μm , de maneira que, todo lote de cinza do bagaço foi submetido a esse tempo de moagem.

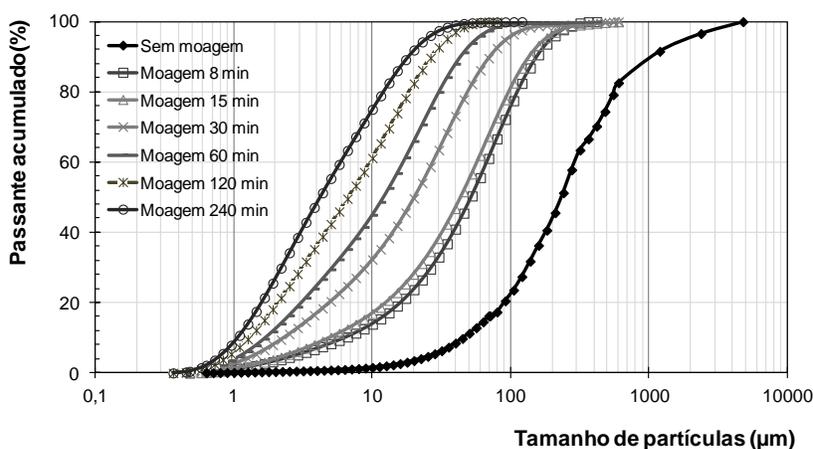


Figura 5.1 – Curvas granulométricas obtidas em diferentes tempos de moagem.

Após a moagem por 120 min, a CBCA foi quarteada novamente na forma de pilha triangular alongada e, após isso, seguiu para a caracterização. A CBCA ultrafina apresentou distribuição granulométrica semelhante à amostra retirada durante o estudo de moagem, com tamanho médio (D_{50}) de 6,6 μm e D_{80} de aproximadamente 17,2 μm , como mostra a curva granulométrica da Figura 5.2.

O tamanho médio de partículas de 6,6 μm , obtido durante 120 min de moagem, foi semelhante aos resultados obtidos por CORDEIRO *et al.* (2008), que conseguiram um tamanho médio em torno de 6 μm durante o tempo de 60 min. Tanto a CBCA dos autores citados quanto a obtida nesta pesquisa apresentaram superfície específica Blaine em torno de 640 m^2/kg . A obtenção de tamanhos com de partículas de CBCA semelhantes, com o dobro do tempo de moagem, deve-se ao tamanho médio que as cinzas residuais apresentavam antes do processo de moagem. CORDEIRO (2006) e CORDEIRO *et al.* (2008) iniciaram a moagem com cinzas residuais de tamanho médio em torno de 80 μm e a cinza residual do presente trabalho apresentava tamanho médio de 200 μm .

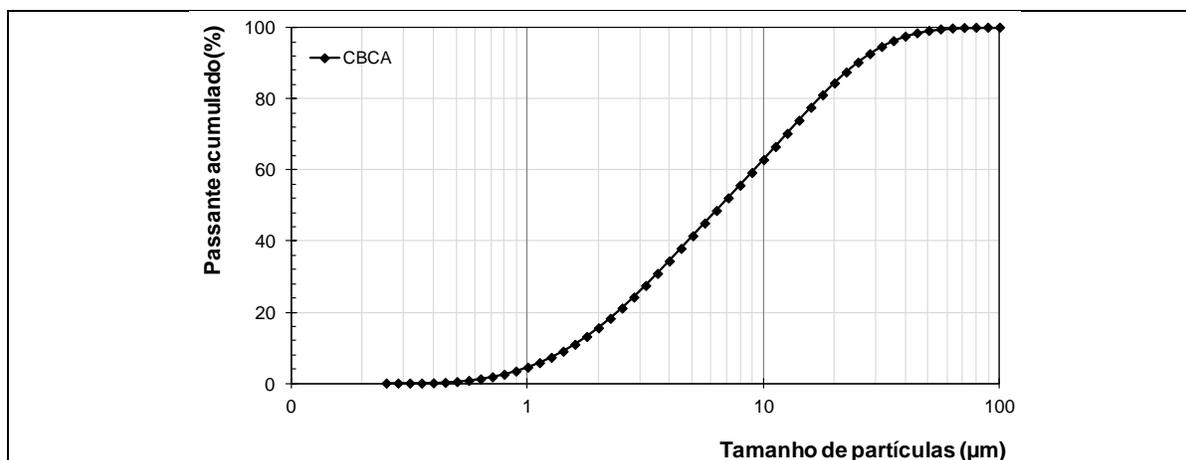


Figura 5.2 – CBCA ultrafina após 120 min de moagem.

Na Figura 5.3 pode ser observada a a morfologia das partículas de cinza residual antes do processo de moagem por 120 min. A amostra de cinza residual apresentou partículas com morfologia e tamanhos bastante variados, com estruturas alongadas, tubulares e porosas bem características da planta de origem (Figura 5.3a-c). Notou-se

também a presença de partículas maiores, de estrutura conchoidal e angulosa, devido à contaminação por quartzo aderido à cana durante a colheita. Essa contaminação também foi observada por FREITAS (2005), CORDEIRO *et al.*(2008) e FRIAS *et al.* (2011). Após a moagem de 120 minutos, a CBCA apresentou partículas bastante reduzidas (Figuras 5.3d-f). Nas micrografias com ampliações de 50x (Figuras 5.3a) foi possível notar a ampla faixa de partículas presentes na cinza residual, na qual se observou tamanhos de cinza do bagaço com tamanhos em torno de 300 μm e, após a moagem, as partículas apresentaram maior uniformidade de tamanho (Figuras 5.3b). Mesmo com ampliação de 1000x observou-se partículas de cinza com tamanho abaixo de 10 μm e algumas maiores que possivelmente é devido ao quartzo presente, de difícil moagem em relação à cinza residual (Figura 5.3f).

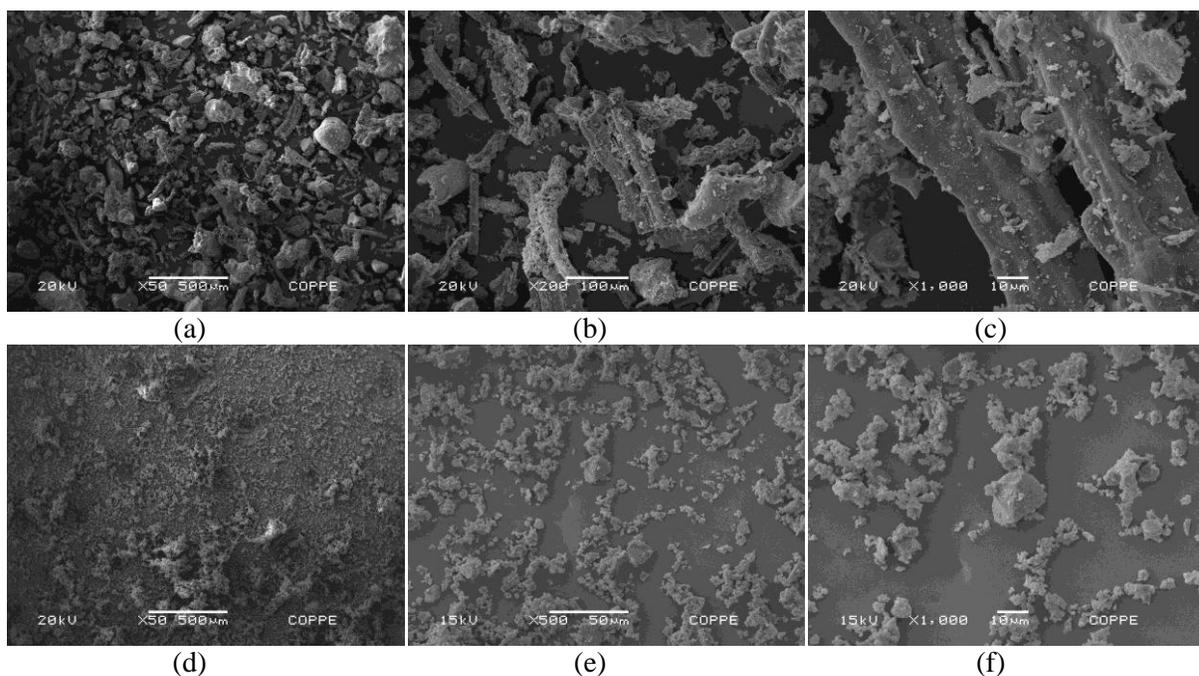


Figura 5.3 – Morfologia das partículas: (a) morfologia e tamanho de partículas presentes na cinza residual; (b) estrutura tubular e porosa da cinza residual; (c) detalhe da estrutura alongada da cinza residual; (d) visão geral da cinza cominuída durante 120 min; (e) morfologia das partículas de CBCA após moagem de 120 min e; (f) detalhe das partículas após moagem.

O valor de massa específica encontrada para a CBCA foi de 2594 kg/m^3 . Esse elevado valor foi atribuído à contaminação por quartzo e ao reduzido teor de carbono.

Ressalta-se que CORDEIRO (2006) encontrou valores semelhantes com cinzas do bagaço produzidas em queimas com temperaturas entre 700 a 800 °C.

Na Figura 5.4 podemos visualizar os gráficos de análise térmica por meio das curvas TG/DTG e DTA realizadas com nitrogênio (N₂). Na análise realizada foi identificada, por meio das curvas TG e DTG, uma perda de massa da amostra de CBCA até a temperatura de 200 °C referente à perda de água adsorvida; outras perdas de massa acentuadas foram observadas entre as temperaturas de 350 e 600 °C, que estão associadas à pirólise de matéria orgânica não queimada (lignina hemicelulose e celulose) e ao início da volatilização parcial do carbono presente. As perdas de massa que ocorreram após a temperatura de 600 °C em atmosfera com nitrogênio não foram encontradas na literatura, mas possivelmente foi devido à continuidade do processo de volatilização do carbono, de decomposição de alguns produtos voláteis à alta temperatura ou mesmo de decomposição de sais devido à quantidade de potássio presente na amostra. A perda de massa que ocorreu até a temperatura de 1000 °C em atmosfera de nitrogênio foi de 2,66%, esse valor ficou próximo ao obtido pelo ensaio de perda ao fogo (PF), que foi de 2,70%. Na curva DTA em ara nitrogênio foi observado um pico endotérmico a cerca de 570 °C referente à transformação do quartzo- α em quartzo- β . Na DTA também foi observado um evento exotérmico em cerca de 500 °C que indica ocorrência de degradação oxidativa do carbono presente na amostra.

Com a análise foi possível verificar o real teor de cinza do bagaço ao final da queima a 1000 °C e corrigir o percentual da massa dessa cinza utilizada em substituição parcial ao cimento para fins de cálculo da água combinada, teor de hidróxido de cálcio e teor de carbonato de cálcio presentes nas amostras dos concretos.

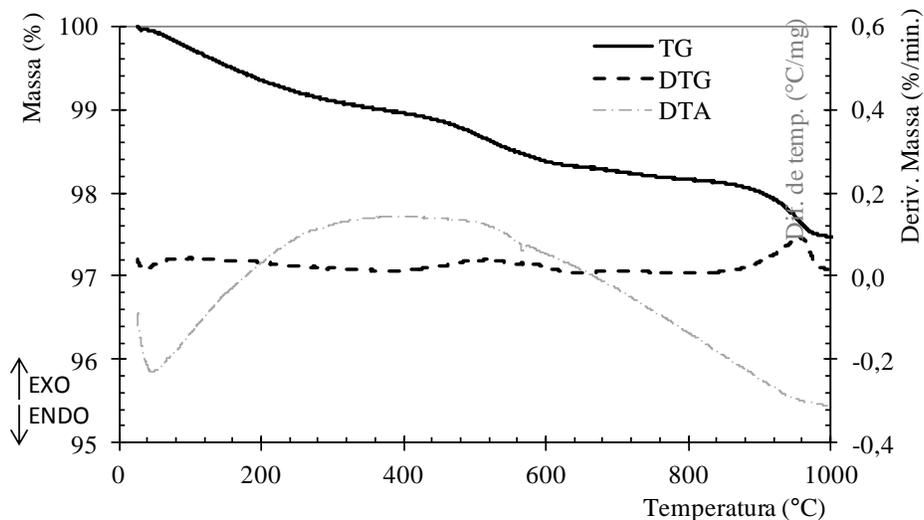


Figura 5.4 – Gráfico de TG, DTG e DTA da CBCA moída com em nitrogênio (N₂).

As fases cristalinas presentes na CBCA foram o quartzo, a cristobalita e o microclínio (Figura 5.5), o que é indicativo de contaminação com solo argiloso e que a cinza foi submetida a uma temperatura de queima acima de 800 °C. Tais resultados também foram observados por FREITAS (2005), CORDEIRO *et al.* (2008) e CORDEIRO *et al.* (2010), em seus estudos com CBCA.

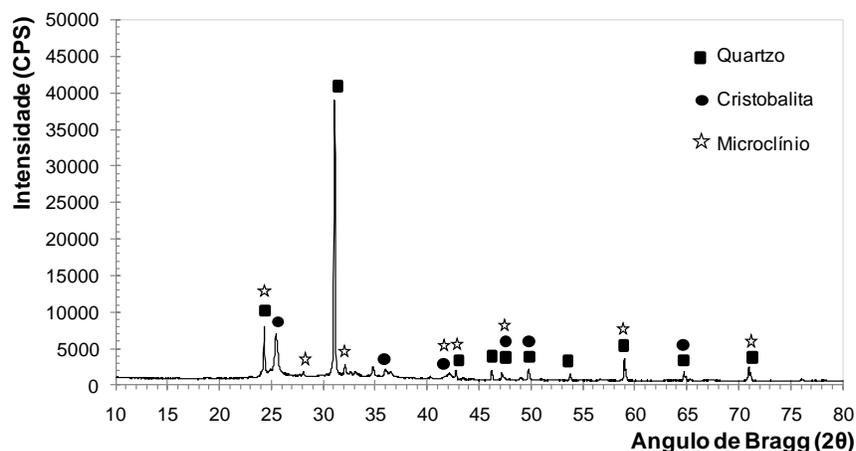


Figura 5.5 – Difratograma da CBCA.

Na Figura 5.6 está representado o resultado do difratograma de raios X pelo método de Rietveld da CBCA ultrafina. Observou-se uma boa concordância no refinamento entre o difratograma experimental (linha azul) e o calculado (linha vermelha), de forma que as intensidades dos picos foram bem próximas, ou por vezes iguais, e os resíduos ou erro (linha cinza) apresentaram poucos picos de baixa intensidade.

A análise da CBCA apresentou valor de índice de Bragg (R_p) de 7,91%. Esse valor é considerado baixo e ocorreu devido às diferenças nas intensidades dos picos do difratograma calculado e observado, o que gerou um resíduo acentuado principalmente entre os ângulos de Bragg de 30° e 35° (linha cinza).

No que diz respeito aos valores de resíduo ponderado (R_{wp}), o valor encontrado foi de 11,13% e está abaixo do limite máximo de ajuste aceitável que é de 15%, segundo Segundo PAULUK (2008) e CORDEIRO (2009d). O valor estatisticamente esperado para R_{wp} (R_{exp}) foi de 2,4% e o índice de qualidade de ajuste, GOF de 4,7%, foi inferior ao estipulado de 5,0%, indicando um refinamento otimizado.

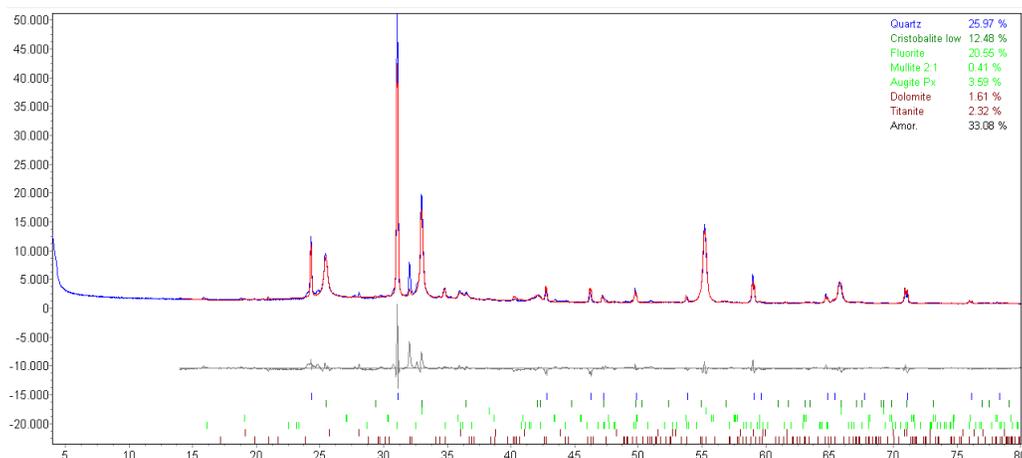


Figura 5.6 – Difratograma da CBCA moída pelo método de Rietveld.

Na Figura 5.7 são apresentadas as distribuições das fases presentes da CBCA obtidas pelo método de Rietveld. Os resultados mostraram um valor de 50,6% de sílica cristalina de, 27,4% de sílica amorfa, 14,2% de materiais amorfos e 7,8% de outros minerais.

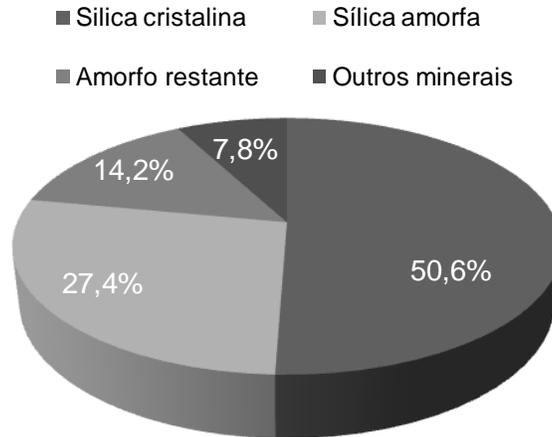


Figura 5.7 – Distribuição de fases da CBCA.

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as principais características químicas e físicas da cinza do bagaço de cana ultrafina utilizada.

Tabela 5.1: Características físicas, químicas e reatividade da CBCA

Análise química*			Atividade pozolânica	
Compostos		%		
Dióxido de silício	SiO ₂	78,00	IAP com cimento (%)	90,0
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	2,80	IAP com cal (MPa)	7,5
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	1,20	Chapelle modificado (mg/g)	388
Óxido de cálcio	CaO	3,10		
Óxido de potássio	K ₂ O	5,50		
Óxido de magnésio	MgO	2,40		
Óx. de manganês	MnO	0,11		
Anidro sulfúrico	SO ₃	0,98		
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,65		
Oxido fosfórico	P ₂ O ₅	2,10		
Óxido de titânio	TiO ₂	0,12		
Cloro	Cl	0,11		
Perda ao fogo	P.F.	2,70		
Sílica cristalina	Sílica amorfa	Amorfos restantes		
50,57	27,43	14,21		
			Características físicas	
			Massa específica (kg/m³)	2594
			Sup. específica Blaine (m²/kg)	638
			Compacidade sem SP	0,551
			Compacidade com SP	0,559
			D₈₀ (µm)	17,20
			D₅₀ (µm)	6,63

A reatividade da CBCA foi obtida através dos índices de atividade pozolânica (IAP) com cimento e com a cal, com valores de 90% e 7,5 MPa, respectivamente. Esses valores de IAP com cimento e cal foram superiores aos mínimos de 75% e de 6 MPa, estipulados pela NBR 12653 (1992), o que indica que a CBCA estudada apresenta propriedades pozolânicas. Além disso, CORDEIRO (2006) e CORDEIRO *et al.* (2008) obtiveram IAP com cimento e cal de 89% e 6,7% respectivamente, com cinzas de tamanho similares.

Além disso, a partir dos dados de composição química apresentados na Tabela 5.1 e de acordo com os critérios para classificação de materiais pozolânicos estabelecidos pela NBR 12653 (1992), o valor da soma dos óxidos de silício, ferro e alumínio foi de 82%. A CBCA apresentou perda ao fogo (PF) de 2,7%. Os valores de PF e da soma dos óxidos ficaram dentro dos limites estabelecidos para classificação da cinza como um material pozolânico (NBR 12653, 1992).

A atividade pozolânica também foi determinada pelo método de Chapelle modificado e o resultado obtido foi de 388 mg de CaO/g de CBCA, maior que o mínimo de 330 mg de CaO/g para que o material seja considerado pozolânico. Tal resultado corrobora o valor obtido pelo ensaio de IAP com cal. Além disso, esse comportamento pozolânico pode ser atribuído ao teor de sílica amorfa presente na CBCA, que foi estimado em 27,4% pelo método de Rietveld.

No que diz respeito às compacidades, obtidas pelo ensaio de demanda d'água, a CBCA ultrafina apresentou compacidade experimental sem e com superplastificante de 0,55 e de 0,56, respectivamente. Isso mostrou que a CBCA não foi influenciada pelo superplastificante utilizado. Esse resultado de compacidade assemelha-se ao obtido por CORDEIRO *et al.* (2008), que obteve valor de 0,52 de compacidade experimental para CBCA com tamanho de em torno de 6 μm .

5.1.2 Características do Cimento Portland classe G e do superplastificante Glenium 51

As características físicas e químicas do cimento Portland classe G são apresentadas na Tabela 4.2. O cimento apresentou massa específica de 3196 kg/m³. O tamanho médio

das partículas (D_{50}) foi de aproximadamente 16 μm e D_{80} de 34 μm , como visto na distribuição granulométrica da Figura 5.8. O valor de superfície específica Blaine, fornecido pelo fabricante, foi de 308 m^2/g . Ressalta-se que a superfície específica também foi calculada através da análise granulométrica e obteve-se um valor teórico de 301 m^2/kg , o qual ficou bem próximo do fornecido pelo fabricante. O cimento apresentou compacidade de 0,55 obtida por meio do ensaio de demanda d'água e adquiriu resistência de 36,7 MPa aos 28 dias de idade. A evolução da resistência pode ser observada na Figura 5.9.

Tabela 5.2: Características e propriedades do cimento Portland

Análise química*			Compostos (Bogue)*	
Compostos		%	Fase	Composição (%)
Dióxido de silício	SiO ₂	21,08	C ₂ S	17,99
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,03	C ₃ S	56,68
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	4,97	C ₃ A	2,28
Óxido de cálcio	CaO	63,37	C ₄ AF	15,11
Óxido de magnésio	MgO	2,00		
Anidro sulfúrico	SO ₃	2,40		
Óxido de potássio	K ₂ O	0,41		
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,31		
Perda ao fogo	P.F.	0,85		
Resíduo insolúvel	R.I.	0,37		
Cal livre		0,59		
Eq. alcalino	0,658 x %K ₂ O % Na ₂ O	0,58		
			Características físicas	
			Massa específica (kg/m³)	3196
			Sup. específica Blaine (m²/kg)	307,80
			D_{80} (μm)	33,70
			D_{50} (μm)	15,98
			Compacidade sem SP	0,548
			Compacidade com SP	0,607
			Resíduos #325 (%)	4,40

*Dados fornecidos: Holcim Brasil, Batelada 449/12, produzida em 05/06 e 07/01/12.

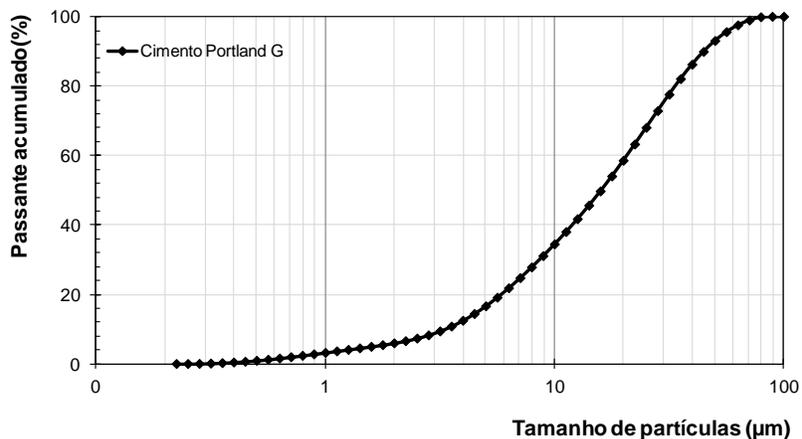


Figura 5.8 – Distribuição granulométrica do cimento Portland.

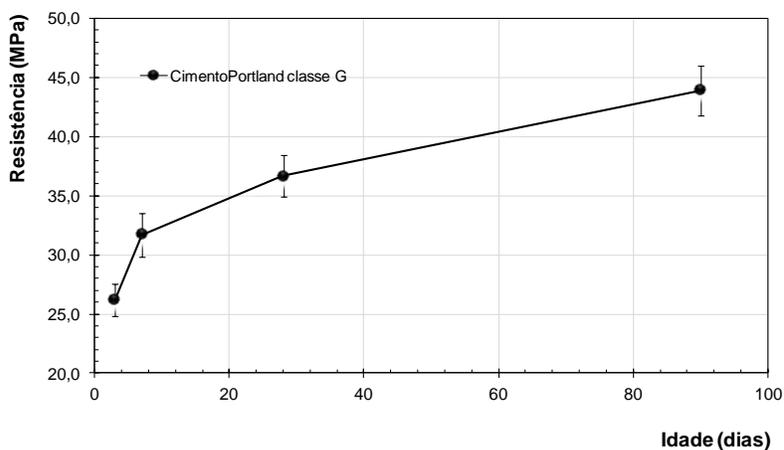


Figura 5.9 – Evolução da resistência média à compressão do cimento Portland.

Os resultados de D_{50} , D_{80} do cimento foram cerca de duas vezes maiores e a superfície específica Blaine ficou em torno da metade dos valores obtidos para a CBCA. Apesar de a CBCA ser mais fina que o cimento e apresentar maior área superficial, com resultados de Blaine em torno de duas vezes maior que o do cimento, as compacidades (sem plastificante) foram muito próximas.

A Figura 5.10 apresenta os resultados de escoamento das pastas em cone Marsh. Observou-se que nas pastas com 0,2% de sólidos do aditivo em relação à massa de cimento,

os três tempos de escoamento apresentaram valores aproximados e não houve redução expressiva no tempo de escoamento com os outros teores de superplastificante. Assim, o valor do ponto de saturação (PS) encontrado foi de 0,2%. Além disso, como não houve mudança expressiva no escoamento em função aos diferentes tempos de ensaio, foi possível concluir que o cimento e o superplastificante foram compatíveis.

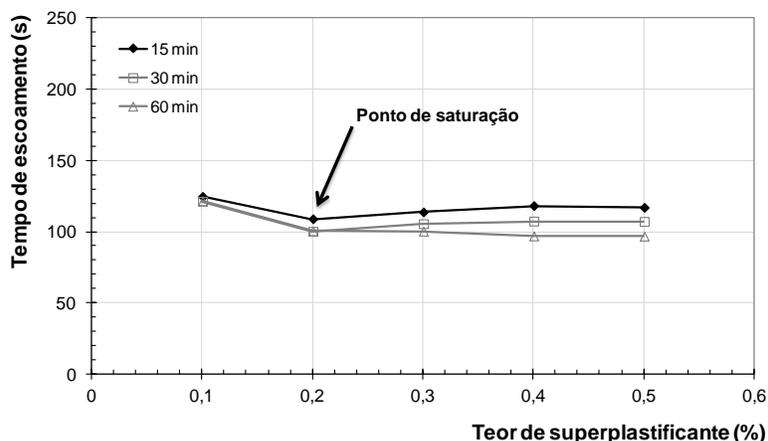


Figura 5.10 – Curvas de escoamento com diferentes teores de superplastificante.

5.1.3 Caracterização dos Agregados

5.1.3.1 Agregado miúdo

O agregado miúdo estava dentro da faixa do limite utilizável proposto pela NBR 7211 (2009), como apresentado na Figura 5.11. Esses limites de graduação e tamanho máximo de característico devem-se ao fato de que eles afetam as proporções de agregados na mistura, bem como a quantidade cimento e água, trabalhabilidade, bombeamento, porosidade e retração, podendo afetar a uniformidade do concreto e proporcionar misturas economicamente impraticáveis. Os agregados situados dentro dos limites estabelecidos apresentam uma boa distribuição granulométrica para produção de concretos mais satisfatórios.

O agregado miúdo utilizado nesta pesquisa ficou com cerca de 40% do material situado na faixa do limite ótimo e 60% na faixa utilizável. Apesar da distribuição o agregado apresenta distribuição

Através da distribuição granulométrica da areia quartzosa foi possível determinar o módulo de finura (MF) de 2,69, o que classificou o agregado como areia média. Além disso, a dimensão máxima característica (DMC) obtida foi de 2,36 mm. Sua massa específica apresentou valores de 2662 kg/m³ e a absorção foi de 0,67%. Esses valores de massa específica e absorção encontram-se dentro das faixas de resultados de areia natural determinadas por GAMBALE *et al.* (1997).

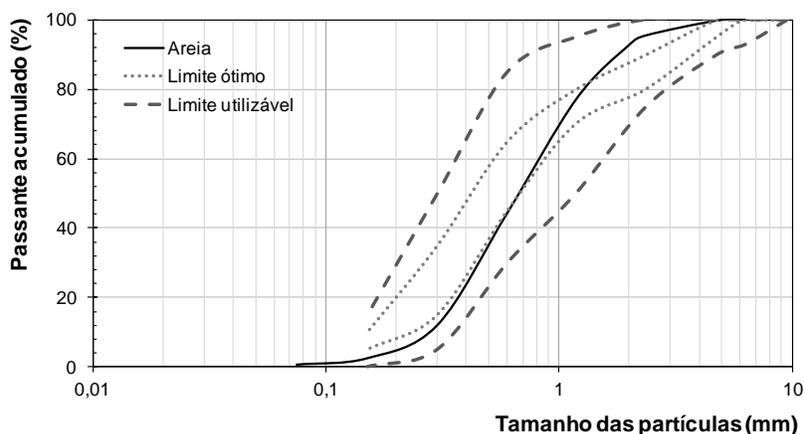


Figura 5.11 – Distribuição granulométrica da areia quartzosa

Para o ensaio de compactação a areia foi dividida em duas classes, utilizando a peneira de 600 µm de abertura como peneira de corte. A opção pela divisão em duas classes se deu pelo fato da curva granulométrica apresentar distribuição contínua e bem graduada, diferente da distribuição uniforme (monoclasse) que o método de empacotamento compressível considera para o cálculo da dosagem de concretos. Na Tabela 5.3 encontram-se as características da areia quartzosa utilizada, além das compactações de suas respectivas classes. Apesar da divisão em duas classes, os resultados de compactação foram bem semelhantes e apresentaram compactação média em torno de 0,61.

Tabela 5.3: Características da areia quartzosa

Distribuição granulométrica		Características granulométricas		
Abertura da peneira (mm)	Material retido (%)	Dimensão máxima (mm)	Módulo de finura	Classificação
6,3	0,1	2,36	2,69	Areia média
4,75	0,3			
2,36	4,3			
2,00	2,8			
1,19	15,5			
0,600	32,9			
0,300	32,3			
0,150	9,5			
0,075	1,8			
Fundo	0,4			
		Características físicas		
		Classe (mm)	Compacidade	
		< 0,6	0,599	
		0,6 – 6,3	0,615	
		Massa específica (kg/m ³)		2662
		Absorção de água (%)		0,67

5.1.3.2 Agregado graúdo

Segundo a análise petrográfica a rocha foi classificada como biotita-titanita granito, isotrópica mesocrática, de granulometria média predominantemente do tipo equigranular. Microscopicamente, sua mineralogia foi formada fundamentalmente por microclina, plagioclásio e quartzo, tendo como minerais máficos a biotita, titanita, minerais opacos, e apatita e zircão como minerais acessórios (Figura 5.12). Os feldspatos presentes apresentaram muitas vezes núcleos com sinais de alteração para sericita (mica branca) e rara calcita nas bordas, assim como a biotita por vezes estava alterada para clorita. Esses minerais secundários foram originados de origem de alteração hidrotermal, o que pode ter ocorrido nas fases finais de solidificação da rocha ou em evento metamórfico de baixo grau, posterior à solidificação da rocha.

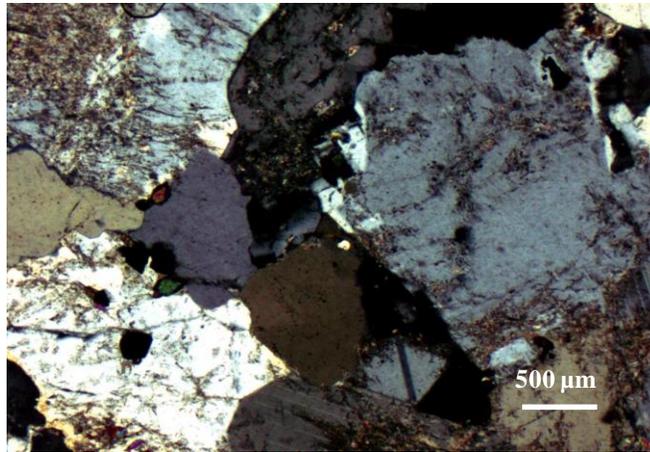


Figura 5.12 – Aspecto micrográfico da rocha com sericitização nas bordas e centro

De acordo com os ensaios de caracterização realizados por SILVA (2015b), a brita granítica utilizada no presente trabalho apresentou de resistência à compressão de 124,3 MPa e módulo de elasticidade de 61,9 GPa.

De acordo com a distribuição granulométrica e com os critérios da NBR 7211 (2009), a brita se enquadrou na zona granulométrica (d/D) de 9,5/25, como pode ser observado na Figura 5.13, o que confirmou a classificação do agregado graúdo como brita nº 1. Pela distribuição granulométrica observou-se que a brita granítica apresentou menos de 5% de material passante na peneira de 4,75 mm, o que é aceitável pela norma. O módulo de finura (MF) encontrado foi de 6,87 e o diâmetro máximo característico (DMC) de 19 mm.

Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados referentes às características apresentadas pela brita. A brita apresentou massa específica de 2721 kg/m³ e absorção de 0,45%, de acordo com a NBR NM 53 (2003). Esses valores de massa específica e absorção de água dos agregados também estão de acordo com as faixas de resultados para agregados graúdos determinadas por GAMBALE *et al.* (1997).

A compactidade da brita foi obtida considerando a mesma como um material de classe única (monoclasse). Isso foi estipulado devido à curva granulométrica apresentar distribuição mais uniforme, apesar de apresentar 5% de material fino. Dessa maneira, a compactidade foi determinada resultando em valor igual a 0,59.

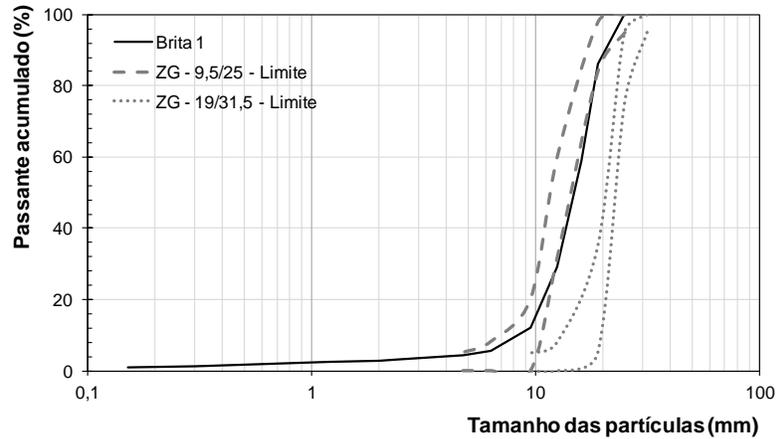


Figura 5.13 – Distribuição granulométrica da brita granítica nº 1.

Tabela 5.4: Características da brita granítica

Distribuição granulométrica		Características granulométricas	
Abertura da peneira (mm)	Material retido (%)	Dimensão máxima (mm)	Módulo de finura
25	0,0	19,00	6,87
19	13,8		
16	27,4		
12,5	29,6		
9,5	17,0		
6,3	6,5		
4,75	1,2		
2,36	1,4		
2,00	0,2		
1,190	0,4		
0,600	0,5		
0,300	0,6		
0,15	0,4		
Fundo	1,0		
		Características físicas	
		Classe (mm)	Compacidade
		< 25	0,585
		Mas. específica (kg/m³)	2721
		Absorção de água (%)	0,45
		Propriedades mecânicas	
		Resistência à compressão (MPa)	124,3
		Módulo de elasticidade (GPa)	61,9

5.1.4 Dosagem e caracterização dos concretos

Na Tabela 5.5 são apresentadas as proporções das misturas de cada classe de concreto dosada no programa Betonlab Pro3[®], bem como a compactidade dos granulares (g), compactidade do esqueleto (Φ^*) e os valores de abatimento. As compactidades dos granulares para ambos os concretos produzidos permaneceram similares com valor de 0,77, uma vez que as quantidades de agregados ($D > 100 \mu\text{m}$) na mistura foram semelhantes. Já as compactidades do esqueleto ficaram em torno de 0,83 para os concretos convencionais e de 0,85 para os de alto desempenho. Essa diferença se deve a maior quantidade de materiais cimentícios usados nos concretos de alto desempenho, pois a compactidade do esqueleto leva em consideração tanto os agregados como os materiais cimentícios utilizados.

Os valores de abatimento do troco de cone (NBR NM 67, 1998) ficaram dentro da faixa estipulada de 150 ± 20 mm para as duas classes de concreto estudadas. Apesar de algumas misturas se apresentarem perto do limite inferior de trabalhabilidade imposto, não foram observadas segregações e todas as misturas apresentaram-se com boa moldabilidade. A fixação desse limite permitiu observar que a relação superplastificante/cimentícios reduziu com o uso da CBCA, ou seja, a presença de CBCA nas misturas aumentou a fluidez e, conseqüentemente, o abatimento à medida que a quantidade da cinza utilizada aumentava. A redução da quantidade de superplastificante chegou a ser de em torno de 20% para ambas as classes de concretos, com o uso de até 15% de CBCA. Além disso, aparentemente, a utilização da CBCA parece ter proporcionado melhor coesão nas misturas dos concretos. Melhorias na trabalhabilidade de concretos contendo CBCA também foram observadas por CORDEIRO (2006), GANESAN *et al.* (2007a) e BARROSO (2011).

Nas Figuras 5.14 a-c, podem ser observados os concretos durante os ensaios de abatimento do tronco de cone dos concretos convencionais (C25) e, nas Figuras 5.15 a-c, os concretos de alto desempenho (C60) com CBCA, nos teores de 0% (referência), 10% e 15%, respectivamente.

Tabela 5.5: Dosagem e características das misturas.

Classe	Mistura	Cim.	CBCA	Agreg. miúdo	Agreg. graúdo	Água	SP [†]	a/ag	Slump	Φ*	g**
		kg/m ³		(mm)							
C25	CC-CBCA-0%	278,6	-	850,8	1062,9	196,2	0,92	0,70	165	0,828	0,773
	CC-CBCA-10%	250,7	27,9	849,1	1060,8	196,5	0,78	0,70	143	0,829	0,773
	CC-CBCA-15%	236,8	41,8	848,2	1059,6	196,5	0,73	0,70	143	0,829	0,773
C60	CAD-CBCA-0%	465,3	-	815,4	1018,7	163,3	1,53	0,35	165	0,847	0,773
	CAD-CBCA-10%	418,8	46,5	812,2	1014,7	163,8	1,29	0,35	140	0,846	0,773
	CAD-CBCA-15%	395,5	69,8	810,4	1012,5	163,9	1,22	0,35	130	0,846	0,773

†: teor de sólidos do plastificante; Φ*: compacidade do esqueleto não confinado; g**: compacidade dos granulares ($D > 100 \mu\text{m}$).

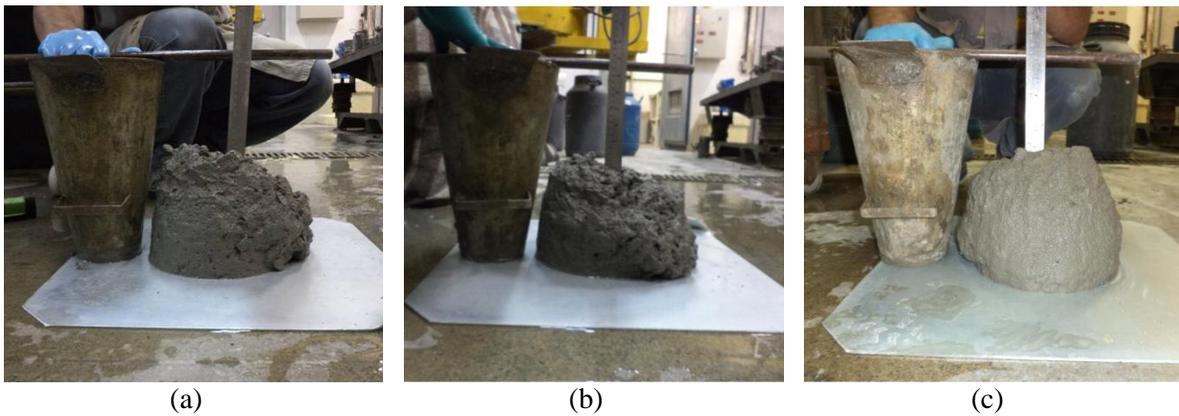


Figura 5.14 – Abatimento do tronco de cone dos concretos convencionais (C25) com 0% (a), 10% (b) e 15% (c) de CBCA.

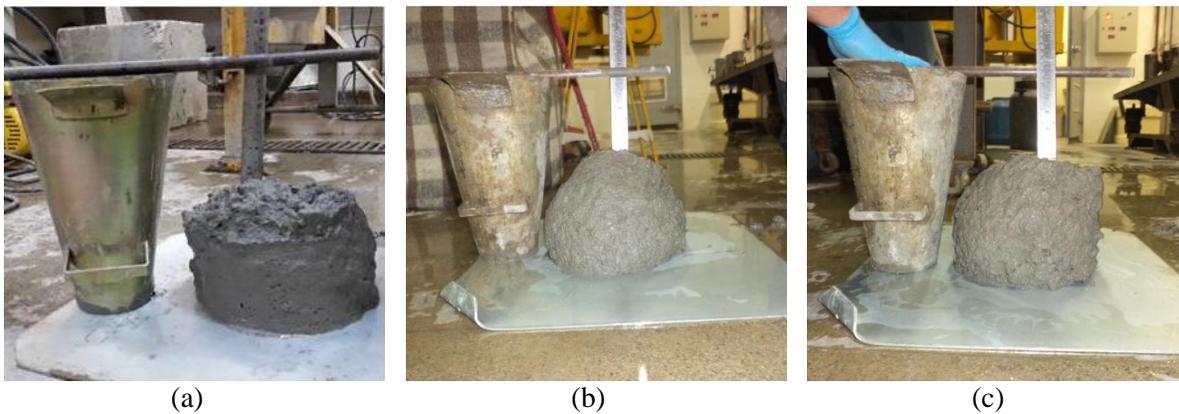


Figura 5.15 – Abatimento do tronco de cone dos concretos de alto desempenho (C60) com 0% (a), 10% (b) e 15% (c) de CBCA.

Na Figura 5.16 são apresentados os resultados da evolução da resistência à compressão dos concretos convencionais durante 365 dias. As resistências à compressão do concreto CC-CBCA-10% foram as que mais se aproximaram dos valores observados para o concreto de referência CC-CBCA-0%. Na Tabela 5.6 são apresentados os valores médios de resistência à compressão e os desvios padrões dos concretos convencionais e de alto desempenho, nas idades de ruptura de 7, 28, 90, 180 e 365 dias.

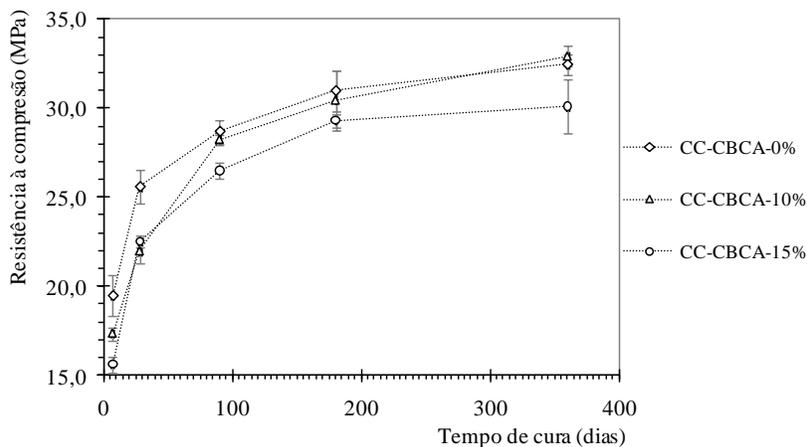


Figura 5.16 – Resistência à compressão dos concretos convencionais nas idades de 7, 28, 90, 180 e 365 dias.

Tabela 5.6: Resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho.

Mistura		Resistência à compressão (MPa) – Desvio padrão (MPa)									
		7 dias		28 dias		90 dias		180 dias		365 dias	
C25	CC-CBCA-0%	19,47	(±1,17)	25,59	(±0,96)	28,69	(±0,63)	30,98	(±1,13)	32,45	(±0,57)
	CC-CBCA-10%	17,33	(±0,37)	21,96	(±0,67)	28,25	(±0,28)	30,45	(±1,69)	32,93	(±0,61)
	CC-CBCA-15%	15,61	(±0,43)	22,52	(±0,34)	26,50	(±0,45)	29,31	(±0,36)	30,10	(±1,54)
C60	CAD-CBCA-0%	53,32	(±0,93)	61,38	(±2,38)	69,37	(±1,47)	72,18	(±4,40)	75,61	(±2,12)
	CAD-CBCA-10%	48,87	(±1,12)	58,19	(±0,27)	66,06	(±1,91)	71,42	(±0,67)	77,30	(±2,76)
	CAD-CBCA-15%	46,74	(±0,45)	54,49	(±1,21)	61,84	(±1,69)	67,64	(±1,37)	72,85	(±1,75)

O concreto convencional CC-CBCA-10% apresentou uma queda nos valores de resistência à compressão, quando comparado com o concreto de referência, em cerca de 11,0%, 14,2%, 1,5%, 1,7% e 1,5% para as idades 7, 28, 90, 180 e 365 dias, respectivamente. Para essas mesmas idades, as quedas observadas para os concretos CC-

CBCA-15% em relação ao concreto de referência foram de 19,8%, 12,0%, 7,6%, 5,4% e 7,2%. Pode-se observar que as diferenças nos valores de resistência entre os concretos contendo CBCA e o concreto CC-CBCA-0% reduziram com o tempo, indicando que a cinza apresenta uma atividade pozolânica lenta.

Foi realizada análise de variância (ANOVA) para comparação entre as resistências mecânicas dos concretos, ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0,10$). Para os concretos convencionais, os valores de resistência não apresentam diferenças significativas entre o concreto referência e o de teor com 10 %, nas idades de 90, 180 e 360 dias. Apesar do concreto CC-CBCA-15% apresentar reduções nos valores de resistência à compressão em relação ao CC-CBCA-0%, a ANOVA mostrou que não houve diferença significativa apenas para a idade de 180 dias.

A Figura 5.17 apresenta a evolução da resistência à compressão dos concretos de alto desempenho (CAD), na qual observou-se a mesma tendência de aproximação com o aumento do tempo de cura dos valores de resistência dos concretos com CBCA, em relação ao concreto de referência.

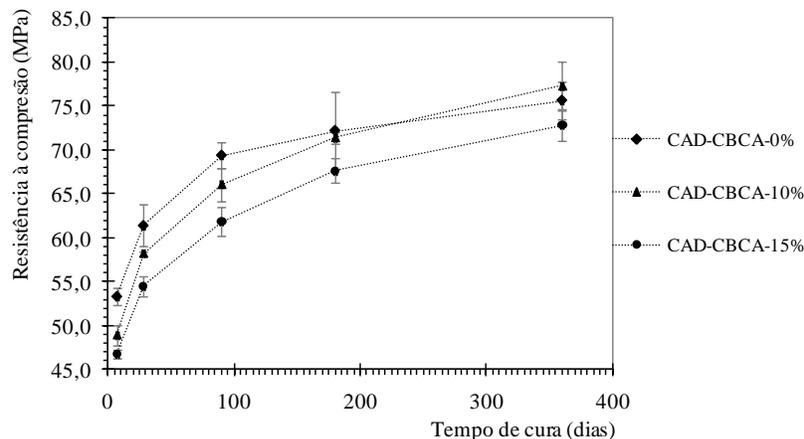


Figura 5.17 – Resistência à compressão dos concretos de alto desempenho nas idades de 7, 28, 90, 180 e 365 dias.

O concreto CAD-CBCA-10% também apresentou queda nos valores de resistência à compressão em relação ao concreto CAD-CBCA-0% até a idade 180 dias e, aos 365 dias houve uma pequena elevação da resistência (Tabela 5.6). Essas reduções nos valores de resistência para o CAD-CBCA-10% foram de 8,3%, 5,2%, 4,8% e 1,1%, nas idades de 7,

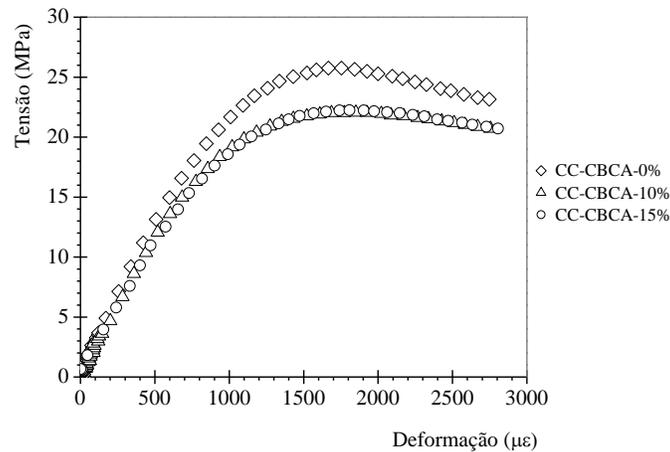
28, 90 e 180 dias, respectivamente, sendo que aos 365 dias de cura esse concreto apresentou aumento na resistência à compressão de 2,2%. Nos concretos CAD-CBCA-15% as quedas nos valores de resistência foram ainda mais acentuadas, sendo de 12,3%, 11,2%, 10,9%, 6,3% e 3,6% para os tempos de cura de 7, 28, 90, 180 e 365 dias. Tais resultados mostraram a mesma tendência observada nos concretos convencionais, que as diferenças nos valores de resistência em relação ao concreto de referência reduzem com o tempo, principalmente para os concretos com 10% de CBCA.

Apesar dessas diferenças nas resistências, a ANOVA mostrou que os concretos de CAD-CBCA-0% e CAD-CBCA-10% não apresentaram diferenças significativas dos valores de resistência à compressão nas idades de 28, 90, 180 e 365 dias. O concreto com 15 % de CBCA não apresentaram diferenças significativas apenas nas idades de cura de 180 e 365 dias.

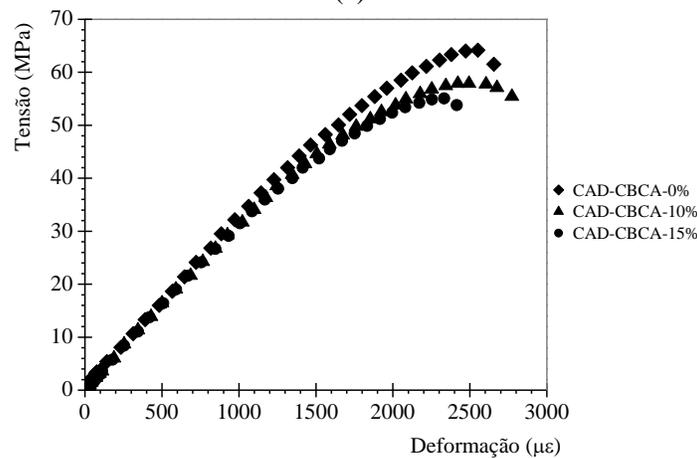
Os valores de resistência à compressão dos concretos convencionais obtidos nesse trabalho foram semelhantes aos obtidos por CORDEIRO (2006). Por outro lado, os valores de resistência à compressão para os concretos de alto desempenho nesta tese foram um pouco abaixo do encontrado pelo autor. Essa diferença observada no concreto de alto desempenho pode ser devido ao fato de que o autor usou uma CBCA com tamanho característico de 2,7 μm e, uma vez que esses concretos apresentam baixa quantidade de vazios e poros mais fechados, a redução do tamanho da CBCA pode melhorar a resistência pelo efeito fíler.

Vale ressaltar que a resistência aos 28 dias é tomada como padrão para produção de estruturas convencionais, porém algumas estruturas sofrem carregamento após 100 dias de idade, como por exemplo, as barragens, o que pode viabilizar a utilização de pozolanas de reatividade lenta para redução dos custos de produção dessas estruturas.

As curvas típicas tensão *versus* deformação dos concretos convencionais e de alto desempenho, de onde foram obtidos os valores dos módulos de elasticidade e das deformações de pico aos 28 dias de idade, são apresentadas na Figura 5.18a e Figura 5.18b.



(a)



(b)

Figura 5.18 – Curvas típicas de tensão vs deformação aos 28 dias de idade: (a) concretos convencionais e; (b) concretos de alto desempenho.

Inicialmente podemos observar reduções nas deformações de pico e das tensões de ruptura dos concretos com CBCA, comparados com o concreto de referência, para ambas as classes de concretos produzidas. Os valores dos módulos de elasticidade, dispostos na Tabela 5.7, apresentaram reduções de 7,6% e 4,7% para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente, em relação ao concreto de referência. Mesmo com estas reduções, os módulos de elasticidade dos concretos convencionais não apresentaram diferenças significativas, segundo a ANOVA ($p < 0,10$), sendo o valor médio do módulo dos concretos convencionais de 22,5 GPa.

Nos concretos de alto desempenho os módulos de elasticidade dos concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram pequeno aumento de 3,9% e 2,2%,

respectivamente, em relação ao concreto de referência. Esses aumentos nos concretos não foram suficientes para promoverem diferenças significativas segundo a ANOVA, de forma que o valor médio de módulo de elasticidade desses concretos foi de 31,7 GPa.

Comportamentos semelhantes na curva tensão *versus* deformação para ambas as classes de concretos foram observadas nos estudos de CORDEIRO (2006). Além disso, DAL MOLIN (2005) afirma que, apesar das pozolanas melhorarem as características da zona de transição e proporcionarem aumentos na resistência à compressão, os módulos de elasticidade dos concretos não sofrem a mesma melhoria.

Na Figura 5.19 são apresentadas as relações entre módulo de elasticidade e resistência à compressão para ambas as classes dos concretos. Essa figura inclui também, a relação entre o módulo e resistência calculado de acordo com a NBR 6118 (2014), segundo a faixa de resistência aos 28 dias e tipo de agregado utilizado. Os resultados evidenciaram que o módulo de elasticidade varia com a resistência à compressão.

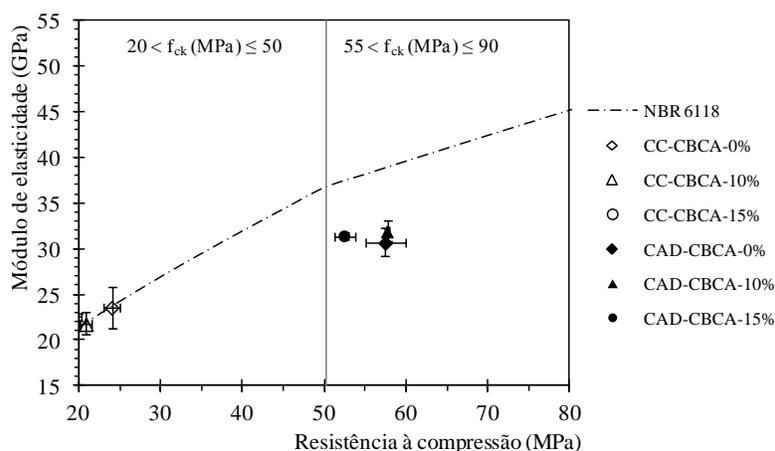


Figura 5.19 – Curvas típicas de tensão vs deformação dos concretos de alto desempenho com 28 dias de idade.

Para os concretos convencionais, os resultados experimentais apresentaram valores próximos aos obtidos através da NBR 6118 (2014), indicando que a expressão fornecida pela norma podem representar os concretos produzidos. Por outro lado, para os concretos de alto desempenho, os resultados experimentais ficaram um pouco fora da faixa calculada pela norma, o que indicou que a expressão utilizada para os concretos de alta resistência

superestima os valores de módulo de elasticidade para concretos com desvio-padrão baixo, como os dos concretos obtidos neste trabalho.

Tabela 5.7: Resultados de propriedades mecânicas e físicas dos concretos.

Característica	Concreto Convencional (CC)			Concreto de Alto Desempenho (CAD)		
	0%	10%	15%	0%	10%	15%
Módulo de elasticidade[†] (GPa)	23,6	21,8	22,5	30,7	31,9	31,4
Deformação de pico ($\mu\epsilon$)	2015,18	1879,50	1788,08	2579,75	2253,21	2131,14
Resistência à tração[†] (MPa)	2,6	2,2	2,3	4,5	4,8	4,4
Iv (%)	11,4	12,2	12,8	2,5	2,6	2,5
δ (kg/m³)	2226	2194	2121	2399	2390	2339
Abs. capilar* (kg/m²)	7,8	4,7	4,6	2,3	1,9	1,7
Abs. capilar** (kg/m²)	15,3	7,5	7,1	3,5	3,1	2,9

[†]: realizado aos 28 dias de idade; *: realizado com 72h; **: realizado com 1650h.

Na Tabela 5.7 também estão dispostos os valores de resistência à tração por compressão diametral do concretos convencionais e de alto desempenho. Os concretos convencionais CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores de 15,4% e 11,5% menores que o CC-CBCA-0%. Essas reduções nos valores observados para os concretos contendo CBCA foram significativas em comparação ao concreto de referência, ao nível de 10% de probabilidade. O valor médio de resistência à tração por compressão diametral desses concretos ficou em torno de 2,3 MPa.

Por outro lado, a comparação com o concreto de referência mostrou que o CAD-CBCA10% apresentou aumento de 6,7% no valor de tração por compressão diametral. Já no CAD-CBCA15% houve uma pequena queda de 2,2%. Tais diferenças observadas não foram significativas entre os concretos com CBCA e o de referência, sendo que o valor médio desses concretos ficou em torno de 4,5 MPa.

As relações entre resistência à tração por compressão diametral e compressão uniaxial apresentaram valores na ordem de 10% para ambos os concretos convencionais, sem e com CBCA. Nos concretos de alto desempenho os valores dessas relações foram de 7% para o CAD-CBCA-0% e cerca de 8% para os CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%. Esses valores de relação estão dentro dos intervalos de 7% a 8% para concretos de alta

resistência e de 8 a 11% para concretos de resistência média e baixa, de acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008).

Os resultados dos índices físicos para os concretos de ambas as classes (CC e CAD) são dispostos na Tabela 5.7. Nos concretos convencionais foram observados aumentos do índice de vazios com a utilização dos teores de 10% e 15% de CBCA, comparados ao concreto de referência aos 28 dias de idade e, ao nível de 10% de probabilidade. Esses aumentos podem ser justificados pela utilização do aditivo superplastificante, que visualmente proporcionou a incorporação de bolhas de ar durante o processo de concretagem, à medida que o teor de CBCA foi aumentando. No que se refere à massa específica, a incorporação de até 10% de CBCA não chegou a proporcionar diferenças significativas comparada com a referência do concreto de resistência convencional, ao contrário do teor de 15% que apresentou massa específica inferior (teste de TUKEY, $p < 0,1$).

Quanto aos concretos de alto desempenho produzidos, os resultados mostraram que não houve diferenças significativas no índice de vazios para os teores estudados. A proporção de cinza no teor de 10% também não alterou de maneira significativa a massa específica do concreto, em relação ao de referência, isso ocorreu apenas com o teor de 15%.

Apesar do maior valor no índice de vazios, os resultados de absorção capilar mostraram que a estrutura de poros presente nos concretos contendo CBCA apresentou menor interconectividade, ou aumento do tamanho de poros, em relação ao concreto de referência, como pode ser observado a seguir nas curvas de ascensão capilar dos concretos convencionais e de alto desempenho da Figura 5.20.

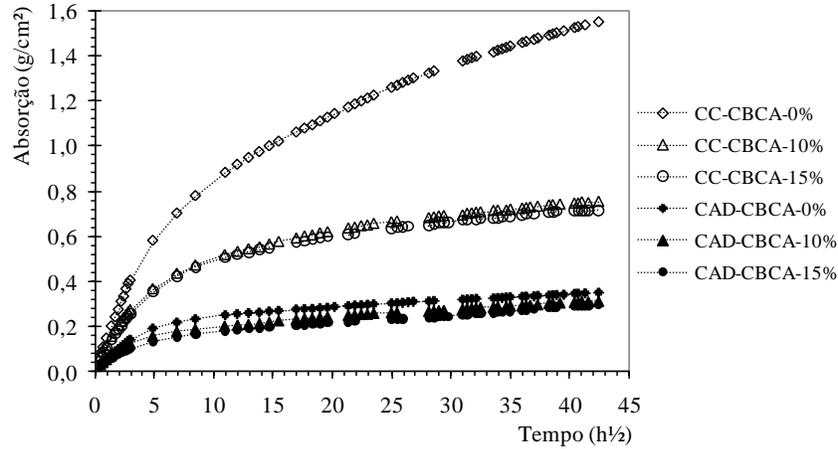


Figura 5.20 – Curvas de ascensão capilar dos concretos convencional e de alto desempenho após 28 dias de idade.

O ensaio de ascensão capilar mostrou que os teores de CBCA nos concretos convencionais e de alto desempenho promoveram, em geral, absorções capilares menores comparados com os concretos de referência, tanto no tempo de ensaio de 72 h (como prescrito na norma) como após o tempo de 1650 h de ensaio.

Os resultados das absorções capilares dos concretos (Tabela 5.7) foram determinados com base na NBR 9779 (2013). Nas primeiras 72 horas de ensaio. No caso dos concretos de classe C25, as reduções nos valores da absorção capilar foram em torno de 40% para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, em relação ao CC-CBCA-0%. Para os concretos de classe, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, essas reduções foram de 17% e 26%, respectivamente, comparados com o CAD-CBCA-0%. Essas reduções nos valores de absorção capilar foram significativas para os concretos de resistência convencional e de alto desempenho contendo CBCA. Para tempo de ensaio de 1650 h, as reduções nas absorções capilares dos concretos convencionais com CBCA ainda continuaram expressivas, em torno de 52%, comparados ao concreto sem CBCA. Em contrapartida, para o tempo de ensaio mais prolongado, os concretos de alto desempenho apresentaram valores numéricos pouco abaixo do concreto de referência, com valores de 11% e 17% para CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente. Apesar dessa queda no valor de absorção observada, esses valores não apresentaram diferenças significativas de acordo com a ANOVA. Reduções na absorção capilar em concretos

contendo CBCA também foram observadas por GANESAN (2007a), que encontraram reduções de até 32% com a utilização de 15% de cinza.

Na Figura 5.21 estão dispostas as curvas iniciais de absorção por ascensão capilar dos concretos convencionais e de alto desempenho, obtidas com base na norma da ASTM C1585 (2013), nas quais a sucção de água ocorre linearmente com a raiz quadrada do tempo. Através desse trecho linear foi determinada a sortividade de cada concreto, através de regressão linear. A sortividade (dada pela inclinação da reta) indicou que a CBCA promoveu uma redução do tamanho de poros em ambas as classes de concreto.

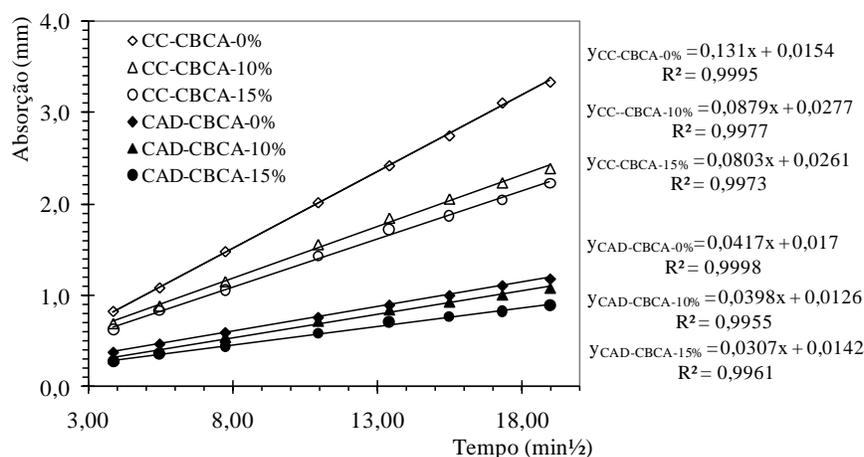


Figura 5.21 – Curvas de sortividade dos concretos convencional e de alto desempenho após 28 dias de idade.

As sortividades obtidas para os concretos convencionais foram de $0,131 \text{ mm/min}^{1/2}$, $0,088 \text{ mm/min}^{1/2}$ e $0,080 \text{ mm/min}^{1/2}$ para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. Nos concretos de alto desempenho as sortividades apresentaram valores menores que os concretos convencionais devido à rede porosa mais fechada, com valores de $0,042 \text{ mm/min}^{1/2}$, $0,040 \text{ mm/min}^{1/2}$ e $0,031 \text{ mm/min}^{1/2}$.

Os concretos convencionais apresentaram uma maior inclinação da reta, o que mostrou a presença de poros maiores que o concreto de alto desempenho, facilitando a entrada do fluido. Os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% mostraram certo paralelismo, tanto no trecho linear quanto no trecho curvo, o que indica que as taxas de fluxo capilar foram semelhantes. O mesmo paralelismo ocorreu nos concretos de alto desempenho CAD-CBCA-0% e CAD-CBCA-10%.

A redução da sortividade é um indicativo da qualidade desses concretos, no que diz respeito ao transporte de fluidos agressivos. Isso pode refletir diretamente na durabilidade dos concretos produzidos com CBCA.

5.2 *Carbonatação Acelerada*

O processo de condicionamento e distribuição da umidade interna dos corpos de prova de concreto curados por 28 dias ocorreu como previsto para ambas as classes de concretos produzidas. Sendo que, os corpos de prova apresentaram perdas de massa dentro do tempo pré-estipulado, de acordo com o procedimento utilizado. Além disso, após o processo de distribuição de umidade interna em estufa a 50 °C não foram constatadas diferenças de massa nos corpos de prova, o que mostrou que não houve evaporação de água presente durante o período de distribuição.

Na Tabela 5.8 são apresentados os resultados de resistência à compressão dos concretos curados aos 28 dias de idade, além dos concretos com distribuição de umidade denominados 28d+UE (curados com 28 dias e com 25 dias de distribuição de umidade), que foram os pontos de partida para o processo de carbonatação. Observou-se que durante a etapa de distribuição de umidade, os concretos apresentaram aumento da resistência à compressão, que foi atribuída à termoativação das reações de hidratação, em ambas as classes de concretos.

Nos concretos convencionais CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% observou-se um aumento da resistência à compressão dos concretos após a distribuição de umidade interna por 25 dias em estufa a 50°C (28D+UE), quando comparados com os valores obtidos aos 28 dias de cura antes dessa distribuição, relatados anteriormente. Após a distribuição de umidade os aumentos foram em torno de 11,4%, 35,8% e 35,9% para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%.

Tabela 5.8: Resistência dos concretos antes e após processo de distribuição de umidade.

Mistura	Resist. à compressão – Desv. Pad.			
	(MPa)			
	28 dias*		28d+UE**	
CC-CBCA-0%	26,04	(±1,00)	29,01	(±1,75)
CC-CBCA-10%	22,81	(±0,79)	30,98	(±1,33)
CC-CBCA-15%	21,30	(±1,80)	28,94	(±1,75)
CAD-CBCA-0%	62,86	(±2,08)	82,34	(±5,13)
CAD-CBCA-10%	62,94	(±1,86)	76,41	(±2,50)
CAD-CBCA-15%	58,80	(±3,41)	75,21	(±2,10)

*: cura imersa aos 28 dias de idade; **: cura por 28 dias e pós-condicionado de 25 dias para distribuição da umidade interna.

Para os concretos de alto desempenho, os valores de resistência à compressão também sofreram incrementos em torno de 31,0%, 21,4% e 27,9% para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente, após a distribuição de umidade.

Nas Figuras 5.22a;b;c podem ser observados os resultados da evolução da profundidade de carbonatação dos concretos, ou seja, a redução do pH em função do tempo de exposição em ambiente com CO₂, através da aspensão de fenolftaleína nos concretos convencionais CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%. Após a exposição dos concretos ao CO₂, a profundidade de carbonatação determinada por fenolftaleína foi bem evidente para as amostras dos concretos de resistência convencional (CC) em todas as idades avaliadas, onde foi possível determinar as profundidades médias de carbonatação ($d_{c_{medio}}$).

Além disso, no decorrer procedimento de aspensão em cada idade de carbonatação, observou-se que a selagem realizada no topo e base do corpo de prova com resina foi suficiente para garantir a penetração do gás em fluxo radial.

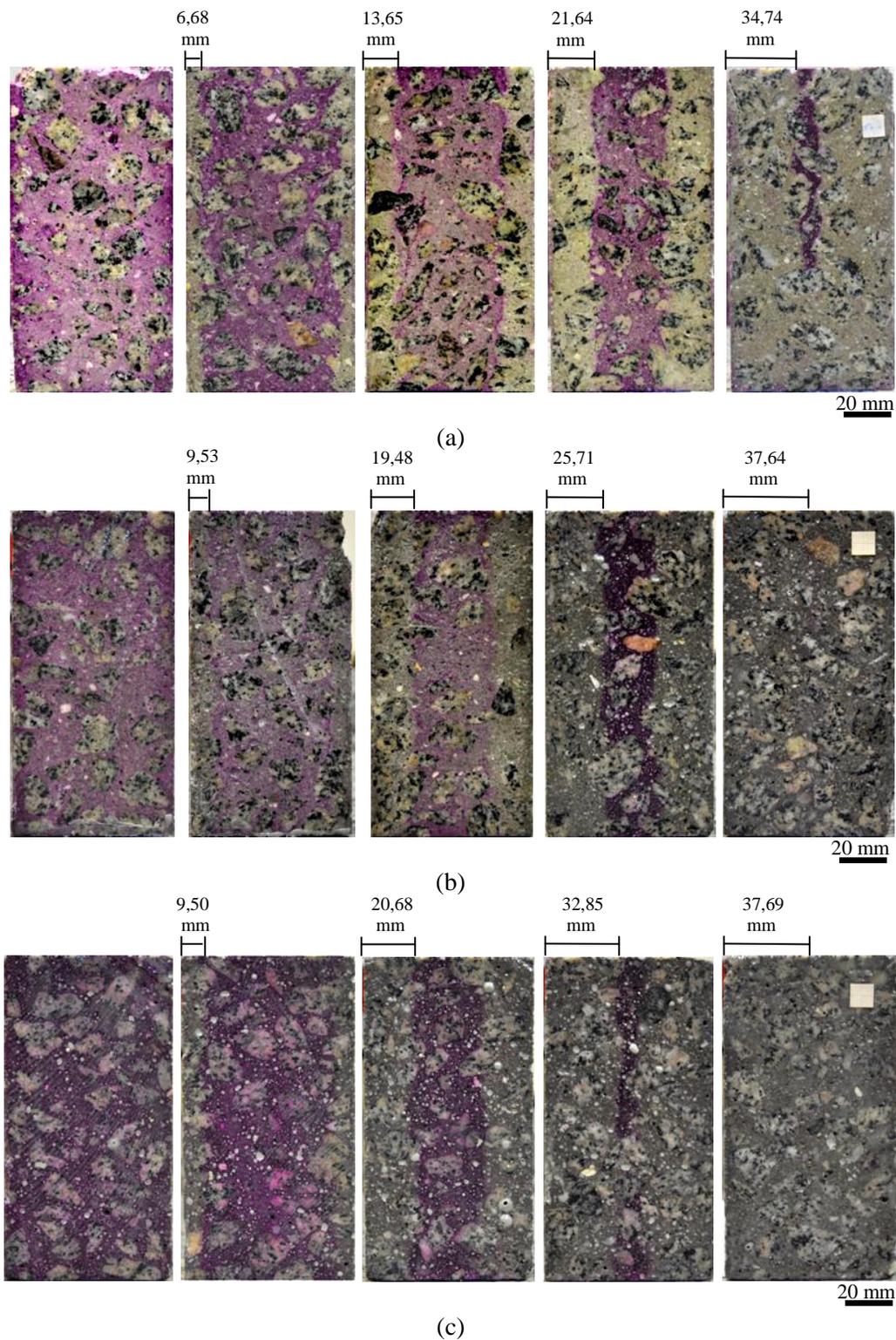


Figura 5.22 - Evolução da profundidade de carbonatação dos concretos convencionais após aspersão de fenolftaleína nas idades de 0, 1, 4, 8 e 16 semanas: (a) CC-CBCA-0%; (b) CC-CBCA-10% e; (c) CC-CBCA-15%.

As amostras apresentaram variações da coloração roxa ou carmim com o uso da fenolftaleína, que pode indicar variações distintas de pH nos concretos. No entanto, foi adotado que a viragem incolor seria representativa do pH menor que 9,5 (carbonatado) e que a presença da coloração indicaria um pH maior que esse valor (não carbonatado). Tal critério foi adotado devido ao fato de que a intensidade de coloração do indicador dependia da umidade que o corpo prova apresentava no momento da aspersão, uma vez que o corte longitudinal foi realizado com água.

A partir das análises visuais da Figura 5.22 obtidas com aspersão de fenolftaleína foi possível realizar as medidas numéricas da profundidade média de carbonatação ($dc_{média}$) e das profundidades máximas de carbonatação ($dc_{máx}$) efetuadas por meio de tratamento de imagem no programa IMAGEJ, conforme disposto na Tabela 5.9. A partir desses resultados, dados e obter o gráfico da profundidade de carbonatação vs tempo de exposição dos concretos convencionais, conforme Figura 5.23a. Neste gráfico pode-se observar que os concretos convencionais CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram maior profundidade de carbonatação que o CC-CBCA-0%. Além disso, os resultados mostraram que as profundidades médias de carbonatação dos concretos convencionais com 10% e 15% de CBCA foram similares até a idade de 28 dias de exposição. Após esse período, quando então, os concretos CC-CBCA-15% passaram a apresentar uma maior agressividade.

Tabela 5.9: Profundidades de carbonatação no tempo para os concretos convencionais.

Tempo de exposição	Concreto Convencional (CC)								
	CC-CBCA-0%			CC-CBCA-10%			CC-CBCA-15%		
(semana)	$dc_{média}$ (mm)	Desv. Pad	$dc_{máx}$ (mm)	$dc_{média}$ (mm)	Desv. Pad	$dc_{máx}$ (mm)	$dc_{média}$ (mm)	Desv. Pad	$dc_{máx}$ (mm)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	6,68	0,52	7,5	9,53	1,03	11,59	9,50	1,13	11,96
4	13,65	1,22	16,48	19,48	1,50	22,49	20,68	1,65	23,68
8	21,64	1,26	23,84	25,71	1,57	28,99	32,85	1,89	35,74
16	34,74	2,80	37,64	37,63	0,00	-	-	-	-

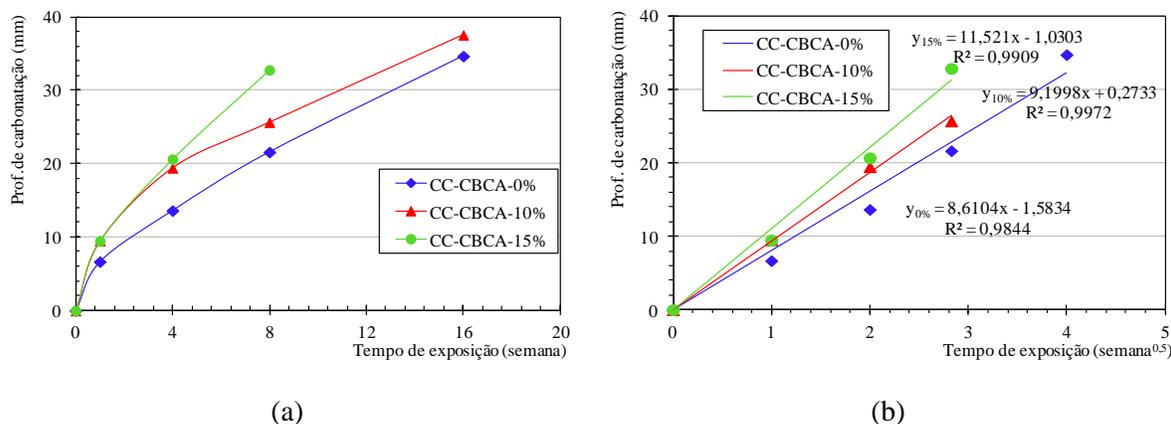


Figura 5.23 – Carbonatação dos concretos convencionais: (a) profundidade em função do tempo de exposição e (b) coeficientes de carbonatação dos concretos obtidos por regressão linear.

Através do resultado foi possível observar a tendência da profundidade de carbonatação ocorrer em função da raiz quadrada do tempo, em semanas. Com isso, foi realizada uma regressão linear para cada concreto, como apresentado na Figura 5.23b, a fim de determinar o coeficiente de carbonatação (K_c). O valor do coeficiente de carbonatação, K_c , é obtido pelo coeficiente angular da reta, dado em $\text{mm/semana}^{0,5}$. Como os concretos de resistência convencional com 10% e 15% de CBCA foram totalmente carbonatados com 16 semanas, optou-se por descartar as medidas da última idade desses concretos para o cálculo do coeficiente de carbonatação.

Assim, o coeficiente de carbonatação do concreto de referência, CC-CBCA-0%, foi de $8,61 \text{ mm/semana}^{0,5}$, valor inferior em comparação aos concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% que foram, respectivamente, de $9,20$ e $11,52 \text{ mm/semana}^{0,5}$, ou seja, houve uma aumento de $6,7\%$ e $33,8\%$, respectivamente. Aumentos das profundidades de carbonatação com a utilização de pozolanas é comum e também foram observados nos trabalhos de MASSAZZA (1998), FIDJESTOL e LEWIS (1998), SISOMPHON e FRANKE (2007), PAPADAKIS (2000) e KULAKOWSKI (2009).

Esses aumentos das profundidades de carbonatação para os concretos com CBCA foram atribuídos à redução da reserva alcalina, decorrente da substituição de cimento por CBCA, conforme relatado por SISOMPHON e FRANKE (2007). Quanto maior o teor de substituição de cimento por CBCA, menor a quantidade de cimento utilizada e, conseqüentemente, ocorreu a redução da quantidade de hidróxido de cálcio presente nos

concretos. Além disso, a CBCA consumiu o hidróxido de cálcio, reduzindo ainda mais a alcalinidade do sistema que, somado a uma reatividade lenta, permitiu que a carbonatação ocorresse mais rapidamente nos concretos de resistência convencional. Essa redução da reserva alcalina foi observada nos resultados de análise termogravimétrica realizados nos concretos produzidos (como será visto mais a frente na Figura 5.32).

Na Figura 5.24 são apresentados os resultados de aspersão com fenolftaleína para as amostras de concreto de alta resistência (CAD). Para esses concretos não foram visualmente constatadas quaisquer diferenças nítidas de coloração (fenolftaleína) entre os concretos com e sem CBCA, nas idades de 0 a 16 semanas em ambiente com CO₂, salvo uma pequena variação de tonalidade nas bordas laterais das amostras que não foi suficiente para admitir qualquer profundidade de carbonatação. Isso pode ter ocorrido porque, diferentemente dos concretos de resistência convencional, os concretos de alto desempenho possuem uma rede porosa mais fechada, o que dificulta a penetração do CO₂.

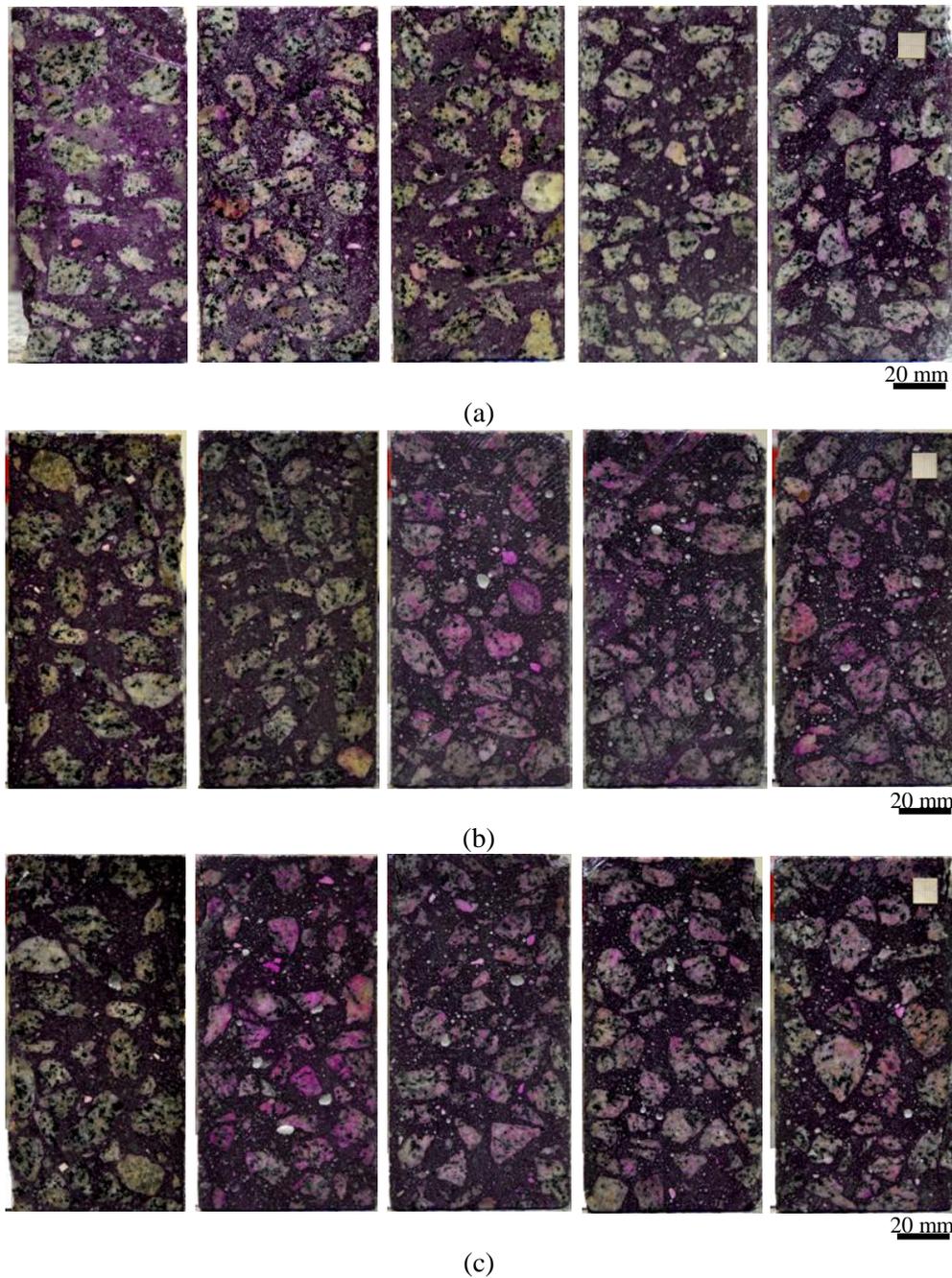


Figura 5.23 – Evolução da profundidade de carbonatação dos concretos de alto desempenho após aspersão de fenolftaleína nas idades de 0, 1, 4, 8 e 16 semanas: (a) CAD-CBCA-0%; (b) CAD-CBCA-10% e; (c) CAD-CBCA-15%.

Na Figura 5.25 são apresentados os resultados de evolução da resistência à compressão dos concretos convencionais carbonatados, após a distribuição da umidade interna. A partir desses resultados foi possível observar uma tendência de aumento da

resistência à compressão com valores em torno de 32,5%, 8,7% e 20,1% para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente, até a 1ª semana de carbonatação acelerada.

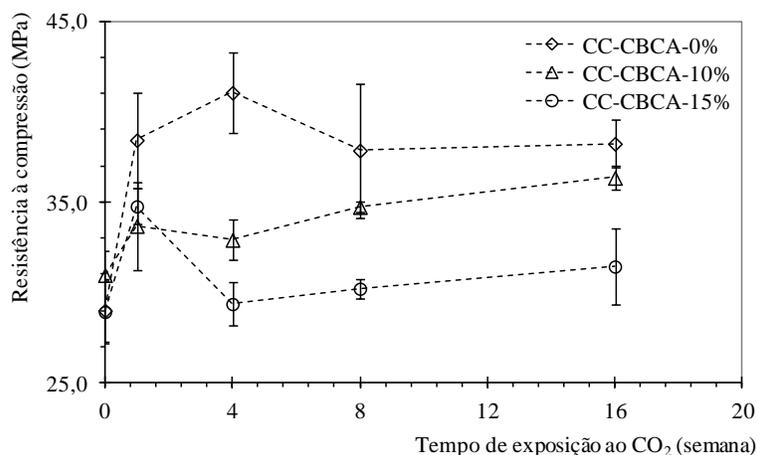


Figura 5.25 – Resistência à compressão dos concretos convencionais carbonatados.

Após a primeira semana de exposição, a resistência à compressão do concreto CC-CBCA-0% permanece com valores similares até o tempo de 16 semanas. Para os concretos CC-CBCA-10%, os valores de resistência não apresentaram mudança até a 8ª semana de exposição, porém houve incremento de resistência após 16 semanas. Nos concretos CC-CBCA-15% observou-se uma queda na resistência à compressão de 18,4% após a primeira semana de exposição.

Ao fim das 16 semanas de exposição, esses respectivos concretos apresentaram valores médios de resistência em torno de 31,8%, 17,3% e 8,7% maiores que os valores de resistência obtidos antes da exposição ao gás CO₂ (28D+UE ou 0 semana exposição). Na Tabela 5.10 são apresentados os valores médios de resistência à compressão e os desvios padrões dos concretos submetidos ao processo de carbonatação acelerada.

Tabela 5.10: Resistência dos concretos antes e após processo de carbonatação.

Mistura	Resistência à compressão(MPa) – Desvio padrão (MPa)				
	28D+UE	1 sem	4 sem	8 sem	16 sem
CC-CBCA-0%	29,01 (±1,75)	38,43 (±2,63)	41,06 (±2,23)	37,86 (±3,72)	38,24 (±1,34)
CC-CBCA-10%	30,98 (±1,33)	33,69 (±2,41)	32,92 (±1,11)	34,74 (±0,32)	36,35 (±0,66)
CC-CBCA-15%	28,94 (±1,75)	34,77 (±0,99)	29,37 (±1,22)	30,22 (±0,54)	31,45 (±2,11)
CAD-CBCA-0%	82,34 (±5,13)	94,17 (±2,88)	93,02 (±1,40)	86,18 (±0,58)	90,21 (±5,84)
CAD-CBCA-10%	76,41 (±2,50)	83,25 (±1,06)	82,64 (±2,71)	77,76 (±0,12)	87,16 (±1,22)
CAD-CBCA-15%	75,21 (±2,10)	79,47 (±3,43)	78,34 (±6,36)	75,67 (±2,74)	82,13 (±1,83)

Também foram realizadas comparações estatísticas dos concretos convencionais pela análise de variância (ANOVA), ao nível de 10% de probabilidade, com mesmo tempo de exposição à carbonatação acelerada. Através dessa análise foi possível verificar que, inicialmente, os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% não apresentaram diferenças significativas nos valores de resistência à compressão após a distribuição de umidade (28D+UE ou 0 semana de exposição). O concreto CC-CBCA-10% não apresentou diferença significativa na resistência comparado ao CC-CBCA-0% com 8 e 16 semanas de exposição ao CO₂. Por outro lado, o concreto CC-CBCA-10% apresentou reduções de 12,3% e 19,8% durante o tempo de exposição de 1 e 4 semanas, respectivamente.

Os concretos CC-CBCA-15% não exibiram diferenças significativas nos valores de resistência à compressão, quando comparados ao concreto de referência (CC-CBCA-0%), apenas com 1 semana de exposição, nas demais idades a resistência foi inferior ao concreto de referência. Nas idades de 4, 8 e 16 semanas, esses concretos apresentaram reduções na resistência de 28,5%, 20,2% e 20,4%. Além disso, mesmo apresentando comportamentos gráficos semelhantes, os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram diferenças significativas entre si até a 4ª semana de exposição em ambiente com CO₂.

Apesar do concreto CC-CBCA-10% apresentar maior profundidade de carbonatação em comparação com o CC-CBCA-0%, ele apresentou um gradual aumento na resistência após o ataque com 1 semana de exposição, tendendo a diminuir as diferenças existentes com o concreto de referência. Isso pode ter ocorrido devido ao sucessivo preenchimento de poros pelos cristais de carbonato de cálcio e descalcificação dos silicatos hidratados durante

o período de carbonatação, como indicaram os resultados obtidos por análise termogravimétrica (ver dados da Figura 5.32). A descalcificação do C-S-H ocorreu mais rapidamente nos concretos com pozolana devido à redução da quantidade de hidróxido de cálcio nos concretos. Como o processo de carbonatação ocorre devido ao ácido carbônico formado na solução de poros, podemos supor que o processo de degradação do C-S-H é o mesmo observado em ataques por solução ácida. Dessa forma, de acordo com BASSUONI e NEHDI (2007), a descalcificação do C-S-H pode ter ocorrido preferencialmente nos concretos com maior relação C/S, como no caso do concreto CC-CBCA-0% e, em taxas menores nos concretos com relações C/S mais baixas, como no caso dos concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%.

A Figura 5.26 apresenta a evolução da resistência à compressão dos concretos de alto desempenho após o processo de carbonatação. Esses concretos apresentaram comportamentos mecânicos bem similares aos observados para os concretos convencionais. Assim como o ocorrido nos concretos convencionais, houve um aumento de resistência à compressão nas idades iniciais de exposição ao CO₂, seguido de queda e posterior recuperação da resistência à compressão ao final do ensaio. As variações nos valores de resistência à compressão também estão associadas aos sucessivos preenchimentos de poros e descalcificação dos silicatos de cálcio hidratados, conforme os resultados obtidos de análise termogravimétrica (ver Figura 5.34). Os resultados médios de resistência à compressão desses concretos encontram-se dispostos na Tabela 5.10.

Os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram aumentos nominais respectivos de 14,4%, 9,0% e 5,7% nos valores médios de resistência à compressão, respectivamente, na primeira semana de exposição. Ao fim das 16 semanas de exposição, esses mesmos concretos ainda apresentaram valores de resistência em torno de 9,6%, 14,1% e 9,20% maiores, comparados com os concretos sem exposição (28D+UE).

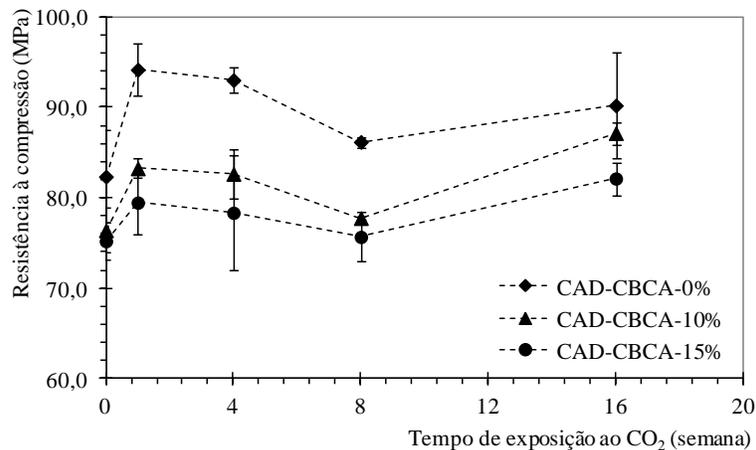


Figura 5.26 – Resistência à compressão dos concretos de alto desempenho carbonatados.

A comparação estatística pela ANOVA ($p < 0,10$) mostrou que os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram valores médios de resistência à compressão inferiores aos valores médios obtidos para o concreto CAD-CBCA-0%, em todas as idades de exposição. As reduções de resistência do CAD-CBCA-10% em relação ao CAD-CBCA-0% variaram de 7,2 a 11,6% até a idade de 8 semanas de exposição. A única exceção foi para o concreto CAD-CBCA-10% com 16 semanas, que não apresentou valor de resistência significativamente diferente ao do concreto CAD-CBCA-0%. Para o CAD-CBCA-15% as reduções foram de 8,7% a 15,8% até as 16 semanas de exposição.

Vale ressaltar aqui que esse ganho na resistência em função do tempo de exposição, para ambas as classes de concretos, o que foi atribuído com o preenchimento dos poros pelo carbonato de cálcio. Além disso, a precipitação do carbonato de cálcio nos poros reduziu o ingresso de CO₂ que, impedido de reagir com o hidróxido de cálcio presente, acaba atacando a estrutura do C-S-H do concreto reduzindo a resistência e abrindo nova frente de ataque, como observado por NEVILLE (1997) e PETER *et al.* (2008). O que justificaria as quedas na resistência observadas nos concretos.

Além disso, os resultados de resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho mostraram que quanto maior o teor de substituição de cimento por CBCA, maior foi redução no valor da resistência à compressão. A redução nos valores de resistência em função do teor de substituição está associada a maior degradação do C-S-H nas profundidades de carbonatação observadas, como mostraram os resultados de

termogravimetria que serão apresentados adiante. MASSAZZA (1998), FIDJESTOL e LEWS (1998) e SISOMPHON e FRANKE (2007) observaram que a carbonatação é maior em concretos com pozolanas, o que faz com que os concretos sejam afetados negativamente devido à redução da carga alcalina quando há substituição do cimento pela pozolana.

Na Tabela 5.11 estão dispostos os valores obtidos dos módulos de elasticidade dos concretos convencionais, antes e após a exposição ao CO₂. Como podem ser observados, os concretos convencionais não apresentaram diferenças significativas nos valores dos módulos de elasticidade após a distribuição de umidade, antes da exposição ao CO₂ (28D+UE ou 0 semana). Esses valores de módulo foram de 23,6 GPa, 23,1 GPa e 22,8 GPa para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. Após 16 semanas de carbonatação esses concretos apresentaram valores de módulo de 18,4 GPa, 17,8 GPa e 15,2 GPa, respectivamente, o que representou uma queda de 22%, 23% e 33%. Essa redução foi atribuída à descalcificação dos silicatos dos silicatos, como observado nos resultados obtidos por análise termogravimétrica ou mesmo, por alguma fissuração devido à formação do CaCO₃.

Tabela 5.11: Módulos e índices físicos dos concretos convencionais com 0 e 16 semanas de carbonatação.

Característica	Concretos Convencionais					
	0 semana			16 semanas		
	0%	10%	15%	0%	10%	15%
Módulo de elasticidade[†] (GPa)	23,6	23,1	22,8	18,4	17,8	15,2
Deformação de pico (µε)	2258,72	2157,18	2536,96	2588,02	3521,02	2902,03
Iv (%)	12,1	12,3	13,2	11,5	13,3	13,7
δ (kg/m³)	2196	2195	2167	2305	2259	2242
Abs. capilar* (kg/m²)	4,2	3,4	3,3	6,9	8,2	9,7
Abs. capilar** (kg/m²)	8,9	7,2	6,8	15,5	15,4	15,8

[†]: realizado aos 28 dias de idade; *: realizado com 72h; **: realizado com 1650h.

Para os concretos de alto desempenho, antes da exposição, os valores dos módulos de elasticidade não apresentaram diferenças significativas e os valores observados foram de 32,8 GPa, 31,2 GPa e 31,5 GPa, para o CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente, como conforme apresentado na Tabela 5.12. Após a exposição por 16 semanas houve uma pequena redução significativa nos valores de módulo

dos concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% que apresentaram valores médios de 29,7 GPa e 28,5 GPa, o que representou uma queda em torno de 4,8% e 9,5% em relação aos corpos de prova não carbonatados. Essas quedas também foram atribuídas à descalcificação do C-S-H, de acordo com os resultados obtidos pela análise termogravimétrica (ver Figura 5.34).

Tabela 5.12: Módulos e índices físicos dos concretos de alto desempenho com 0 e 16 semanas de carbonatação.

Característica	Concretos de Alto Desempenho					
	0 semana			16 semanas		
	0%	10%	15%	0%	10%	15%
Módulo de elasticidade[†] (GPa)	32,8	31,2	31,5	32,0	29,7	28,5
Deformação de pico (µε)	2507,04	2757,31	2949,44	2603,33	2981,21	2857,99
Iv (%)	7,82	7,41	7,39	6,85	7,65	7,54
δ (kg/m³)	2364	2336	2354	2441	2389	2404
Abs. capilar* (kg/m²)	2,1	1,7	1,6	2,7	3,2	2,1
Abs. capilar** (kg/m²)	3,2	2,4	2,3	6,7	7,8	6,8

[†]: realizado aos 28 dias de idade; * : realizado com 72h; ** : realizado com 1650h.

Em relação ao índice de vazios, antes do ataque (0 semana), apenas o concreto CC-CBCA-15% apresentou valor superior ao concreto CC-CBCA-0% (ver Tabela 5.11). Com 16 semanas de carbonatação ambos os concretos com CBCA apresentaram índice de vazios superiores ao concreto de referência (ANOVA, $p < 0,10$). Ao comparar os concretos convencionais de mesmo teor, sem e com exposição de CO₂, verificou-se que apenas os concretos contendo 10% de CBCA, com 16 semanas de exposição, apresentaram valor médio de índice de vazios superior ao concreto de mesmo teor sem ataque.

Nos concretos de alto desempenho, o CAD-CBCA-15% apresentou valor do índice de vazio significativamente inferior ao concreto CAD-CBCA-0% antes da exposição ao CO₂ (ANOVA, $p < 0,10$). Após a exposição de 16 semanas os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% exibiram valores médios de índices de vazios maiores que o concreto de referência. Tais valores podem ser observados através da Tabela 5.12. Além disso, ao comparar os mesmos teores, antes e após exposição, verificou-se redução dos vazios para o concreto CAD-CBCA-0%, no entanto, não foram observadas mudanças significativas nos valores de vazios para os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%.

A redução nos resultados dos índices de vazios dos concretos de referência CC-CBCA-0% e CAD-CBCA-0%, após a carbonatação, podem estar associados à redução da conectividade devido aos depósitos de cristais de CaCO_3 nos poros capilares pequenos e médios. Por outro lado, com a redução do hidróxido de cálcio no concreto, o C-S-H é logo atacado e decomposto durante o processo de carbonatação prolongado, formando um gel de sílica e aumentando o tamanho dos poros capilares maiores ou mesmo abrindo uma nova frente, o que explica os aumentos dos índices de vazios obtidos nos concretos com CBCA (CEUKELAIRE e NIEUWENBURG, 1993; NGALA e PAGE, 1997).

Em relação à massa específica, antes da exposição os concretos convencionais não apresentaram valores médios significativamente diferentes em comparação com o concreto de referência e, após 16 semanas de exposição, apenas o concreto CC-CBCA-15% apresentou uma redução significativa no valor de massa específica (ANOVA, $p < 0,10$). Esses valores médios podem ser observados na Tabela 5.11. Comparando os mesmos teores de CBCA, antes e após exposição, foi verificado que os concretos carbonatados com 16 semanas apresentaram valores médios de massa específica superiores os valores obtidos com 0 semana de carbonatação devido ao preenchimento de poros pelos cristais e carbonatos gerados durante o processo de carbonatação dos concretos e pelo processo de hidratação do cimento.

Para os concretos de alto desempenho, o CAD-CBCA-10% apresentou valor de massa específica significativamente menor que o CAD-CBCA-0% antes da exposição. Ao fim das 16 semanas de exposição os concretos com 10 e 15% de CBCA apresentaram valores de massa específica inferiores ao do CAD-CBCA-0%. Também foi possível observar que ambos os concretos apresentaram maior massa específica após a exposição por 16 semanas em ambiente com 4% de CO_2 , em relação aos concretos de mesmo teor de CBCA sem exposição (ANOVA, $p < 0,10$).

Os aumentos nos valores de massa específica dos concretos convencionais e de alto desempenho, após a carbonatação, podem estar associados ao aumento da massa molar durante a transformação do Ca(OH)_2 (massa molar de 74 g/mol e densidade de 2,21 g/cm³) em CaCO_3 (massa molar de 100,1 g/mol e densidade de 2,71 g/cm³) e, também, devido a descalcificação do C-S-H para formação do gel de sílica e do CaCO_3 .

O ensaio de absorção por ascensão capilar dos concretos convencionais foi realizada antes e após a exposição em ambiente com CO₂ (0 e 16 semanas). Na Figura 5.27 são apresentados os resultados de capilaridade determinados durante o tempo de 1650 h.

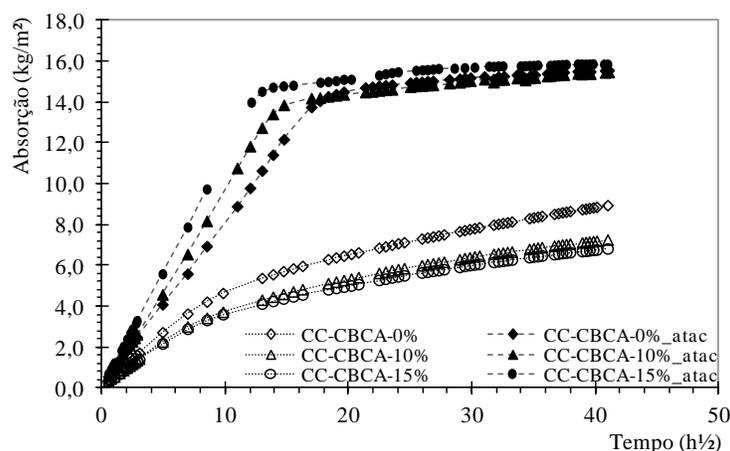


Figura 5.27 – Absorção capilar dos concretos convencionais com 0 e 16 semanas de carbonatação

Durante as 72 horas iniciais, sem exposição ao CO₂, os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores de absorção de 4,2 kg/m², 3,4 kg/m² e 3,3 kg/m². Tais resultados indicaram que houve uma redução em torno de 19,0% e 21,4% para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, comparados com o CC-CBCA-0%. Para o tempo de 1650 h os valores de absorção foram de 8,9 kg/m², 7,2 kg/m² e 6,8 kg/m² para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%. Apesar das reduções observadas no valor de absorção, em ambos os tempos de ensaio, a análise de variância mostrou que esses valores não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,10$).

Após 16 semanas de carbonatação, nas primeiras 72 horas de ensaio de ascensão capilar, os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores de 6,9 kg/m², 8,2 kg/m² e 9,7 kg/m², respectivamente (ver Tabela 5.11). Desses concretos apenas o CC-CBCA-15% apresentou valor de absorção de 40,6% superior ao concreto de referência. Com 1650 h de ensaio de capilaridade, os concretos carbonatados CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores de absorção de 15,5 kg/m², 15,4 kg/m² e 15,8 kg/m², respectivamente, que não foram significativamente diferentes de acordo com a ANOVA.

Comparando os concretos convencionais de mesmo teor, sem e com 16 semanas de exposição ao CO₂, observou-se que durante as primeiras 72h houve um aumento em torno de 64%, 141% e 194% para os concretos atacados CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. Para o tempo de 1650 h os aumentos na absorção capilar dos concretos carbonatados ficaram em torno de 74%, 114% e 132%.

As taxas de absorção capilar ou sortividades dos concretos convencionais foram obtidas com base na ASTM C1585 (2013), a partir das Figuras 5.28a e b. Com 0 semana de exposição os valores das sortividades para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, foram de 0,070 mm/min^{1/2}, 0,055 mm/min^{1/2}, e 0,056 mm/min^{1/2}, respectivamente. Após 16 semanas de exposição essas taxas passaram para 0,104 mm/min^{1/2}, 0,126 mm/min^{1/2} e 0,148 mm/min^{1/2}.

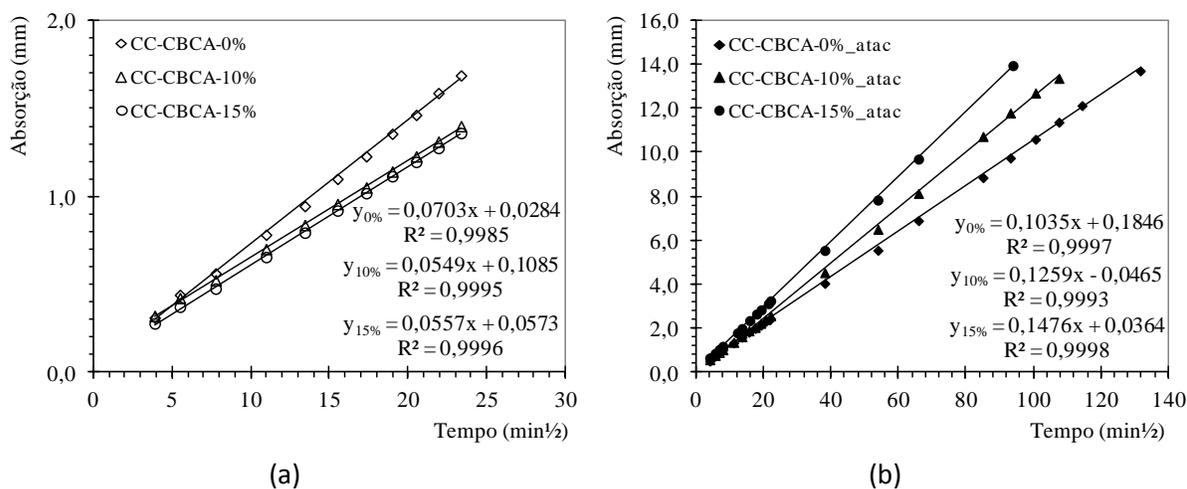


Figura 5.28 – Sortividade dos concretos convencionais: (a) antes do ataque e; (b) após 16 semanas de carbonatação.

Na Figura 5.29 são apresentados os resultados do ensaio de absorção capilar dos concretos de alto desempenho realizados durante o tempo de 1650 h. Da mesma forma como observado nos concretos convencionais, antes da exposição, os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram menor absorção capilar que o concreto CAD-CBCA-0%.

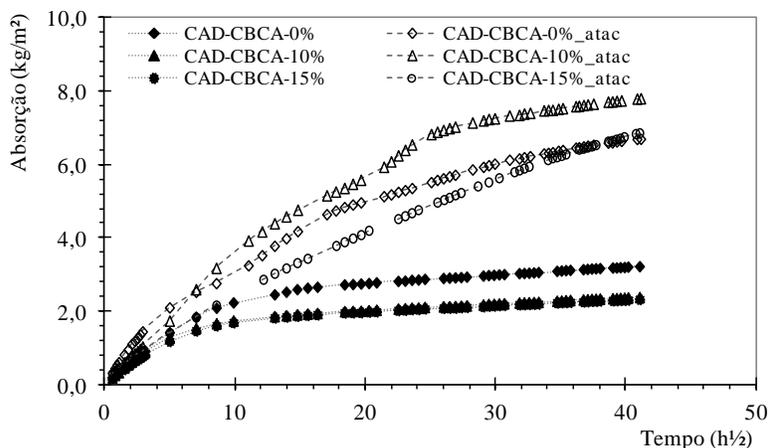


Figura 5.29 – Absorção capilar dos concretos de alto desempenho com 0 e 16 semanas de carbonatação.

Antes da exposição com elevado teor de CO_2 , os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram valores de 2,1 kg/m^2 , 1,7 kg/m^2 e 1,6 kg/m^2 , respectivamente, durante as primeiras 72h de ensaio (Tabela 5.12). Com 1650 h de ensaio esses concretos apresentaram valores de 3,2 kg/m^2 , 2,4 kg/m^2 e 2,3 kg/m^2 , sucessivamente. A ANOVA indicou que os resultados obtidos durante as primeiras 72 h não apresentaram diferenças significativas para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%. Também não houve diferenças significativas para a análise dos resultados obtidos durante 1650 h de ensaio.

Depois de 16 semanas de exposição, os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram valores de absorção capilar de 2,7 kg/m^2 , 3,2 kg/m^2 e 2,1 kg/m^2 , respectivamente, nas primeiras 72 h de ensaio. Esses mesmos concretos apresentaram valores de absorção capilar de 6,7 kg/m^2 , 7,8 kg/m^2 e 6,8 kg/m^2 para o tempo de 1650 h de ensaio. De acordo com a ANOVA, os valores médios de absorção capilar dos concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% não apresentaram diferenças significativas durante 72 h de ensaio, ocorrendo o mesmo com análise dos concretos após as 1650 h de ensaio.

Ao comparar os concretos com o mesmo teor de CBCA, antes e após a exposição, observaram-se aumentos nos valores de ascensão capilar (ver Tabela 5.12). Com 72 h de ensaio de ascensão capilar houve um aumento em torno de 29%, 88% e 31% para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente

depois de expostos em ambiente com 4% de CO₂. Dos concretos carbonatados, apenas o de teor de 10% de CBCA ultrafina apresentou valor de absorção capilar significativamente superior ao do concreto com mesmo teor sem exposição.

Ainda analisando os concretos de mesmo teor, para o tempo de 1650 h, os aumentos no valor de ascensão capilar foram em torno de 109%, 225% e 196% para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% após a carbonatação. De acordo com a ANOVA, realizada pelo teste de Tukey ao nível de 10%, os valores de absorção capilar, obtidos após o processo de carbonatação, foram superiores aos valores observados para os concretos de mesmo teor sem exposição ao CO₂.

As taxas de absorção capilar para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% foram obtidas a partir dos comportamentos lineares iniciais observados na Figura 5.30, usando análise de regressão linear. Na Figura 5.30a;b podem ser observados os dados iniciais utilizados para determinação das taxas de absorção capilar. Os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, sem exposição em ambiente com elevado teor de CO₂, apresentaram valores das taxas de absorção de 0,038 mm/min^{1/2}, 0,036 mm/min^{1/2} e 0,032 mm/min^{1/2}, respectivamente (Figura 5.30a). Após 16 semanas de exposição essas taxas aumentaram para valores de 0,062 mm/min^{1/2}, 0,041 mm/min^{1/2} e 0,035 mm/min^{1/2} (Figura 5.30b).

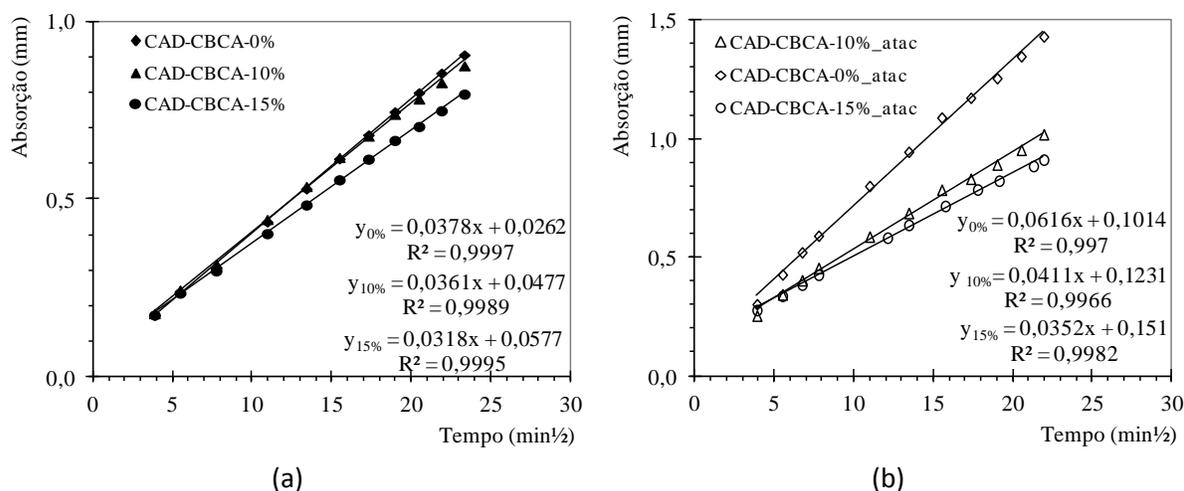


Figura 5.30 – Sortividade dos concretos de alto desempenho: (a) antes do ataque e; (b) após 16 semanas de carbonatação.

A partir dos resultados dos índices físicos e das absorções capilares, obtidas antes da exposição ao CO₂ (0 semana), foi observado que concreto convencional contendo 10% de CBCA apresentou índice de vazios e massa específica similares ao do concreto de referência (CC-CBCA-0%), porém com menor absorção capilar. Tais resultados indicaram que ocorreu uma redução da conectividade dos poros do concreto CC-CBCA-10%. Para o concreto convencional contendo 15% de CBCA supõe-se que possa ter ocorrido um aumento do tamanho de poros maiores (50 nm a 10 µm) e vazios de ar (0,1 mm a 1 mm) devido ao ar incorporado pelo uso de superplastificante aumentado o valor do índice de vazios. Tais tamanho de poros são definidos por MINDESS *et al.* (2002) e segundo ALIGIZAKI (2006) esses tamanhos de poros são responsáveis pela migração de água no ensaio de absorção. Além disso, as reduções dos valores de capilaridade sugerem redução parcial da conectividade dos pequenos (2,5 nm a 10 nm) e médios poros capilares (10 nm a 50 nm).

Os ensaios realizados depois de 16 semanas de exposição nos concretos convencionais mostraram que a carbonatação proporcionou aumento das massas específicas e da ascensão capilar, o que indicam que houve um preenchimento parcial de poros capilares médios (10 nm a 50 nm) e grandes (50 nm a 10 µm) pelos cristais de carbonato de cálcios. De acordo com MINDESS (2002) os poros capilares pequenos e médios são os responsáveis por fortes e moderadas forças de tensão superficial. Tal preenchimento provocou maior sucção de água pelos capilares e aumento da massa específica dos concretos devido ao aumento volumétrico e da densidade dos cristais dos carbonatos formados, como relataram CEUKELAIRE e NIEUWENBURG (1993), JOHANNESON e UTGENANT (2001) e NEVILLE (1997).

No concreto de referência (CC-CBCA-0%) a redução do índice de vazios após o ataque indica que houve preenchimento dos poros pelos carbonatos, o que pode ter favorecido a maior sucção capilar que foi observada. Nos concretos contendo CBCA houve um pequeno aumento dos vazios, o que pode estar associado à degradação do C-S-H, promovendo conectividade dos poros, ou mesmo alguma microfissuração devido ao aumento volumétrico causado pela formação do carbonato de cálcio, o que promoveu maior absorção de água que é a base para determinação dos índices de vazios.

Análise semelhante pode ser feita para os concretos de alto desempenho. Nos concretos com CBCA sem exposição ao CO_2 , as reduções da absorção capilar e do índice de vazios sugerem que a CBCA pode ter proporcionado um preenchimento dos poros capilares pequenos (2,5 nm a 10 nm) e médios (10 nm a 50 nm). Após 16 semanas de exposição, os aumentos das massas específicas e das absorções capilares indicam que também ocorreu um preenchimento dos poros capilares maiores pelos cristais de carbonato de cálcio depositados, o que proporcionou maior tensão superficial aumentando a sucção capilar.

A frente de ataque por carbonatação também foi realizada através de análises termogravimétricas. A técnica permitiu verificar a quantidade de carbonato presente nos concretos, nas profundidades pré-fixadas.

Na Figura 5.31 podem ser observados os resultados das faixas de perdas de massa em função da temperatura, dados pelas curvas das derivadas termogravimétricas, para amostras dos concretos convencionais CC-CBCA-0% (Figura 5.31a-c), CC-CBCA-10% (Figura 5.31d-f) e CC-CBCA-15% (Figura 5.31g-i), respectivamente, nas idades de 0, 4 e 16 semanas de carbonatação. Essas análises foram realizadas na borda (segmento \overline{OA}), meio (segmento \overline{AB}) e centro (segmento \overline{BC}) de cada corpo de prova, conforme as faixas determinadas e ilustradas na Figura 4.23.

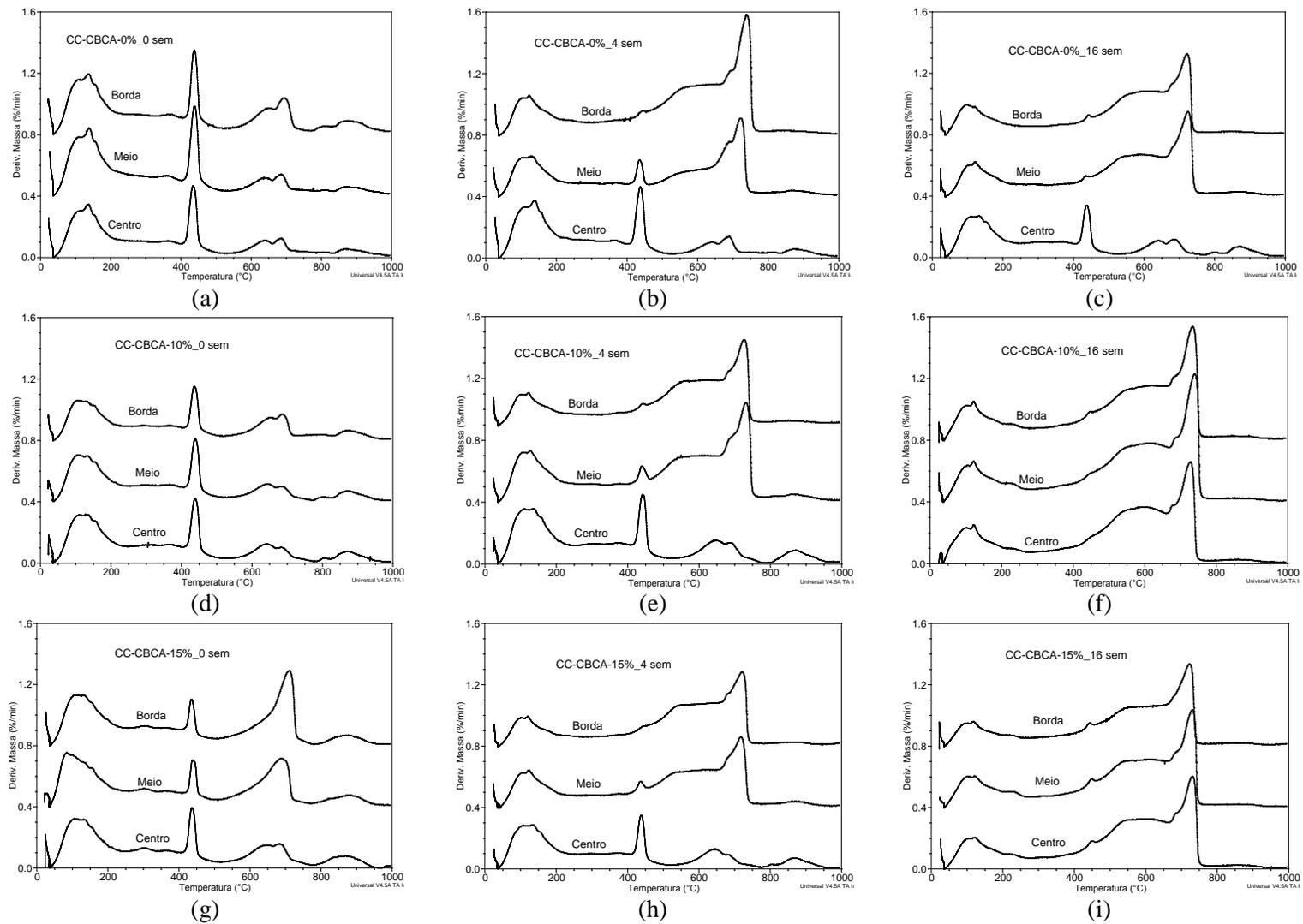


Figura 5.31 – Curvas DTG dos concretos convencionais: (a) CC-CBCA-0% com distribuição de umidade (28D+UE); (b) CC-CBCA-0% com 4 semanas de exposição; (c) CC-CBCA-0% com 16 semanas de exposição; (d) CC-CBCA-10% com distribuição de umidade (28D+UE); (e) CC-CBCA-10% com 4 semanas de exposição; (f) CC-CBCA-10% com 16 semanas de exposição; (g) CC-CBCA-15% com distribuição de umidade (28D+UE); (h) CC-CBCA-15% com 4 semanas de exposição e; (i) CC-CBCA-15% com 16 semanas de exposição.

A partir dos resultados termogravimétricos dos concretos convencionais foi possível observar que o pico referente à taxa máxima de decomposição do C-S-H ficou em torno de 100 °C, da etringita em torno de 140 °C e do C-A-S-H foi em torno de 160 °C. A desidroxilação do aluminato de cálcio hidratado (na forma C_4AH_{13}) geralmente pode ser observada através de um pico em torno de 190 °C, entretanto, não foi possível identificar o pico em questão. Por outro lado, quando houve redução da quantidade de hidratos devido o processo de carbonatação, foi possível observar um pequeno pico em torno de 240 °C que foi atribuído à desidroxilação do C_3AH_6 (hidrogranada). Em algumas amostras observou-se o pico em torno de 360 °C que diz respeito à desidroxilação do hidróxido de magnésio ou brucita – $Mg(OH)_2$.

A perda de massa em torno de 400 °C foi devido à desidroxilação do hidróxido de cálcio. Em seguida, observou-se uma perda de massa com dois picos sobrepostos entre 550 e 800 °C que foi devido à descarbonatação do carbonato de cálcio. Nessa faixa, o primeiro pico refere-se ao carbonato de cálcio menos cristalino referente à formação da vaterita ou aragonita. O segundo pico refere-se ao carbonato mais cristalino como a calcita.

Por último, as amostras apresentaram um pico após 850 °C que pode ser referente ao emprego do álcool isopropílico utilizado para interromper a hidratação. De acordo com BAUDOIN (1987) a utilização de alguns solventes orgânicos pode modificar a microestrutura das pastas de cimento podendo promover a formação de algum tipo de composto com decomposição na faixa do pico observado na DTG. Dessa forma, para efeito de estudo sobre o carbonato de cálcio, optou-se por adotar as perdas de massa obtidas antes da temperatura de 800 °C.

Por meio dos valores de perdas de massa obtidos pelas curvas TG/DTG foi possível determinar a quantidade dos produtos gerados nestes concretos para as idades de exposição de 0, 4 e 16 semanas e nas três profundidades estipuladas. A Figura 5.32 indica a evolução da quantidade de carbonato de cálcio, do hidróxido de cálcio e dos silicatos e aluminatos, em função do tempo de exposição ao CO_2 .

Na Figura 5.32a;c;e estão representadas as quantificações do hidróxido de cálcio (CH) e dos carbonatos de cálcio ($CC\bar{C}$) gerados após o processo de carbonatação, para os concretos de CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. Para ambos os concretos convencionais observaram-se as mesmas tendências de redução do

hidróxido de cálcio e, conseqüente aumento do teor de carbonatos devido ao processo de carbonatação, como observado nos gráficos de DTG apresentados na Figura 5.31. Além disso, foi verificado que a substituição do cimento por cinza causou a redução do hidróxido de cálcio na amostra, reduzindo assim a carga alcalina presente nos concretos.

Antes do processo de carbonatação foram analisados os consumos de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica. Para efeito de análise, utilizou-se a média dos valores obtidos na quantificação do hidróxido de cálcio da faixa do meio e centro das amostras. Os resultados mostraram que a quantidade de hidróxido de cálcio presente nas amostras do CC-CBCA-0% foi de 8,5%. Após a substituição de 10% e 15% de CBCA, a quantidade de hidróxido de cálcio para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% deveria ser de 7,6% e 7,2%, respectivamente, entretanto a análise mostrou a presença de 5,9% e 4,8% de hidróxido. Esses resultados indicam que houve consumo do hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica com a CBCA.

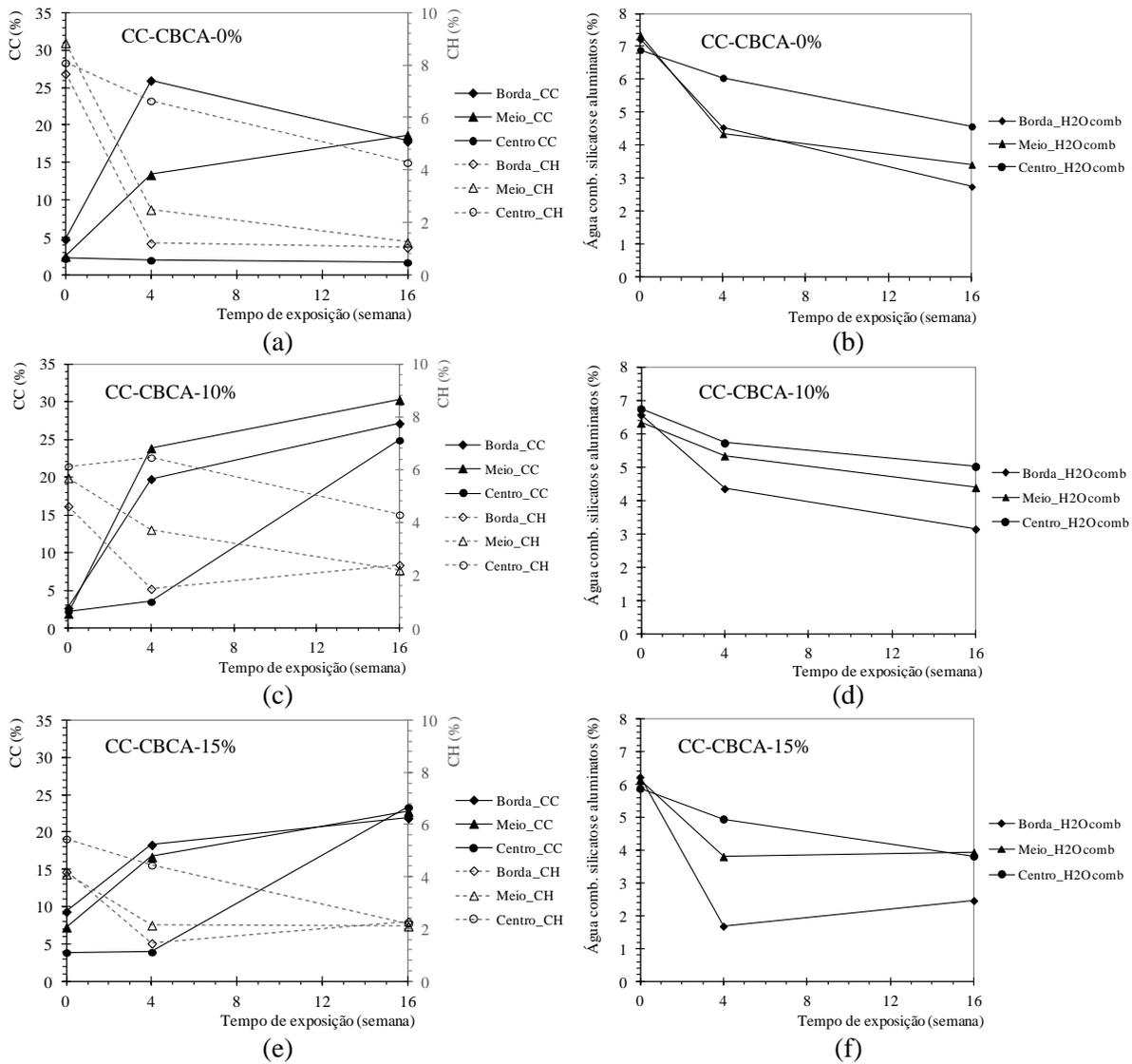


Figura 5.32 – Quantificação do carbonato de cálcio, água combinada com o hidróxido de cálcio nos concretos: (a) CC-CBCA-0%; (c) CC-CBCA-10% e (e) CC-CBCA-15% e; quantificação d água combinada com aluminatos presentes e C-S-H nos concretos convencionais: (b) CC-CBCA-0%; (d) CC-CBCA-10% e (f) CC-CBCA-15%.

As quantidades de água combinada com silicatos e aluminatos gerados nos concretos convencionais CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% foram menores que os do concreto de referência (CC-CBCA-0%) antes do processo de carbonatação, como apresentado nas Figuras 5.37b;d;f. Isso ocorreu pelo efeito da substituição da quantidade de cimento por CBCA ultrafina, chamado de efeito de diluição. Além disso, observou-se uma queda na quantidade de água combinada com os silicatos e aluminatos para os concretos

CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, à medida que o tempo de exposição aumentou. De acordo com KOBAYASHI *et al.* (1994), essa redução foi atribuída à carbonatação do cálcio presente no C-S-H contribuindo para formação de mais CaCO_3 no concreto. Além disso, como já relatado anteriormente, a utilização de pozolanas leva à formação de C-S-H com baixa relação C/S. A redução da relação C/S pela pozolana faz com que a descalcificação ocorra preferencialmente no C-S-H de maior relação (proporcionada pela hidratação do cimento), em meios ácidos, conforme relatado por BASSUONI e NEHDI (2007).

Em geral, observou-se que a produção de carbonatos foi maior nos concretos contendo CBCA pela análise térmica. Os aumentos dos carbonatos de cálcio nos concretos convencionais, após a exposição, corroboraram os resultados de profundidade de carbonatação observados com o indicador de fenolftaleína (ver Figura 5.22).

Nos concretos de alto desempenho, as curvas DTG (Figura 5.33) mostraram que as mudanças ocorreram efetivamente na faixa da borda dos corpos de prova, com pouca alteração nas faixas do meio e do centro das amostras, devido à possível redução do tamanho de poros que o concreto de alto desempenho apresenta. Para estas curvas, também foram adotados os mesmos intervalos de temperatura de decomposição dos produtos de hidratação observados para os concretos convencionais.

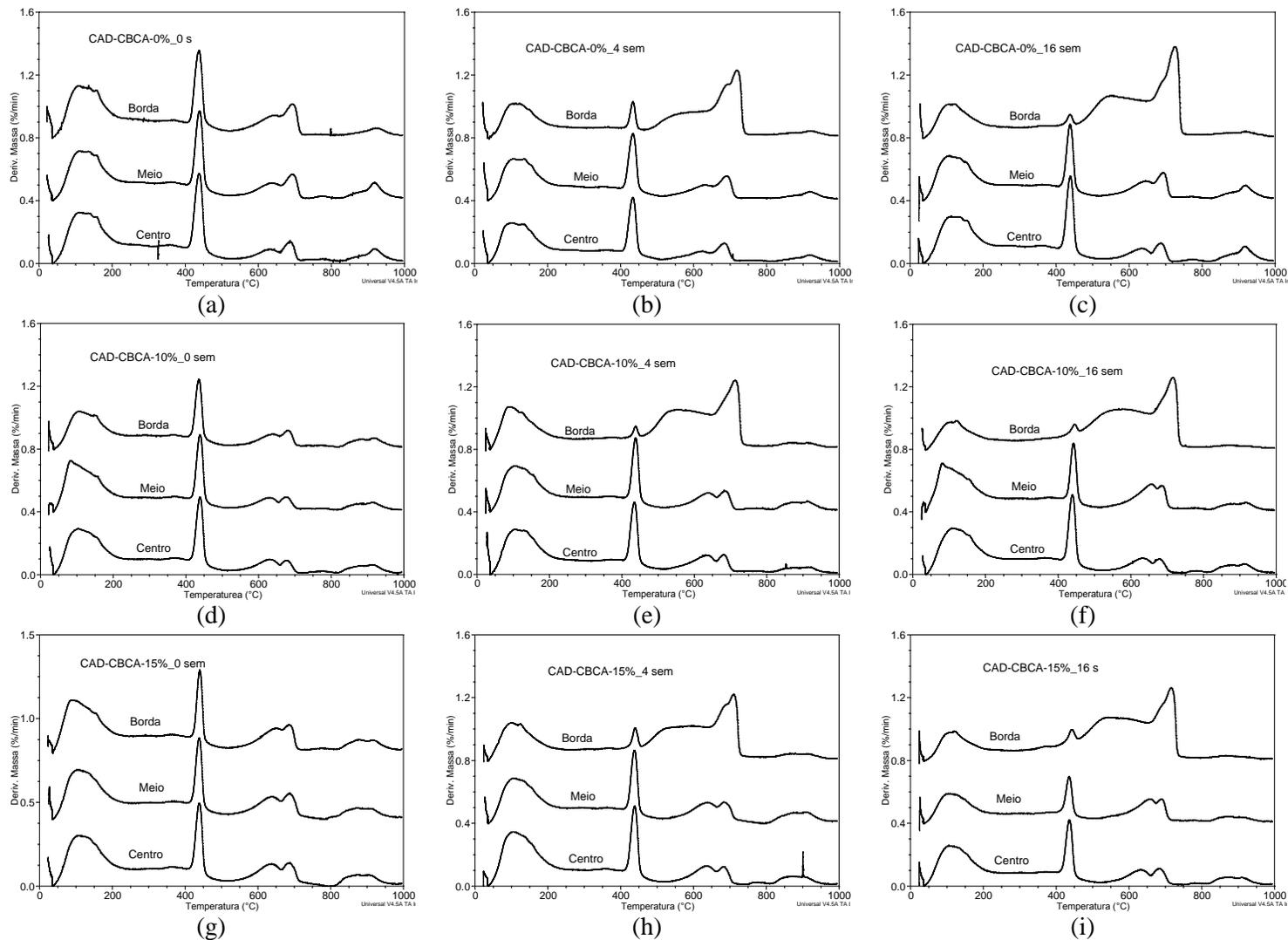


Figura 5.33 – Curvas DTG dos CAD: (a) CAD-CBCA-0% com distribuição de umidade (28D+UE); (b) CAD-CBCA-0% com 4 semanas de exposição; (c) CAD-CBCA-0% com 16 semanas de exposição; (d) CAD-CBCA-10% com distribuição de umidade (28D+UE); (e) CAD-CBCA-10% com 4 semanas de exposição; (f) CAD-CBCA-10% com 16 semanas de exposição; (g) CAD-CBCA-15% com distribuição de umidade (28D+UE); (h) CAD-CBCA-15% com 4 semanas de exposição e; (i) CAD-CBCA-15% com 16 semanas de exposição.

As quantidades de hidróxido de cálcio (CH) e carbonato de cálcio ($\text{C}\bar{\text{C}}$) presentes nos concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% são apresentadas pelas Figuras 5.34a;c;e. Da mesma forma como ocorreu nos concretos convencionais, foi verificada a redução do hidróxido de cálcio na amostra devido à substituição de cimento por CBCA, o que reduziu a quantidade de hidróxido e, conseqüentemente a carga alcalina nos concretos de alto desempenho.

A quantidade de hidróxido de cálcio presente nas amostras do CAD-CBCA-0% ficou em torno de 8,0%. Após a substituição de 10% e 15% de CBCA, a quantidade de hidróxido de cálcio que as amostras do CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% deveria ser de 7,3% e 6,9%, respectivamente. A análise termogravimétrica mostrou a presença de 5,6% e 5,7% de hidróxido, o que indica que também ocorreu reação pozolânica entre a CBCA devido ao consumo do hidróxido de cálcio.

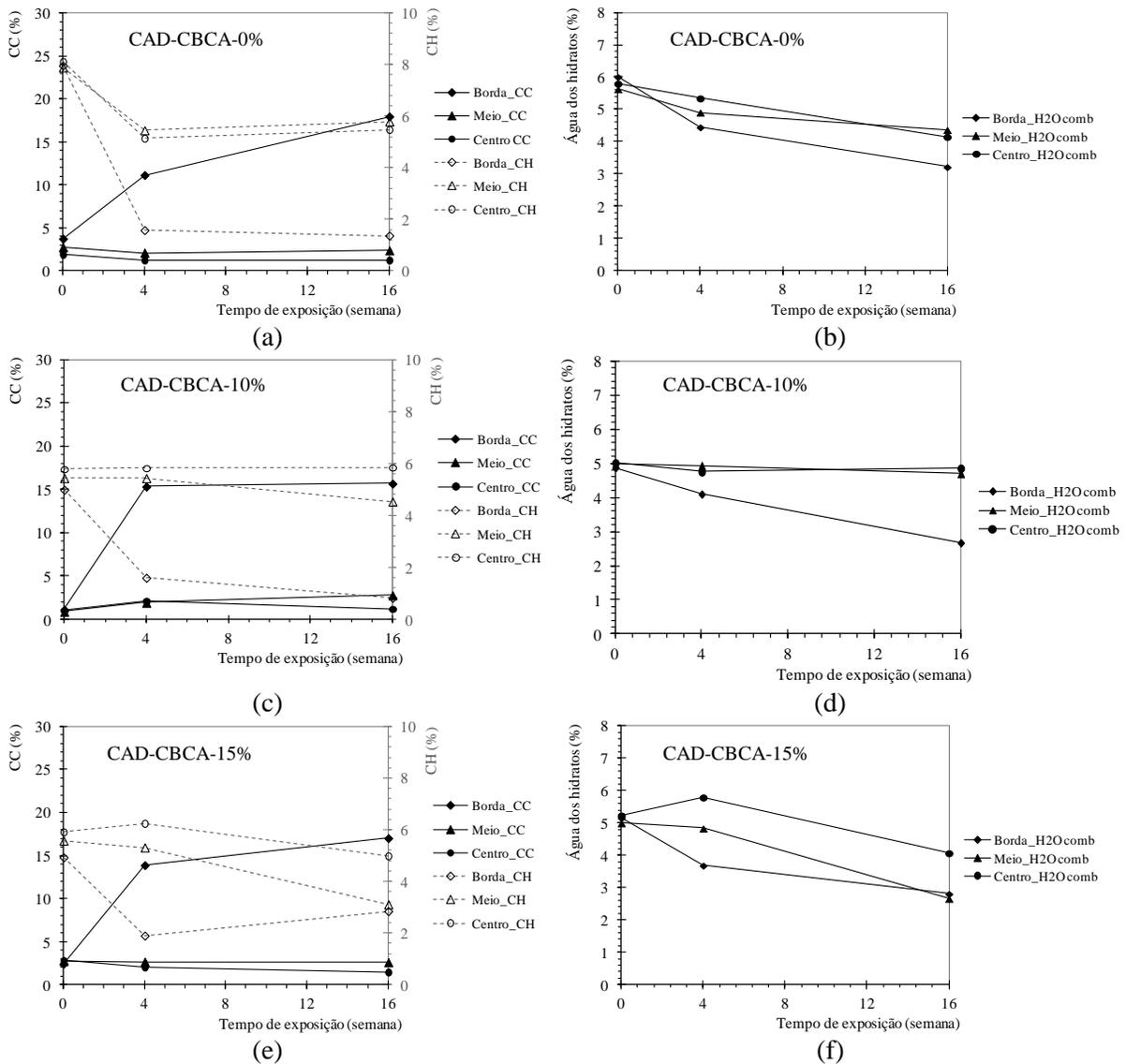


Figura 5.34 – Quantificação do carbonato de cálcio, água combinada com o hidróxido de cálcio nos concretos: (a) CAD-CBCA-0%; (c) CAD-CBCA-10% e (e) CAD-CBCA-15% e; quantificação d água combinada com aluminatos presentes e C-S-H nos concretos convencionais: (b) CAD-CBCA-0%; (d) CAD-CBCA-10% e (f) CAD-CBCA-15%.

Os resultados mostram que o processo de carbonatação nos concretos de alto desempenho ocorreu basicamente na faixa da borda dos corpos de prova. A faixa do meio do corpo de prova começou a sofrer leve alteração somente na idade de 16 semanas de exposição.

As quantidades de água combinada com os silicatos e aluminatos de cada concreto de alto desempenho produzido, CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15, são

indicadas pelas Figuras 5.34b;d e f, respectivamente. As análises do concreto CAD-CBCA-0% mostraram que houve quedas sucessivas desses produtos hidratados até a idade de 16 semanas de exposição. Para os concretos CAD-CBCA-10% houve manutenção dos produtos até 4 semanas de carbonatação e, posteriormente apenas borda sofreu degradação. Nos concretos CAD-CBCA-15% ocorreu uma pequena hidratação na parte mais interna dos corpos de prova durante as 4 semanas. Após 16 semanas, esses concretos apresentaram redução na quantidade de água combinada com silicatos e aluminatos.

Essa redução da quantidade de água combinada dos silicatos e aluminatos indicou que houve degradação desses produtos para formação do carbonato de cálcio presente. Tais resultados mostraram também que a carbonatação foi maior nos concretos contendo CBCA, apesar da análise por fenolftaleína não ter indicado que houve carbonatação (ver Figura 5.23). Isso mostra a importância de um método complementar, além da fenolftaleína, para avaliar a carbonatação de concretos.

Os resultados de difratometria de raios X mostraram as fases cristalinas presentes nos concretos convencionais e de alto desempenho que foram submetidos à carbonatação acelerada. As análises também foram realizadas em amostras nas mesmas faixas dos corpos de prova utilizadas nas termogravimetrias. Essa análise teve por finalidade verificar a redução do hidróxido de cálcio (portlandita – $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o aumento do carbonato de cálcio (CaCO_3) de forma qualitativa, nas diversas idades de exposição e profundidades pré-estabelecidas. Além disso, esperava-se identificar os tipos de carbonatos formados para os diferentes concretos.

Na Figura 5.35 pode-se observar um difratograma com as fases típicas para os concretos convencionais e de alto desempenho.

Nas análises de difração de raios X observou-se a presença de portlandita e as fases dos carbonatos de cálcio. Além disso, foi verificado a presença de picos referentes a microclínio, albita e principalmente quartzo, devido a traços de minerais provenientes dos agregados, que não foram isolados da pasta de cimento, mesmo após peneiramento em peneira de abertura de 45 μm . A presença desses minerais nas amostras resultou em picos de grande intensidade, que prejudicaram a visualização de outras fases de hidratação do cimento.

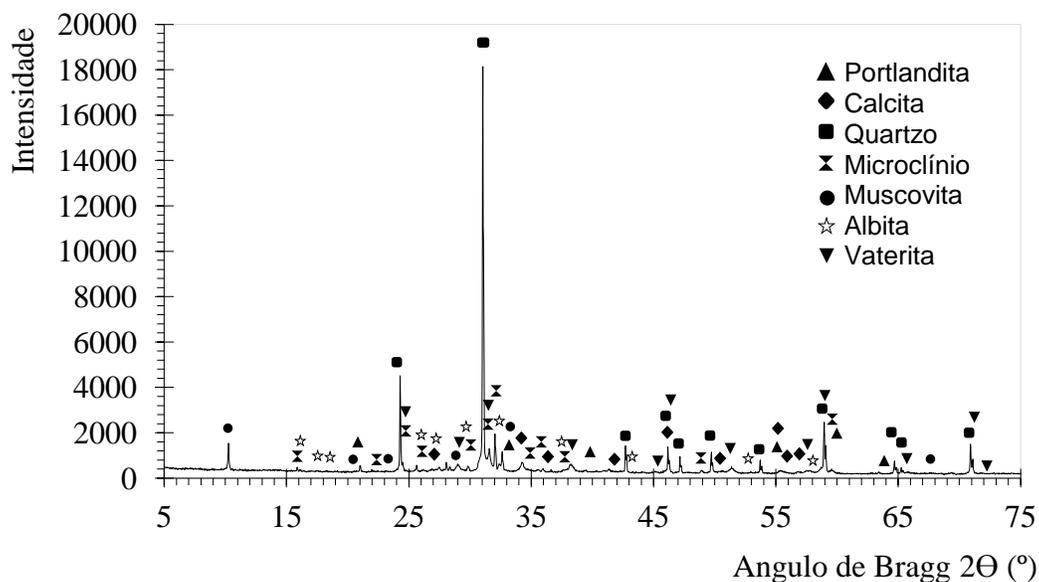
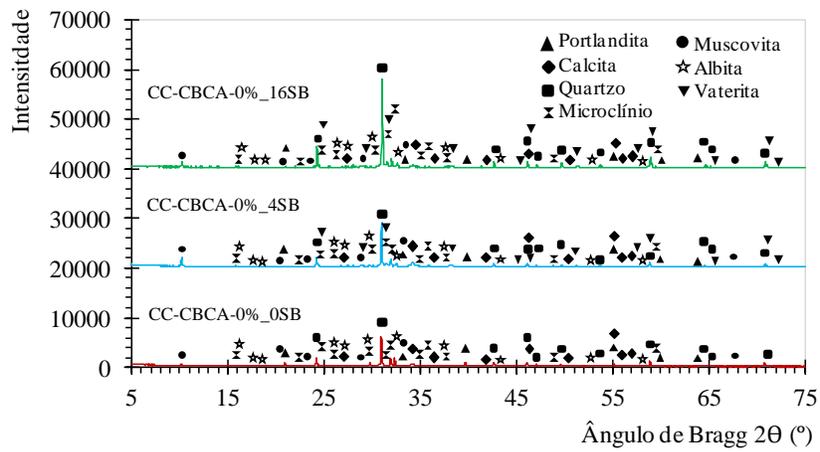


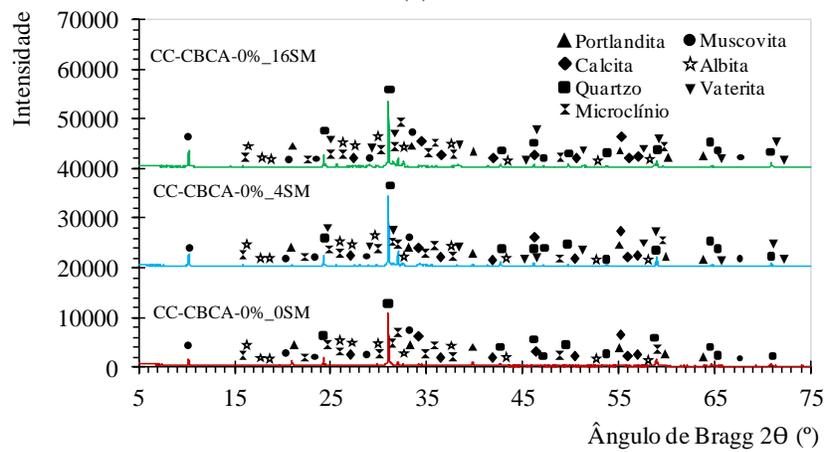
Figura 5.35 – Difratoograma típico dos compostos presentes nos concretos.

Foram realizadas sobreposições dos difratogramas devido à grande quantidade de análises geradas. Nessas sobreposições, foram observadas reduções nos picos de portlandita e aumento da quantidade de carbonatos de cálcio com o aumento do tempo de exposição ao CO_2 . Em algumas idades e profundidades foi observado que os carbonatos apresentavam-se nas formas de calcita e vaterita. SAIKA *et al.* (2012) afirmam que a vaterita é um carbonato de cálcio polimorfo menos estável termodinamicamente e raramente aparece na natureza porque se transforma em calcita por processo de dissolução e recristalização via solvente.

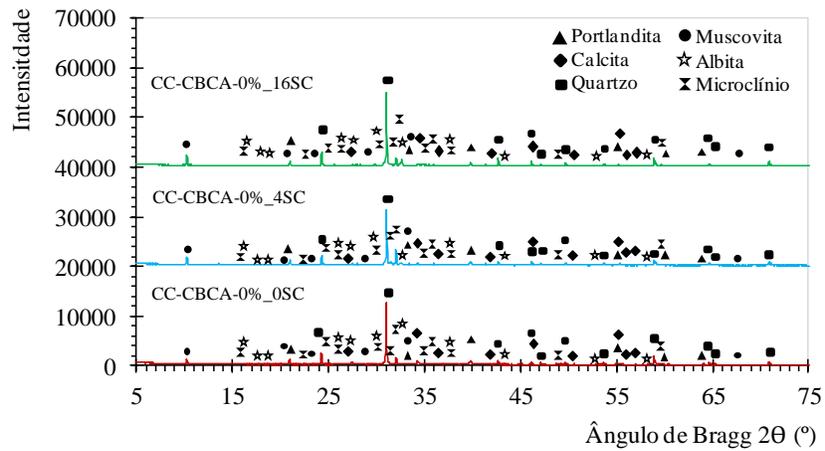
Nos concretos convencionais CC-CBCA-0% foi identificada a presença de calcita em todas as idades e profundidades carbonatadas. A vaterita foi identificada nas bordas e nos meios das amostras com 4 e 16 semanas de carbonatação, conforme resultados dispostos nas Figuras 5.36a,b e c.



(a)



(b)

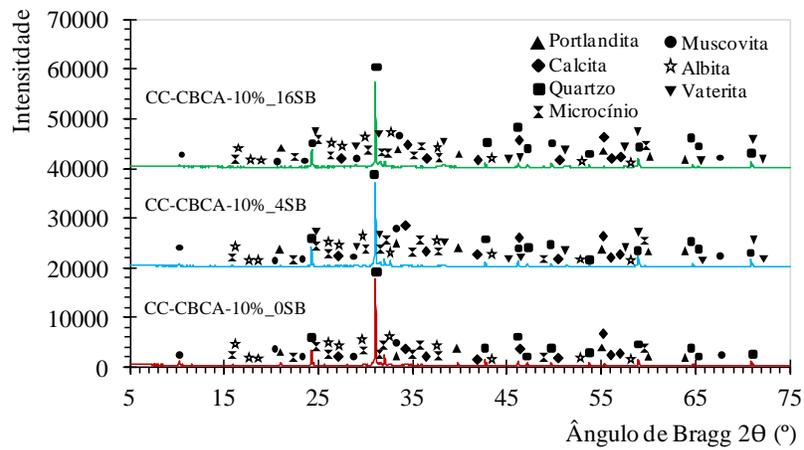


(c)

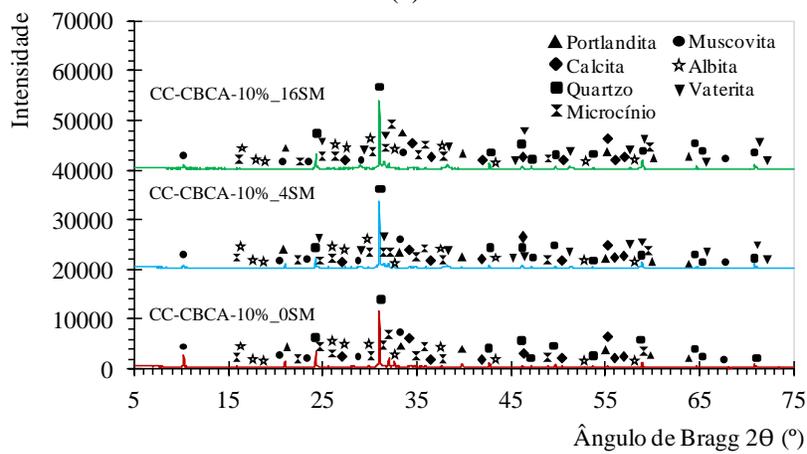
Figura 5.36 – Difratomogramas do concreto convencional CC-CBCA-0%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.

Os concretos convencionais contendo cinza, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, também apresentaram presença de calcita em todas as idades de exposição e profundidades. A vaterita também foi identificada nas bordas e meios dos corpos de prova contendo CBCA, nas idades de exposição de 4 e 16 semanas, tanto nos concretos CC-CBCA-10% (Figuras 5.37a, b e c) como nos concretos CC-CBCA-15% (Figuras 5.38a, b e c). Para os concretos CC-CBCA-15% foi observado ainda a presença de vaterita no centro do corpo de prova com 16 semanas de exposição. Além disso, os aumentos dos picos de carbonatos, observados nos difratogramas, estão de acordo com os resultados obtidos pela análise térmica, mostrando que mostra a presença de carbonato nas idades de 4 e 16 semanas de exposição.

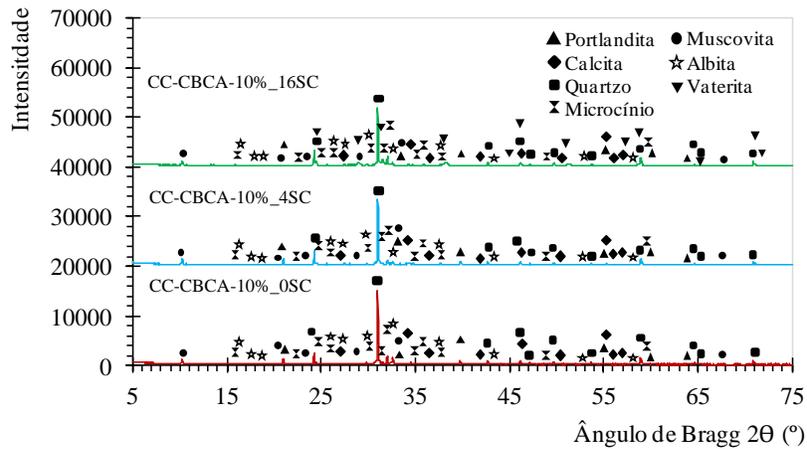
Nos concretos de alto desempenho CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% a presença de vaterita só foi observada nas bordas dos corpos de prova, conforme mostram as Figuras 5.39, 5.40 e 5.41. Os concretos CAD-CBCA-0% apresentaram a formação da vaterita apenas na idade de exposição de 16 semanas (Figura 5.39a), enquanto que nos concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% a presença desse tipo de carbonato foi observada com 4 e 16 semanas de carbonatação, comprovando a susceptibilidade a carbonatação dos concretos com CBCA (Figura 5.40a e Figura 5.41a).



(a)

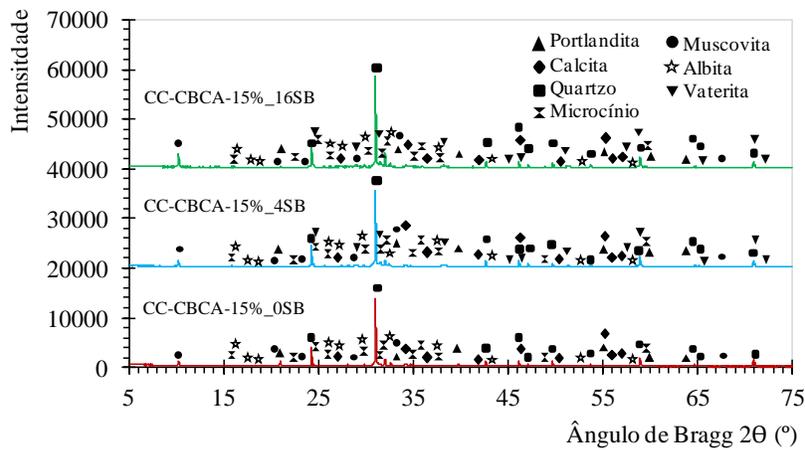


(b)

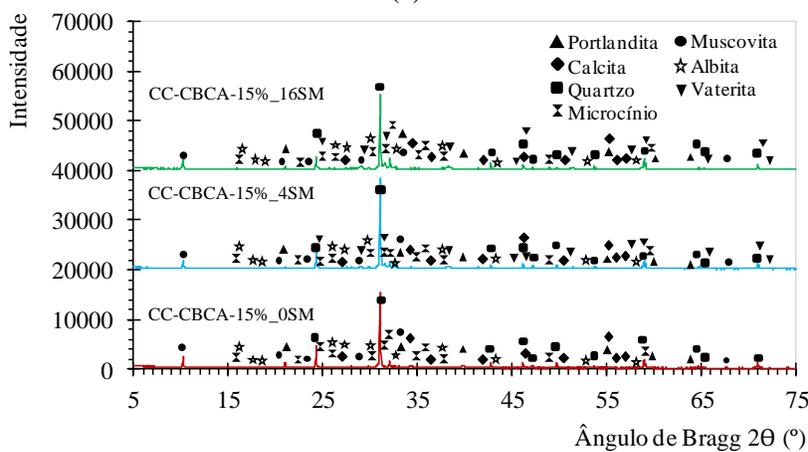


(c)

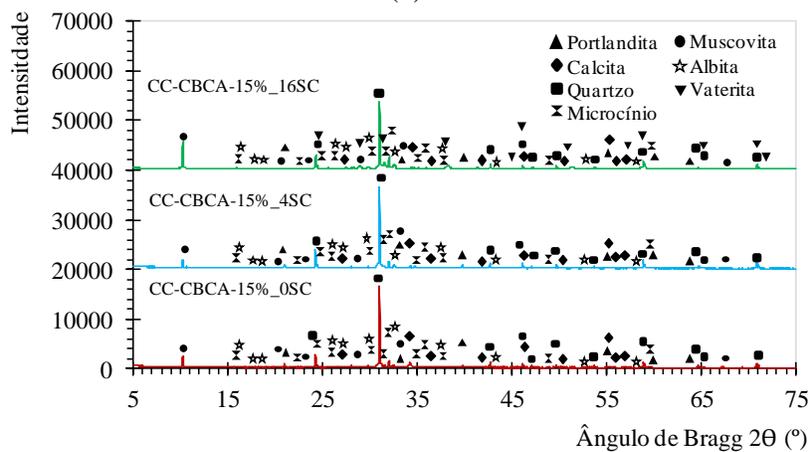
Figura 5.37 – Difratogramas do concreto convencional CC-CBCA-10%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.



(a)

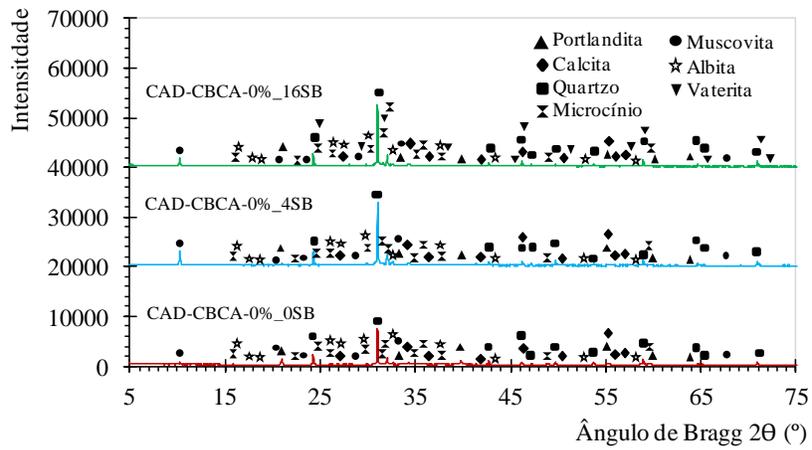


(b)

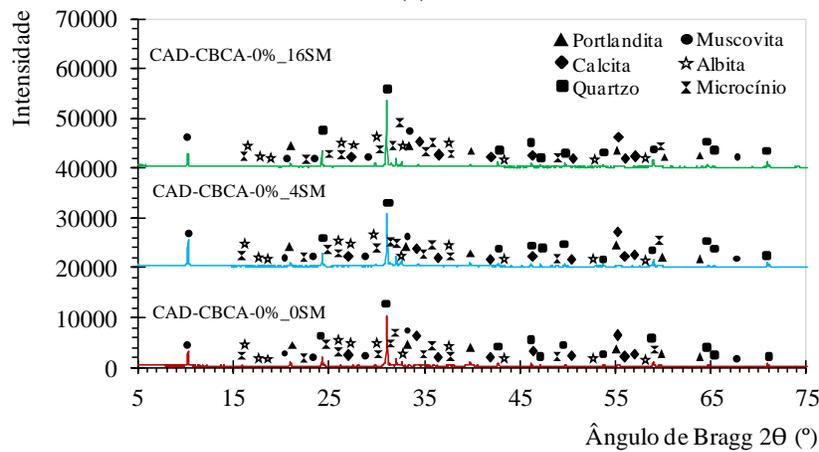


(c)

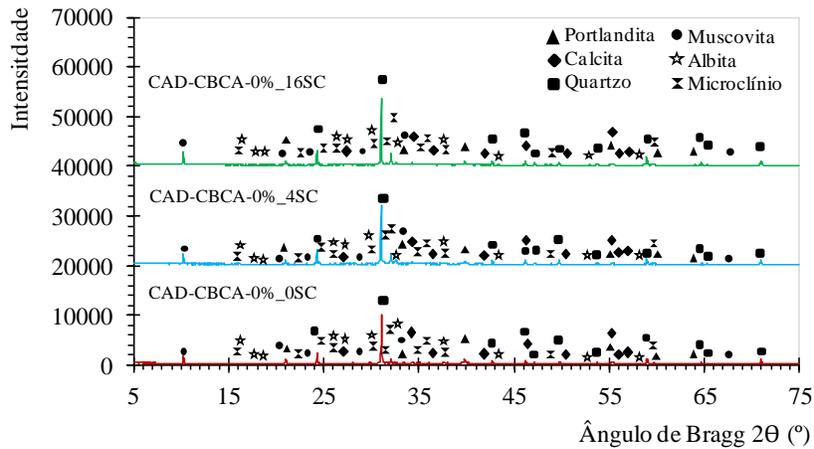
Figura 5.38 – Difratogramas do concreto convencional CC-CBCA-15%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.



(a)

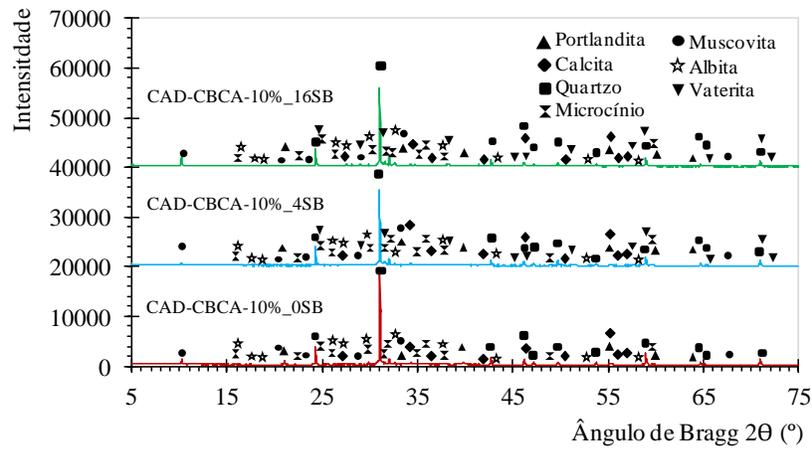


(b)

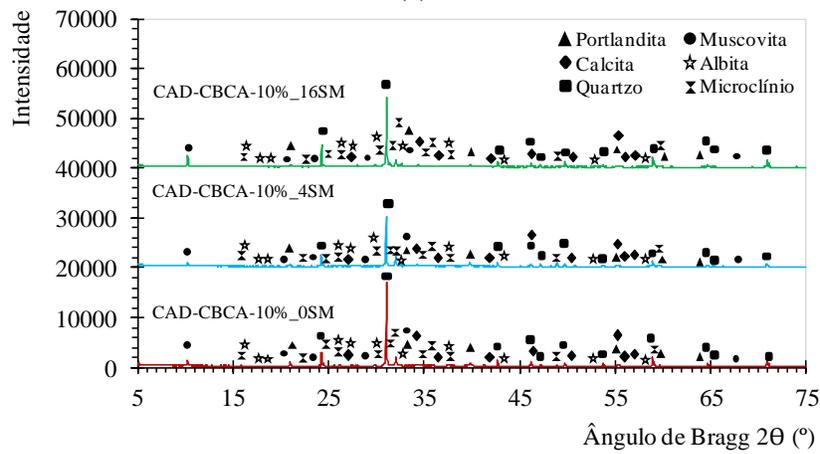


(c)

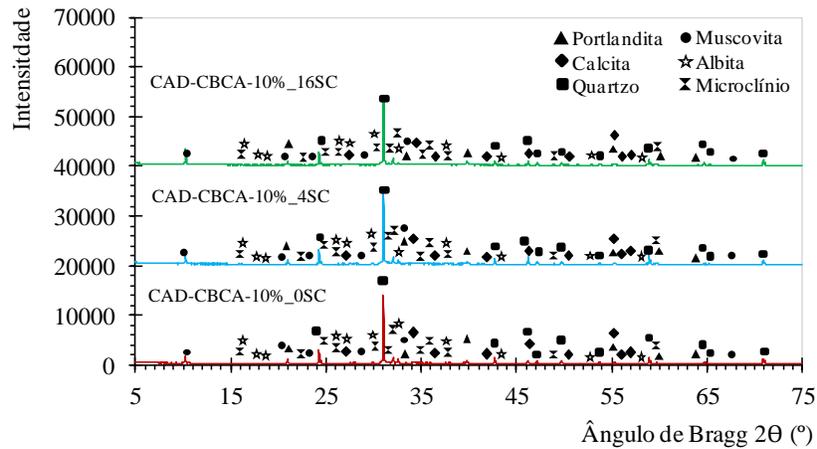
Figura 5.39 – Difratoigramas do concreto CAD-CBCA-0%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.



(a)

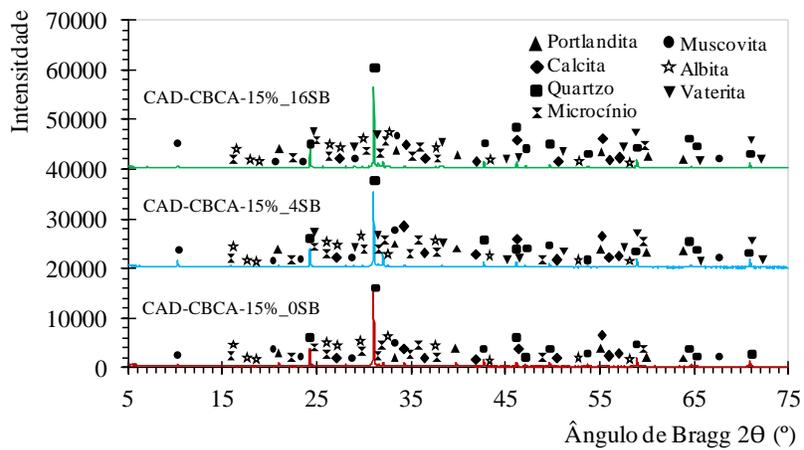


(b)

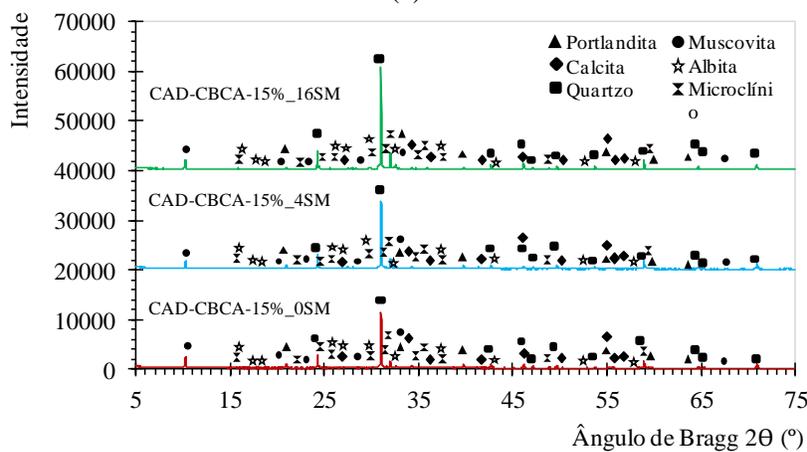


(c)

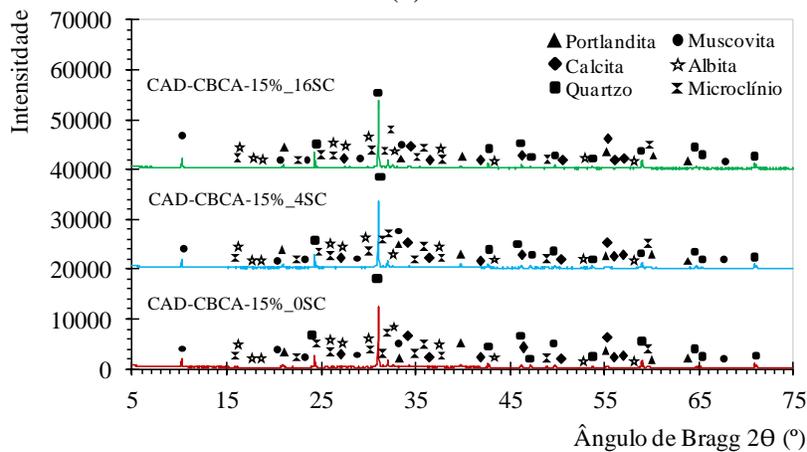
Figura 5.40 – Difratogramas do concreto CAD-CBCA-10%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.41 – Difratogramas do concreto CAD-CBCA-15%: (a) faixa da borda; (b) faixa do meio e; (c) faixa do centro.

De maneira geral, tanto nos concretos convencionais quanto nos de alto desempenho foi possível observar de forma qualitativa, por meio das análises de difratometria de raios X, a redução dos picos de portlandita e aumento dos carbonatos. Não foi possível observar as outras fases da pasta devido à heterogeneidade do sistema. Entretanto, as variações dos picos da portlandita e dos carbonatos corroboram os ensaios de termogravimetria (TG/DTG). Além disso, foi possível observar as duas formações de carbonato de cálcio, como a calcita e a vaterita. A vaterita é um carbonato mais instável que se transformar em calcita após exposição ao ambiente.

5.3 Ataque dos Concretos em Meio Ácidos

Ao iniciar o ataque foi observado que os concretos começaram a degradar imediatamente com a solução ácida, como observado na Figura 5.42a, principalmente os concretos de alto desempenho. As reações de degradação iniciais consistiram na formação de bolhas na superfície dos corpos de prova em contato com a solução e perda de massa nos concretos.

Em cada idade de ataque os corpos de prova foram imersos em recipiente com água para lavagem superficial com uma esponja, pois apresentavam uma camada branca aderida na superfície, como indica a Figura 5.42b. Na Figura 5.42c também são apresentados os corpos de prova cilíndricos com a camada superficial em degradação e após a limpeza.

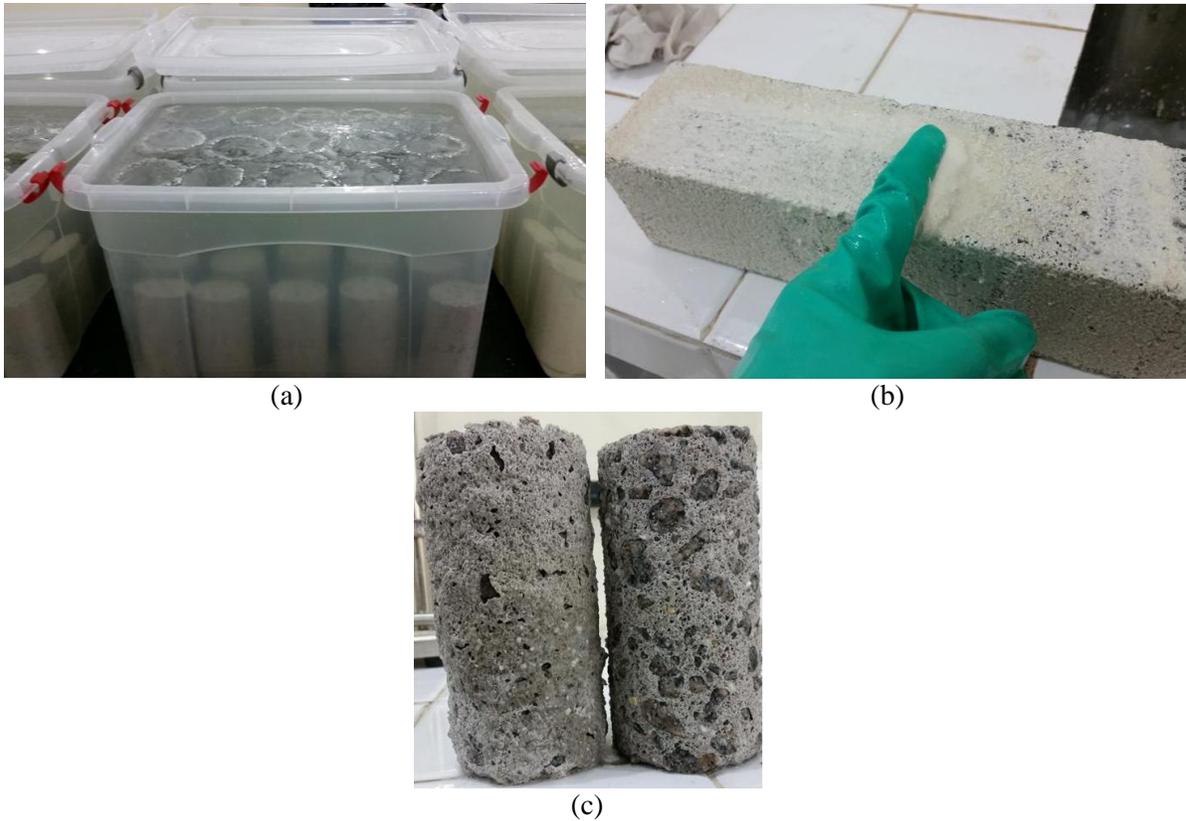


Figura 5.42 – (a) Corpos de prova imersos em solução de ácido sulfúrico; (b) Degradação do corpo de prova prismático aos 7 dias de idade e; (c) Corpos de prova cilíndricos atacados antes e após a limpeza.

5.3.1 Aspecto visual, variação de massa e variação de comprimento

Na Figura 5.43 estão apresentadas as variações de pH da solução ácida dos concretos convencionais para a faixa de pH estabelecida no procedimento de ensaio, mantido constante em $1 \pm 0,5$ para os concretos CC-CBCA-0% e CC-CBCA-10% até a idade de 119 dias. Note que para o concreto CC-CBCA-15% houve a necessidade de trocar a solução após 108 dias de imersão. Devido a esse fato, observa-se uma redução de pH no gráfico do concreto CC-CBCA-15% após os 108 dias, entretanto, esses concretos ficaram em contato com a nova solução por apenas 10 dias.

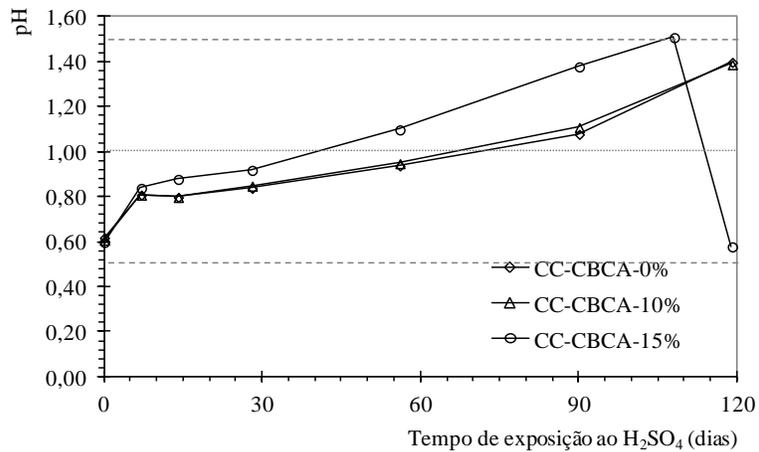


Figura 5.43 – Variações de pH dos concretos convencionais durante exposição em solução ácida por 119 dias.

Na Figura 5.44, Figura 5.45 e Figura 5.46 são apresentados os aspectos visuais dos concretos convencionais submetidos ao ataque ácido durante o tempo de exposição de 0, 7, 56, 91 e 119 dias. Foi observada, visualmente, a formação de uma superfície mais áspera devido à perda de massa superficial dos concretos a partir dos 7 dias de exposição na solução ácida. Esses resíduos provenientes das reações de degradação inicial dos concretos foram depositados no fundo do recipiente utilizado no ensaio. Após isso, não foi observado o aumento na deposição de resíduos dos concretos até 28 dias de ataque. Essas perdas de massa aos 7 dias de ataque para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% foram perceptíveis conforme observadas através das Figuras 5.44a;b, Figuras 5.45a;b e Figuras 5.46a;b, respectivamente. Nas idades de exposição de 56, 91 e 119, as diferenças visuais de degradação superficial foram discretas para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, como observadas na Figura 5.44c;d;e, Figura 5.45c;d;e e Figura 5.46c;d;e. Nessas mesmas idades foi observada uma elevação da argamassa em relação aos agregados graúdos presentes em todos os concretos. Além disso, foi constatado aumento na geometria dos corpos de prova cilíndricos e prismáticos.

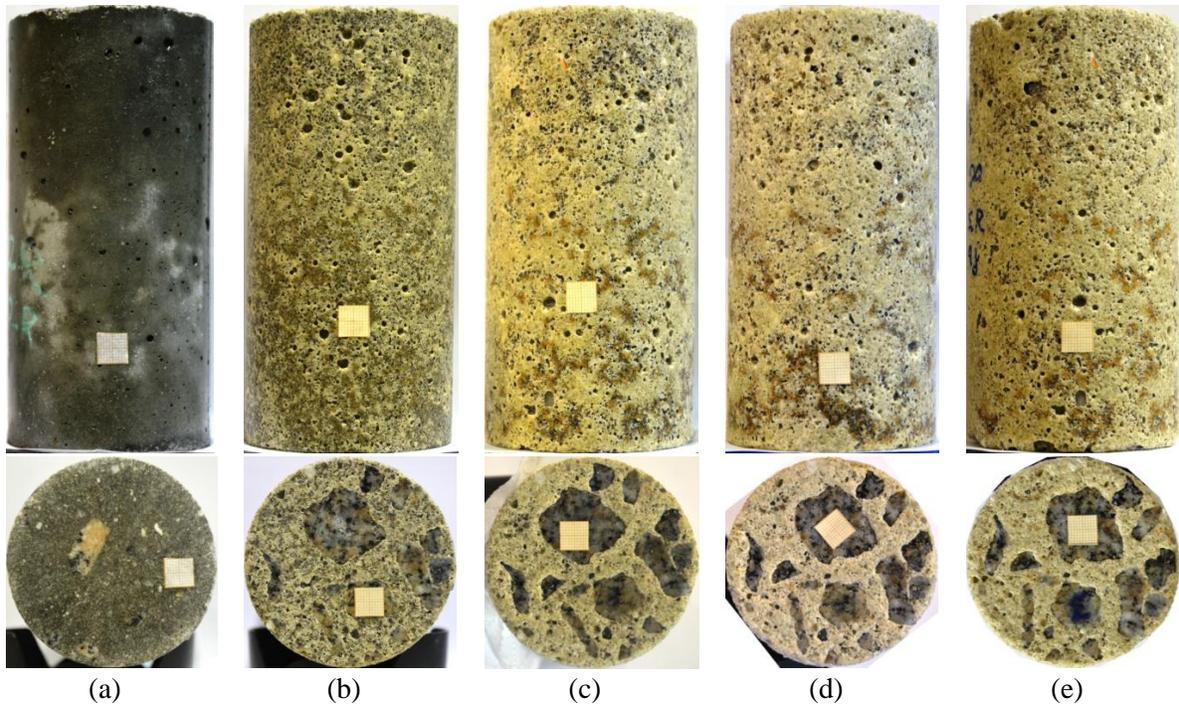


Figura 5.44 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-0% atacados em 1% de H_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 7 dias de ataque; (c) 56 dias de ataque; (d) 91 dias de ataque e; (e) 119 dias de ataque.

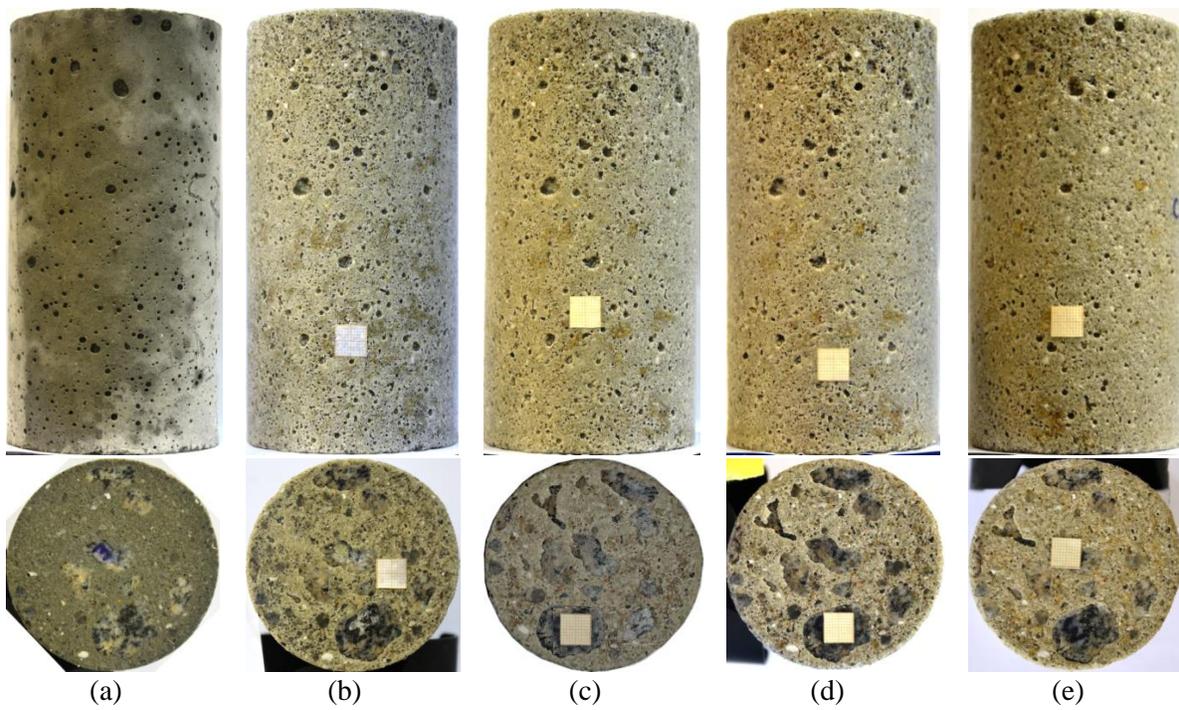


Figura 5.45 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-10% atacados em 1% de H_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 7 dias de ataque; (c) 56 dias de ataque; (d) 91 dias de ataque e; (e) 119 dias de ataque.

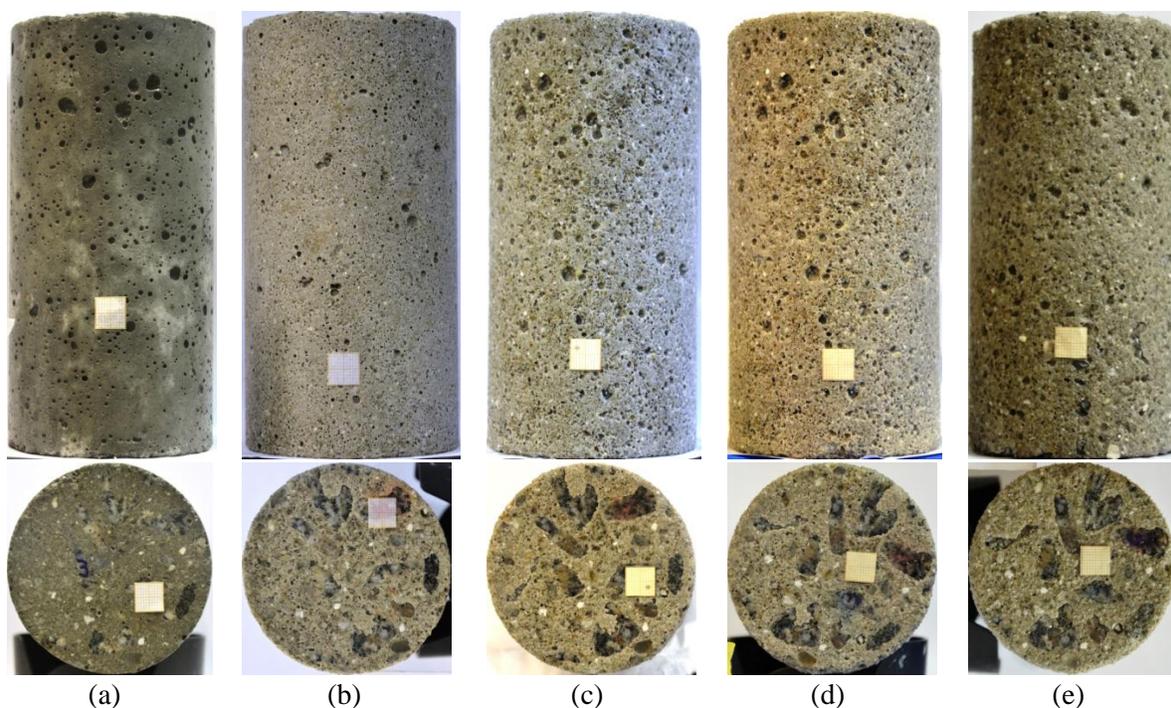


Figura 5.46 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-15% atacados em 1% de H_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 7 dias de ataque; (c) 56 dias de ataque; (d) 91 dias de ataque e; (e) 119 dias de ataque.

Na Figura 5.47 são apresentadas as variações de pH durante o ataque ácido dos concretos de alto desempenho. Para esses concretos houve a necessidade de troca de solução ácida após 28 dias de imersão contínua devido à maior quantidade de material cimentício utilizado nas misturas, o que tende a aumentar o pH da solução. Dessa forma, os pontos do gráfico que se apresentam uma brusca redução de pH, após atingir o pH de 1,5, foram as idades em que houve necessidade de troca de solução. Ressalta-se que o concreto CC-CBCA-15% foi o que conseguiu manter o pH por mais tempo em relação aos demais, devido à menor quantidade de cimento e, conseqüentemente, à redução do hidróxido de cálcio presente no concreto. Além disso, a pozolana pode ter formado C-S-H de baixa relação C/S reduzindo o ataque pela dissolução do cálcio, como citado por BASSUONI e NEHDI (2007).

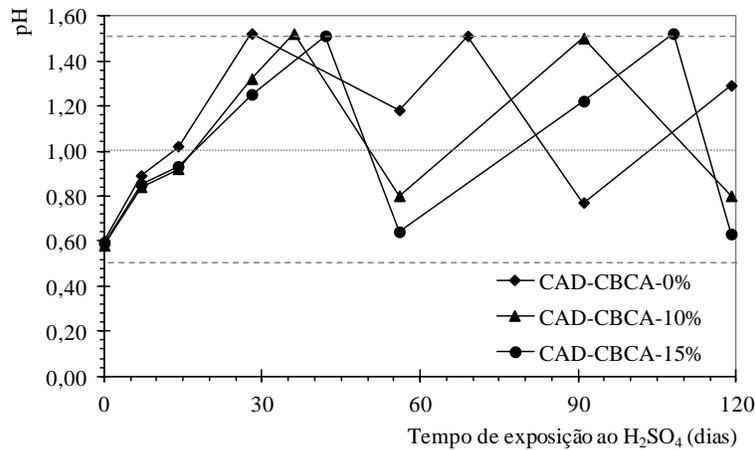


Figura 5.47 – Variações de pH dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução ácida por 119 dias.

Os concretos de alto desempenho apresentaram degradações severas e visíveis durante a exposição em meio ácido, com ampla exibição dos agregados graúdos devido às perdas de material. Essas perdas ocorreram de forma contínua até o fim do ataque e podem ser verificadas visualmente para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% através das Figuras 5.48, 5.49 e 5.50, respectivamente. Aos 7 dias de exposição em solução ácida, os concretos de alto desempenho já apresentaram degradações mais severas que as observadas nos concretos convencionais, com superfície mais áspera e maior exposição dos agregados, conforme apresentadas nas Figuras 5.48a;b, Figuras 5.49a;b e Figuras 5.50a;b. Esses concretos apresentaram reduções nítidas na geometria dos corpos de prova cilíndricos e prismáticos. Essas degradações avançaram a cada idade de exposição. Além disso, pela análise visual, foi possível observar que os concretos contendo CBCA ultrafina mostraram-se menos degradados que o concreto de referência. Essa mitigação do ataque proporcionada pela utilização da CBCA ultrafina parece ser maior à medida que o teor de substituição aumenta, como se observa na comparação entre as Figuras 5.48c;d;e, Figuras 5.49c;d;e e Figuras 5.50c;d;e.

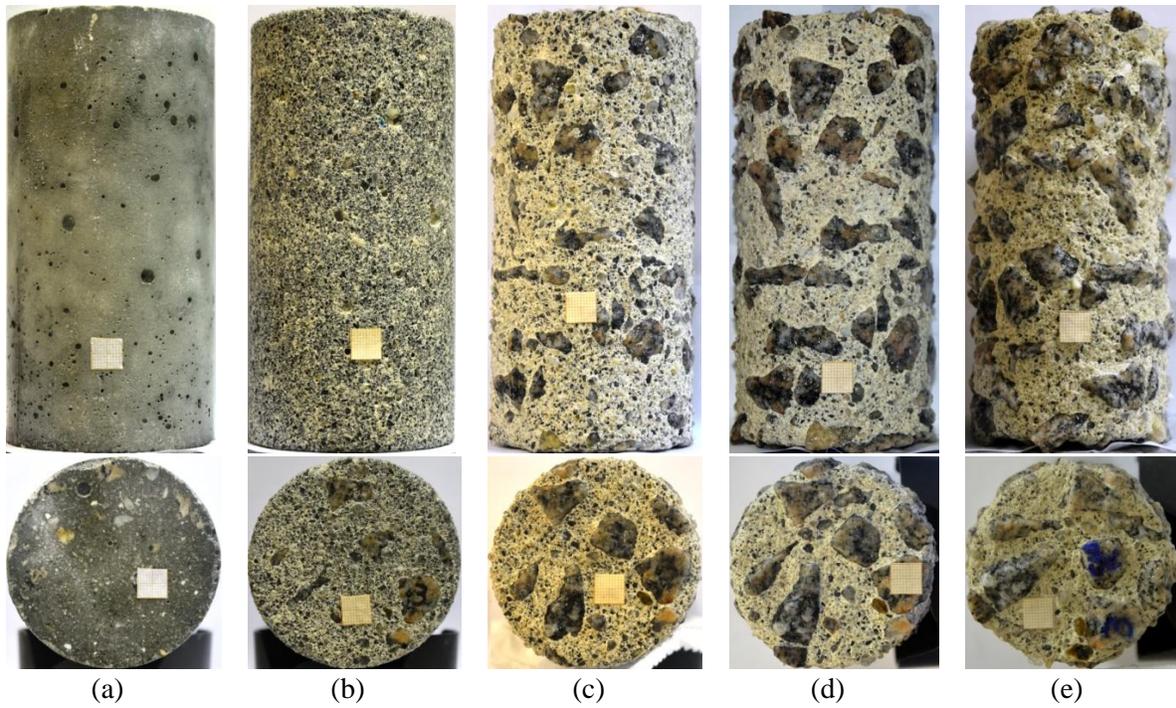


Figura 5.48 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-0% mantidos em 1% de H_2SO_4 (a) antes do ataque e após (b) 7, (c) 56, (d) 91 e (e) 119 dias de ataque.

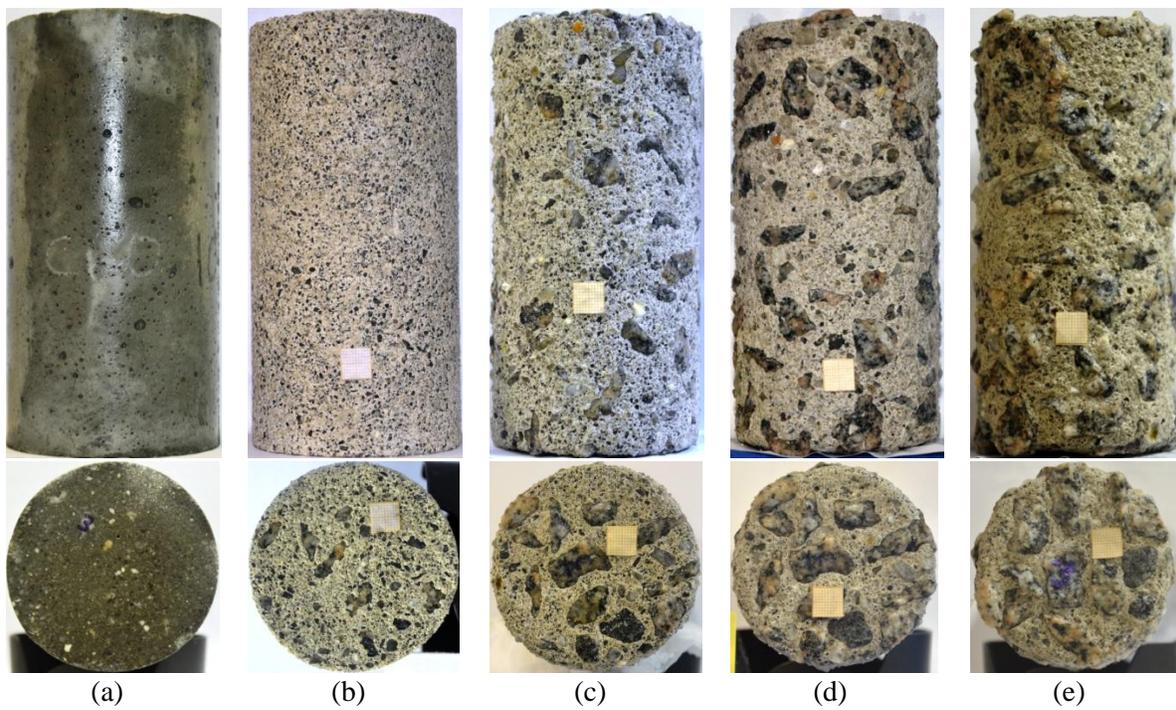


Figura 5.49 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-10% mantidos em 1% de H_2SO_4 (a) antes do ataque e após (b) 7, (c) 56, (d) 91 e (e) 119 dias de ataque.

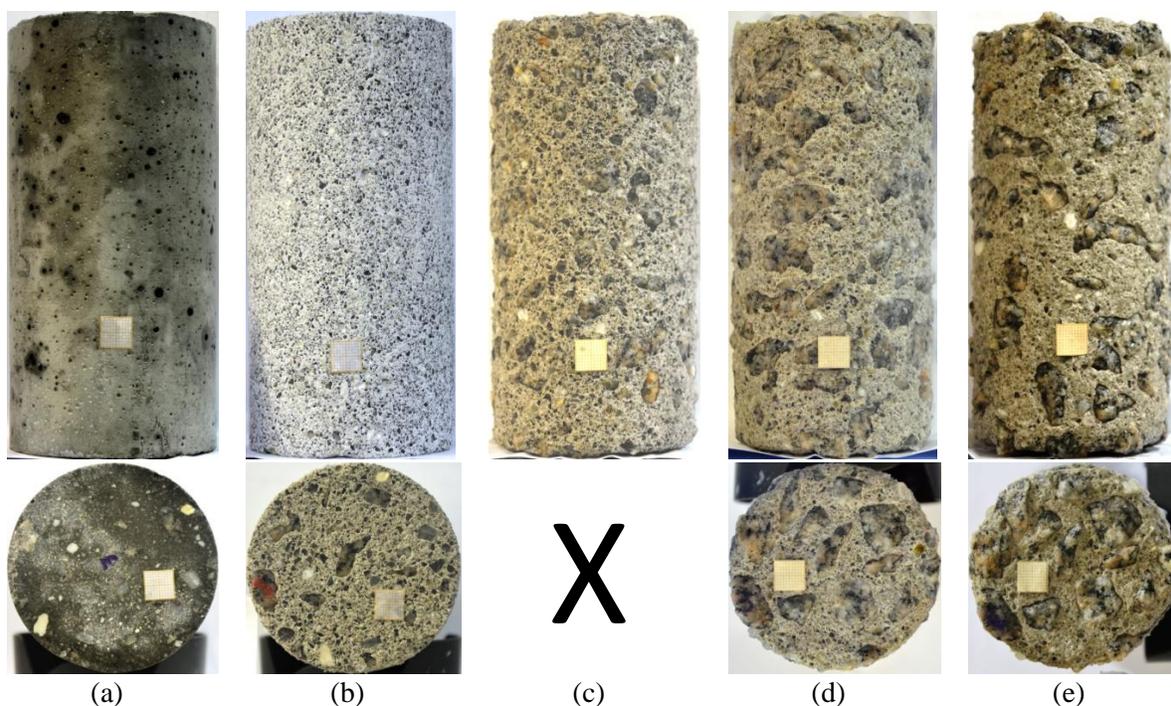


Figura 5.50 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-15% mantidos em 1% de H_2SO_4 (a) antes do ataque e após (b) 7, (c) 56, (d) 91 e (e) 119 dias de ataque.

Na Figura 5.51 encontram-se os resultados das variações percentuais de massa dos concretos convencionais que foram calculadas nas idades de 0, 7, 14, 28, 56, 91 e 119 dias de ataque, em corpos de prova prismáticos. Aos 7 dias, os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram perdas de massa com valores médios em torno de 0,2%. De acordo com ANOVA ($p < 0,10$), não houve diferença significativa na perda de massa nessa idade entre os concretos com teores de 10% e 15% de CBCA comparados com o concreto CC-CBCA-0%.

Após as perdas de massa iniciais, os concretos apresentaram ganhos sucessivos de massa dos 14 aos 119 dias de exposição para ambos os concretos. Esses ganhos de massa ocorreram com o aumento do teor de CBCA ultrafina, principalmente em idades de ataque avançadas. Os maiores percentuais de ganho foram obtidos nas idades entre 91 e 119 dias de ataque, com valores em torno de 0,7%, 0,9% e 1,3% para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente.

Na análise de variância ($p < 0,10$) para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-0% não foram observadas diferenças significativas na variação de massa em todas as idades

de exposição. Por outro lado, os valores de ganho de massa do CC-CBCA-15% foram expressivos em relação ao concreto de referência (ANOVA, $p < 0,10$).

Ao comparar os concretos contendo 10% e 15% de CBCA ultrafina, foi possível constatar que o concreto CC-CBCA-15% também apresentou maior percentual de ganho de massa que o CC-CBCA-10%, após 28 dias de ataque.

Os resultados de aumento de massa observados nos concretos convencionais, submetidos ao ataque ácido, foram observados em outros trabalhos, como por exemplo, o de TORII e KAWAMURA (1994), CHANG *et al.* (2005) e FAN *et al.* (2010). Esses ganhos de massa podem ser atribuídos a inúmeros fatores, os quais incluem a absorção de água/solução nas amostras e a formação de gesso e etringita nos poros, como citado por CHANG *et al.* (2005) e ATTIOGBE e RIZKALLA (1989).

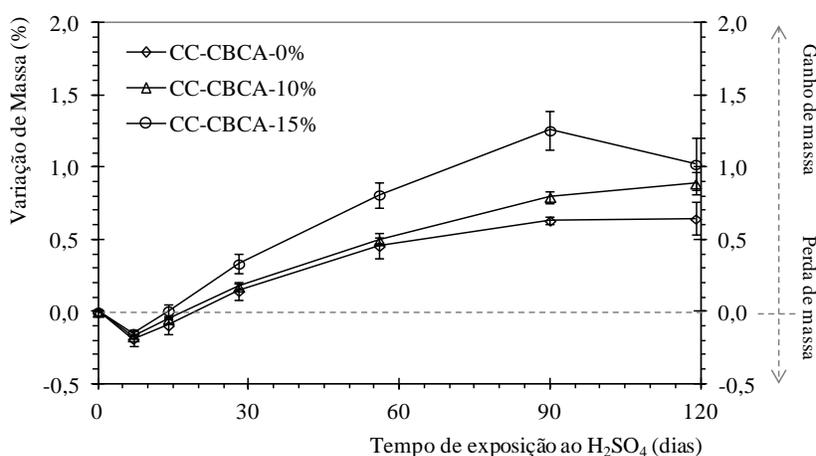


Figura 5.51 – Variações de massa dos concretos convencionais durante exposição em solução ácida por 119 dias.

As variações percentuais de massa dos concretos de alto desempenho são apresentadas na Figura 5.52. Os resultados mostram que perdas de massa ocorreram em todas as idades de ataque. Os valores máximos de perda de massa para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% foram de 15,4%, 13,8 e 11,0%, respectivamente, obtidos aos 119 dias de idade. Os concretos contendo CBCA ultrafina apresentaram perdas de massa significativamente menores que o concreto de referência em todas as idades, ao nível de 10% de probabilidade. Ao final de 119 dias os concretos contendo 15% de CBCA apresentaram menor perda de massa que os concretos com 10% de

cinza, indicando uma tendência de redução da degradação com o aumento do teor de CBCA.

Resultados de perda de massa de perda de massa em concretos submetidos ao ácido sulfúrico foram observados por TAMIMI (1997) e FAN *et al.* (2010). TAMIMI (1997) encontrou valores de perda de massa variando entre 24% e 37%, para concretos de alto desempenho com pozolanas submetidos em solução de 1% de ácido sulfúrico. Para o autor a perda de massa é atribuída à decomposição dos silicatos de cálcio e aluminatos hidratados.

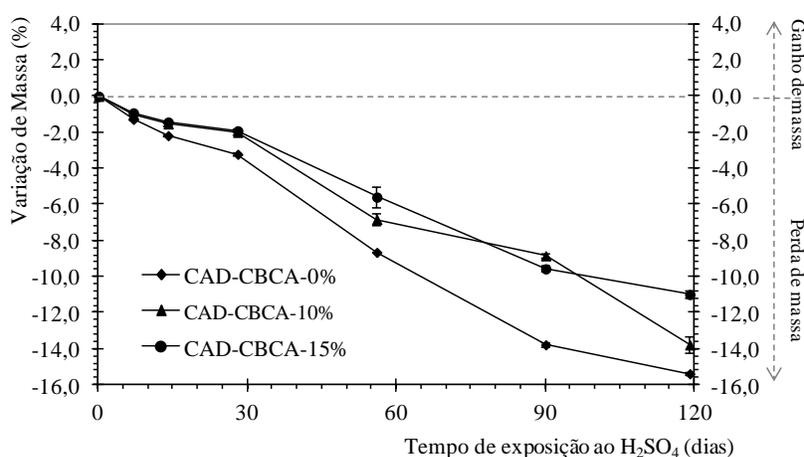


Figura 5.52 – Variações de massa dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução ácida por 119 dias.

A variação do comprimento (em percentual) em função do tempo de imersão dos corpos de prova prismáticos dos concretos convencionais pode ser observada na Figura 5.53. Em todas as amostras ensaiadas não foram observados danos nos pinos ou fissuras em torno deles. Variações de comprimento menores que 0,01% foram desconsideradas para efeito de análise, com base na ASTM C1012 (2013).

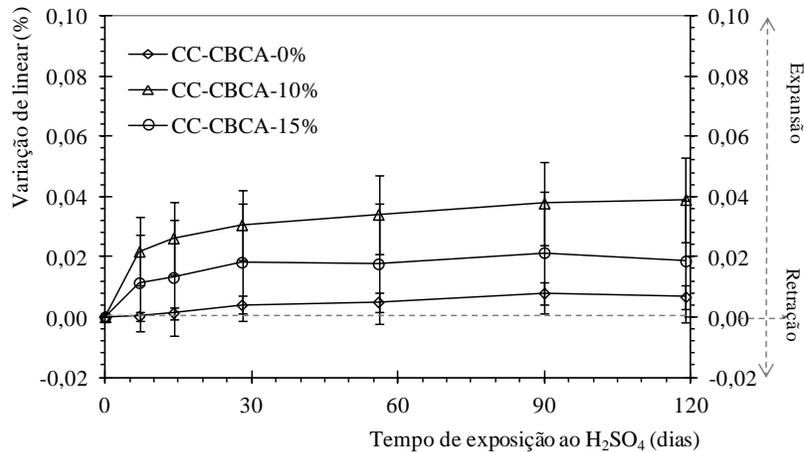


Figura 5.53 – Variações lineares de comprimento dos concretos convencionais durante exposição em solução ácida por 119 dias.

Dessa forma, o concreto CC-CBCA-0% não apresentou variações de comprimento e o percentual máximo de expansão obtido foi de 0,01%, nas idades de exposição de 91 e 119 dias. Os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram expansões máximas de 0,04% e 0,02%, respectivamente, até a idade de 119 dias. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, pela formação do sulfato de cálcio depositado nos poros dos concretos durante o ataque. Indicativos desses efeitos expansivos foram observados nas faces superiores dos corpos de prova das Figuras 5.44, 5.45 e 5.46, quando os agregados foram expostos. Isso ficou nítido quando a fase da argamassa aderida sofreu uma elevação em relação ao nível dos agregados graúdos presentes, após a exposição ao meio ácido. Expansões também foram observadas em argamassas com diferentes teores de sílica ativa e valores de relação água-aglomerante entre 0,53 e 0,55 (TORII e KAWAMURA, 1994).

Quanto à variação linear dos concretos de alto desempenho, os resultados encontrados foram muito baixos indicando que praticamente não houve expansões para os concretos de alto desempenho, como mostra a Figura 5.54, muito menos houve diferenças significativas nos valores observados para os concretos.

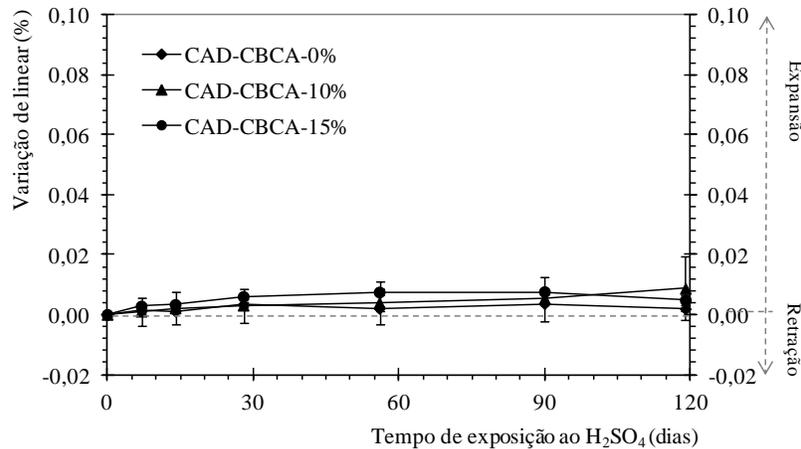


Figura 5.54 – Variações lineares de comprimento dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução ácida por 119 dias.

5.3.2 Resistência à compressão, absorção capilar, índices físicos e microscopia

Na Figura 5.55 são apresentados os resultados de resistência à compressão, antes e após a exposição à solução ácida, para os concretos convencionais e de alto desempenho. As resistências foram calculadas com o valor nominal (real) da seção transversal que os corpos de prova apresentaram após o ataque em cada idade. Ambas as classes de concretos apresentaram um ganho de resistência à compressão com o tempo de exposição, mesmo ocorrendo degradação da pasta da superfície dos concretos que estavam em contato com a solução ácida.

As resistências à compressão obtidas para cada mistura de concreto, durante o tempo de exposição em solução ácida, estão dispostas na Tabela 5.13. No que diz respeito aos concretos convencionais, a corrosão inicial aos 7 dias de imersão não foi suficiente para afetar significativamente os valores de resistência à compressão dos corpos de prova em relação aos valores obtidos antes do ataque. No concreto de referência, aos 7 dias de exposição, houve uma degradação excessiva que possivelmente está relacionado com um erro no ensaio de resistência.

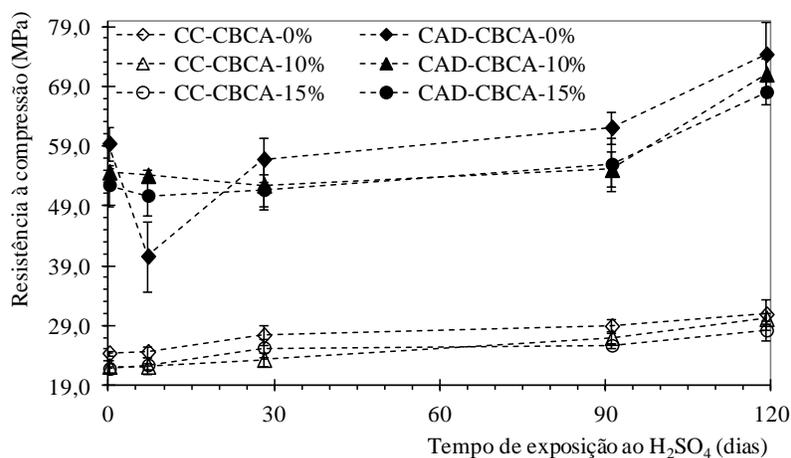


Figura 5.55 – Resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho expostos em solução ácida.

Tabela 5.13: Resistência dos concretos após ataque ácido.

Mistura		Resistência à compressão (MPa) – Desvio padrão (MPa)									
		0 dia		7 dias		28 dias		91 dias		119 dias	
C25	CC-CBCA-0%	26,04	(±1,00)	24,54	(±0,95)	27,35	(±1,60)	28,88	(±1,08)	32,04	(±3,21)
	CC-CBCA-10%	22,81	(±0,79)	22,18	(±0,40)	23,32	(±1,20)	27,00	(±0,97)	30,16	(±0,85)
	CC-CBCA-15%	21,30	(±1,80)	22,36	(±1,39)	25,24	(±1,50)	25,64	(±0,35)	28,17	(±1,63)
C60	CAD-CBCA-0%	62,86	(±2,08)	40,56	(±5,95)	56,78	(±3,73)	62,08	(±2,59)	74,32	(±5,56)
	CAD-CBCA-10%	62,94	(±1,86)	54,06	(±0,99)	52,48	(±4,07)	55,08	(±2,94)	71,04	(±2,67)
	CAD-CBCA-15%	58,80	(±3,41)	50,69	(±3,19)	51,65	(±2,73)	55,95	(±4,35)	68,02	(±1,91)

Os concretos CC-CBCA-10% apresentaram reduções nos valores de resistência em torno de 12,4%, 9,6%, 14,7% e 6,5% quando comparados com o concreto CC-CBCA-0%, nas idades de 0, 7, 28, 91 dias de exposição, respectivamente. Reduções de resistência também ocorreram para o concreto CC-CBCA-15% e foram de 18,2%, 8,9%, 7,7% e 11,2% de nas idades de 0, 7, 28, e 91 dias de exposição, respectivamente, comparadas com o CC-CBCA-0%. Aos 119 dias de exposição, os valores de resistência para ambos os concretos convencionais com CBCA não apresentaram diferenças significativas com o valor de resistência do concreto CC-CBCA-0% (ANOVA, $p < 0,10$).

De uma maneira geral, esses aumentos nas resistências à compressão podem estar associados com cinética de hidratação do cimento com o tempo. Resultados de aumento de resistência de argamassas em solução de ácido sulfúrico (1%) também foram observados no

trabalho de MAKHLOUFI *et al.* (2014). De acordo com os autores, parte desse aumento de resistência foi atribuído à cinética de hidratação do material cimentício utilizado durante o ataque. Além disso, pode ter ocorrido deposição do sulfato de cálcio nos poros que contribui para o aumento da resistência à compressão, como foi mostrado inicialmente nos resultados de variação de massa, e estão de acordo com os resultados obtidos por CHANG *et al.* (2005) e BASSUONI e NEHDI (2007). Essa deposição de sulfato de cálcio nos poros poderá ser melhor observada posteriormente nas micrografias das Figuras 5.64 a 5.71. Nos concretos convencionais pôde-se observar uma boa correlação entre os valores de resistência à compressão e ganho de massa (coeficiente de correlação $\geq 96\%$), como pode ser observado na Figura 5.56.

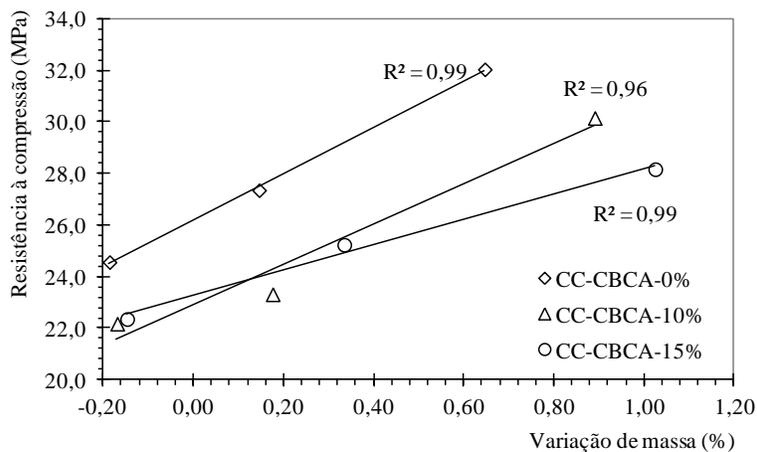


Figura 5.56 – Correlação entre resistência à compressão e variação de massa dos concretos convencionais.

Como foi visto nos resultados de perda de massa e na inspeção visual, os concretos de alto desempenho foram os mais afetados pelo ataque por ácido sulfúrico. Aos 28 dias iniciais de cura, antes da realização do ataque, observou-se uma redução da resistência nos concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, que é referente ao efeito de diluição da cinza após a substituição do cimento. Com 7 dias de início do ataque, houve uma queda nos valores da resistência comparados aos concretos sem ataque, como pode ser visto na Figura 5.55. Essas quedas foram de aproximadamente 31,7%, 1,1% e 3,4% aos 7 dias e de 4,5%, 4,0% e 1,6% aos 28 dias para o CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente. Devido à grande variação dos resultados de resistência obtidos aos 7 dias

de idades, os resultados devem ser desconsiderados na análise, pois possivelmente foi um erro experimental. Com 119 dias de ataque foi observado um aumento da resistência dos concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% em 25,1%, 30% e 29,6%., em relação a idade de 28 dias de cura.

O histórico de resistência de cada concreto de alto desempenho (Tabela 5.13) mostra ganho de resistência após 28 dias em solução. Entretanto, diferente do ocorrido com os concretos convencionais, os de alto desempenho apresentaram perda contínua de massa, como visto nos resultados de variação de massa. Como mencionado anteriormente, o ganho de resistência pode ser atribuído à hidratação dos concretos e ao preenchimento dos poros internos por sais de sulfato de cálcio, apesar da perda de massa ter ocorrido em paralelo.

É comum observar uma relação direta entre queda de resistência à compressão e a perda de massa em ambientes ácidos. Entretanto, ressalta-se que FAN *et al.*(2010) verificaram a deterioração de concretos contendo cerca de 12% de cinza volante em ambientes que simulavam a chuva ácida, utilizando solução de H_2SO_4 e HNO_3 na proporção 9:1, com pH de 1,5. Apesar da deterioração, seus resultados mostram que houve um aumento da resistência à compressão dos concretos, mesmo ocorrendo perda de massa dos concretos submetidos ao ataque ácido em soluções com pH de 1,5. Aumentos de resistência de concretos expostos em solução ácida também foram observados por TORII e KAWAMURA (1994).

Além disso, HEWAYDE *et al.* (2007) submeteram concretos contendo metacaulim em solução de H_2SO_4 , com 3% e 7% de concentração e seus resultados mostraram que, mesmo havendo perda de massa, os concretos apresentaram aumento da resistência à compressão e baixa porosidade. De acordo com os autores, quando o concreto é submetido à exposição com baixas concentrações de ácido sulfúrico, a perda de massa não é uma ferramenta adequada para medir a resistência do concreto ao H_2SO_4 e, conseqüentemente a relação perda de massa-resistência à compressão não pode ser aplicada.

Comparando os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% com a referência, a partir dos dados da Tabela 5.13, foi verificado que a partir dos 28 dias de idade as resistências não apresentam valores estatisticamente diferentes. Isso mostra que a CBCA ultrafina pode proporcionar uma melhoria na resistência mecânica, sobretudo porque as reações pozolânicas ainda estão ocorrendo.

Os índices físicos obtidos para os concretos convencionais, antes e após o ataque são apresentados na Figura 5.57. Observou-se que não houve diferença nos valores de absorção total (A) quando comparamos os concretos com mesmos teores de substituição de cimento, antes e após ataque. As massas específicas (ρ) obtidas antes do ataque foram de 2188 kg/m³, 2205 kg/m³ e 2117 kg/m³, sendo que desses valores, apenas o teor de 10% de CBCA não apresentou diferenças significativas com o concreto de referência. Após o ataque, os valores de massa específica foram para 2022 kg/m³, 2213 kg/m³ e de 2214 kg/m³ para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. As diferenças nos valores dos concretos com 10% e 15% de CBCA, após o ataque, foram significativas em relação ao concreto de referência. Ao comparar os concretos de mesmo teor de CBCA, foi verificado que após o ataque os concretos CC-CBCA-0% e CC-CBCA-15% apresentaram médias de valores significativamente maiores que os concretos não atacados.

Os concretos de alto desempenho apresentaram absorções totais (A) semelhantes ao comparar a mesma mistura com e sem ataque (Figura 5.58). No que diz respeito à massa específica (ρ), o concreto de referência apresentou valor de massa específica maior que os dos concretos com CBCA. Os valores obtidos foram de 2396 kg/m³, 2335 kg/m³ e 2337 kg/m³ para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% respectivamente, antes do início do ataque. Após 119 dias de ataque, esses valores foram para 2754 kg/m³, 2362 kg/m³ e 2352 kg/m³, sendo o concreto o valor do concreto de referência maior que os demais contendo CBCA. As comparações pela ANOVA entre os concretos de alto desempenho de mesmo teor de CBCA mostraram que apenas os concretos CAD-CBCA-15% não apresentaram diferenças significativas.

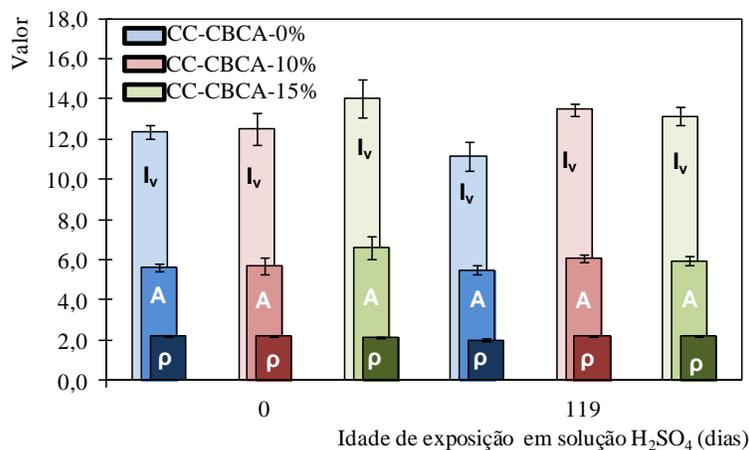


Figura 5.57 – Índices físicos antes e após exposição em solução de H₂SO₄ para os concretos convencionais.

Os ensaios de índice de vazios (I_v) realizados para os concretos convencionais mostraram uma pequena redução nos valores após exposição em ambiente ácido. Antes da exposição ao ácido, os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram índices de vazios de 12,4%, 12,5% e 14,0%, respectivamente e, ao final dos 119 dias de imersão em ácido estes valores foram de 11,1%, 13,5% e 13,2%. A ANOVA mostrou que, antes do ataque os valores dos índices de vazios foram semelhantes para os concretos CC-CBCA-0% e CC-CBCA-10%. Após o ataque, os concretos com CBCA apresentaram valores médios de índice de vazios maiores que o valor do concreto de referência. Analisando os concretos com mesmo teor foi verificado que, com exceção do concreto CC-CBCA-0%, não houve diferenças significativas nos valores de vazios para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, antes e depois a exposição. Os resultados corroboraram os dados de ganho de massa e com o aumento da resistência à compressão desses concretos.

Os valores de índices de vazios obtidos aos 28 dias para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% foram de 7,1%, 7,9% e 7,8% e, após 119 dias de ataque, esses concretos apresentaram valores de 8,3%, 7,5% e 7,7%, respectivamente. Antes e após a exposição, os valores obtidos no concreto de referência foram significativamente diferentes dos concretos contendo CBCA, ou seja, a CBCA aumentou o os vazios nos concretos e, após o ataque, o concretos apresentaram menor índice de vazios em relação ao concreto de referência. Comparando os concretos de mesmo teor de CBCA,

antes e após a exposição, não houve diferenças significativas apenas nos concretos com 15% de CBCA, de acordo com a análise de variância. Os resultados de índices físicos dos concretos de alto desempenho estão apresentados na Figura 5.58.

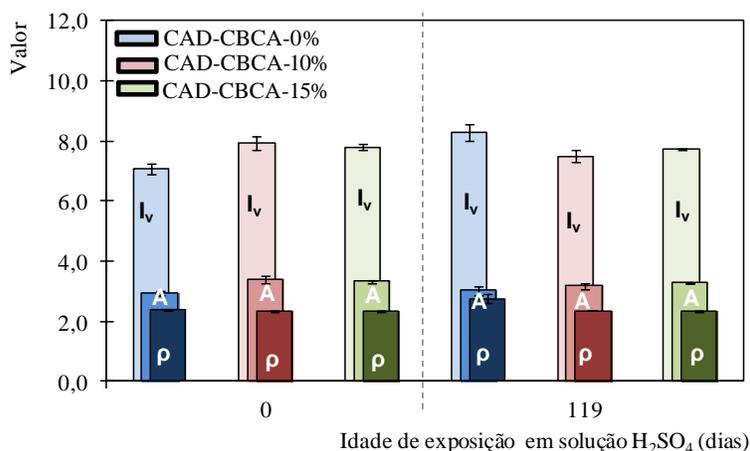


Figura 5.58 – Índices físicos antes e após exposição em solução de H_2SO_4 para os concretos de alto desempenho.

As absorções por ascensão capilar dos concretos convencionais atacados foram maiores que as obtidas antes do ataque, como apresentado na Figura 5.59. Os valores de absorção capilar para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, durante as primeiras 72 h antes do ataque, foram de 5,7 kg/m², 4,2 kg/m² e 3,9 kg/m², respectivamente, e sem diferenças estatísticas entre os valores. Tais resultados mostram que as cinzas contribuíram para o refinamento de poros inicialmente e, conseqüentemente, para redução da permeação dos agentes agressivos. Após 119 dias de imersão em solução agressiva, esses valores subiram para 16,3 kg/m², 16,6 kg/m² e 17,2 kg/m² para o CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente, sendo que esses valores não apresentaram diferenças significativas. Esses incrementos nos valores de ascensão capilar, após o ataque, foram na ordem de 186%, 295% e 341% para as misturas com 0%, 10% e 15% de CBCA.

Após 1650 h de absorção capilar, os concretos convencionais não atacados os valores de ascensão capilar foram de 11,1 kg/m², 6,3 kg/m² e 6,3 kg/m² para as misturas com 0%, 10 e 15% de CBCA, respectivamente. Com o ataque, esses valores passaram para

17,7 kg/m², 18,9 kg/m² e 18,9 kg/m², para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente.

Os resultados indicam que durante o ataque houve redução dos poros médios e grandes devido aos cristais de sulfato de cálcio depositados e, também, um possível aumento da conectividade desses poros, o que explica a maior absorção capilar obtida. Por outro lado, o sulfato de cálcio aderido à superfície externa da matriz após o ataque pode ter facilitado a ascensão de água por essa camada, podendo ter mascarado os resultados.

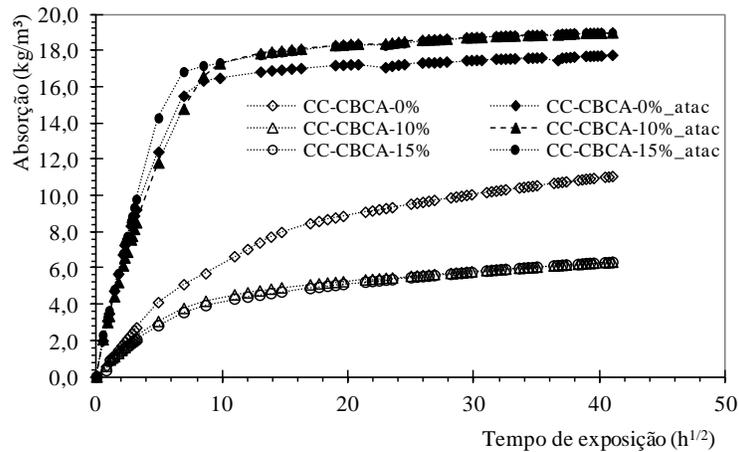


Figura 5.59 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos convencionais com 0 e 119 dias de ataque em solução ácida.

As sortividades obtidas de acordo com a ASTM C1585 (2013) para os concretos convencionais antes do ataque foram de 0,107 mm/min^{1/2}, 0,079 mm/min^{1/2} e 0,072 mm/min^{1/2} para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. Essas taxas subiram para valores de 0,366 mm/min^{1/2}, 0,318 mm/min^{1/2} e 0,367 mm/min^{1/2}, após imersão em solução ácida, para os respectivos concretos (Figura 5.60).

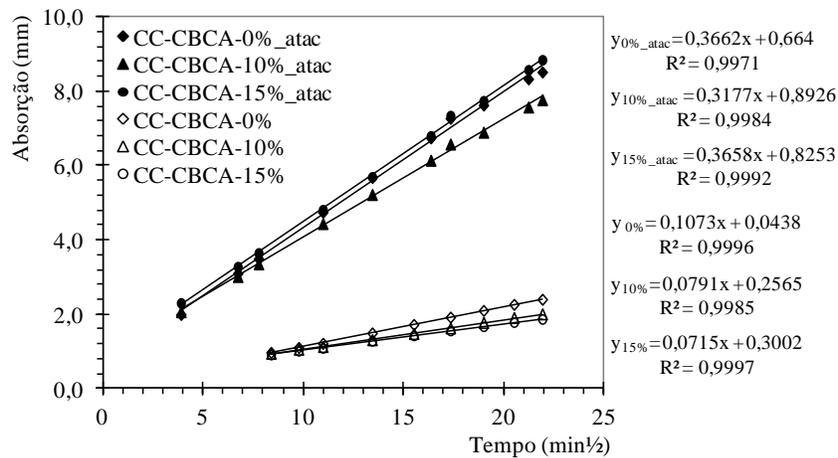


Figura 5.60 – Curvas de sortividade dos concretos convencionais com 0 dia e 119 dias de ataque em solução ácida.

Na Figura 5.61 são apresentados os resultados de absorção por ascensão capilar dos concretos de alto desempenho. Também houve aumento da absorção capilar dos concretos após o ataque ácido. Os valores obtidos durante 72 h, antes da imersão em ácido, foram de 2,6 kg/m², 2,4 kg/m² e 2,3 kg/m², para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente, sendo que esses concretos não apresentaram diferenças significativas entre si. Após 119 dias de imersão esses valores subiram para 9,0 kg/m², 8,8 kg/m² e 9,5 kg/m². Nessa idade de exposição, apenas o teor de 15% de CBCA apresentou aumento significativo em relação ao concreto de referência. Os aumentos percentuais de absorção chegaram a 246,2%, 266,7% e 313% quando comparamos os concretos com 0%, 10% e 15% de CBCA antes e após o ataque.

Com 1650 h de ascensão capilar, os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram valores próximos de 4,1 kg/m², 3,6 kg/m² e 3,2 kg/m², antes do ataque. Após ataque os corpos de prova apresentaram valores de 10,6 kg/m², 10,0 kg/m² e 10,7 kg/m². Da mesma forma como observado anteriormente, o depósito de sais de cálcio nos poros capilares proporcionou maior ascensão, juntamente com o sulfato de cálcio aderido à superfície do corpo de prova, o que fez com que a taxa inicial de absorção capilar aumentasse no primeiro trecho da curva.

As sortividades dos concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, que inicialmente foram de 0,055 mm/min^{1/2}, 0,046 mm/min^{1/2} e 0,049 mm/min^{1/2},

passaram a apresentar taxas nos valores de $0,153 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$, $0,156 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$ e $0,202 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$, após imersão em solução ácida, conforme apresentado na Figura 5.62.

Os resultados do índice de vazios e da absorção capilar mostram uma tendência na redução de ataque com a utilização de 10% de CBCA ultrafina. Isso pode ser observado pelos resultados de perda de massa dos concretos de alto desempenho.

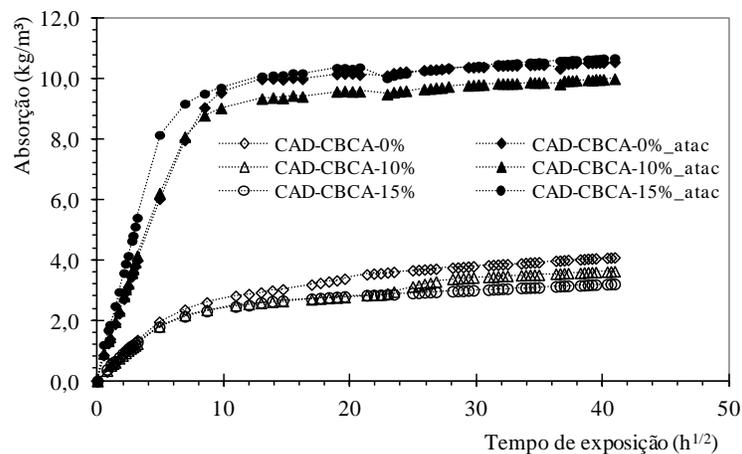


Figura 5.61 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos de alto desempenho com 0 e 119 dias de ataque em solução ácida.

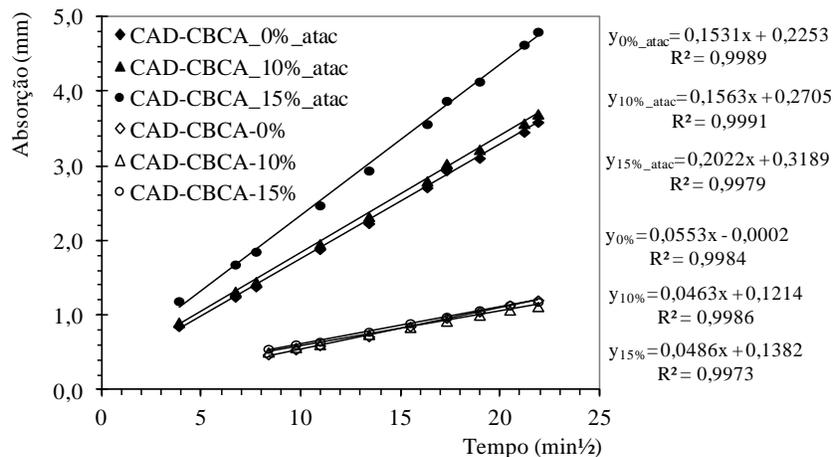


Figura 5.62 – Curvas de sortividade dos concretos de alto desempenho com 0 dia e 119 dias de ataque em solução

Vale ressaltar que ambas as classes de concretos apresentaram a camada de corrosão aderida à superfície do corpo de prova, mesmo após lavagem, principalmente os concretos

cotendo CBCA. Uma vez que essas camadas externas são formadas principalmente de sulfato de cálcio, ávido por água, isso pode ter contribuído para uma maior absorção capilar dos concretos. Talvez o procedimento utilizado para determinar a absorção capilar utilizado não seja adequado para copos de prova submetidos a esse tipo de degradação severa. Dessa forma, faz-se necessário uma abordagem diferente para o ensaio, que constate que a ascensão ocorra realmente pelo corpo de prova e não pela camada porosa de sulfato de cálcio observada.

A verificação da degradação dos concretos foi realizada através de alguns ensaios de microscopia óptica, MEV, DRX e composição química. Inicialmente, foi utilizada fenolftaleína como indicador colorimétrico, para facilitar a identificação das zonas corroídas, conforme representação realizada na Figura 3.5. Assim, foi identificado que os concretos de resistência convencional e de alto desempenho apresentaram 3 e 2 zonas de corrosão, respectivamente, como pode ser observado na Figura 5.63. Nos concretos de alto desempenho não foi possível identificar a zona 1, com pH entre 5 e 12, e a zona 2 (ou zona marrom) só foi possível ser visualizada em alguns pontos da amostra com espessura muito pequena.

Nos concretos convencionais foram identificadas as seguintes zonas: branca, marrom, cinza (de $\text{pH} < 9,5$) e a coloração vermelho carmim que indica a zonas de $\text{pH} > 12$ (Figura 5.63a). Para os concretos de alto desempenho as zonas de agressividade foram menos espessas, principalmente a zona marrom, e não foi possível visualizar a zona cinza de $\text{pH} < 9,5$ (Figura 5.63b).

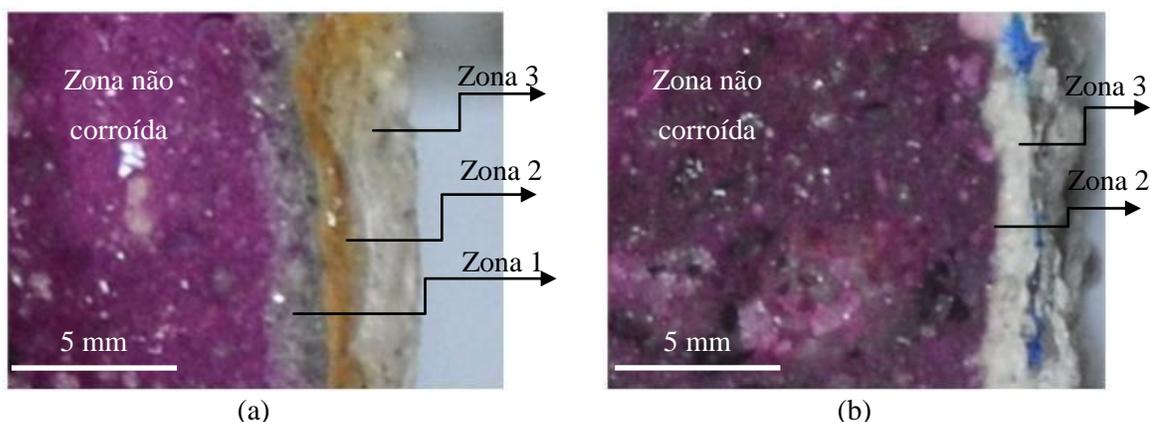


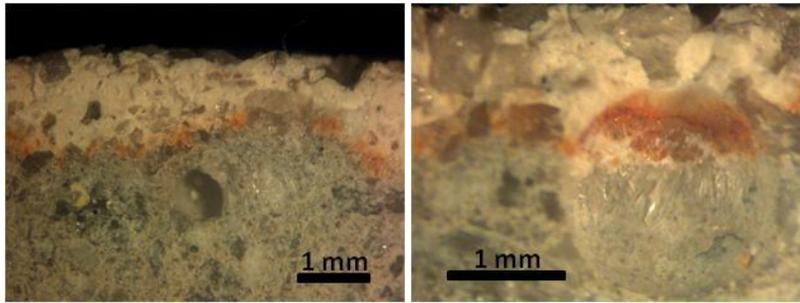
Figura 5.63 – Zonas de corrosão após exposição ao H_2SO_4 : (a) Concretos convencionais e; (b) Concretos de alto desempenho.

As análises realizadas no microscópio óptico mostraram que os concretos apresentaram nitidamente uma camada cristalizada nos poros e presença de agulhas longas, tanto nos concretos convencionais como nos concretos de alto desempenho. A quantidade de materiais presentes nos poros depende do tempo de exposição dos concretos. Os concretos de resistência convencional apresentaram deposição de produtos ou uma camada cristalizada nos poros em regiões mais profundas, não corroídas pela ação do ácido.

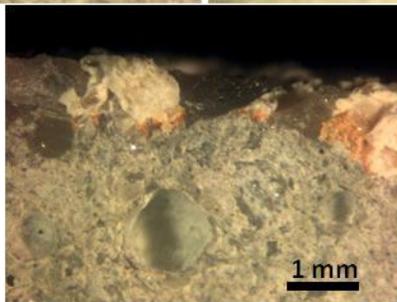
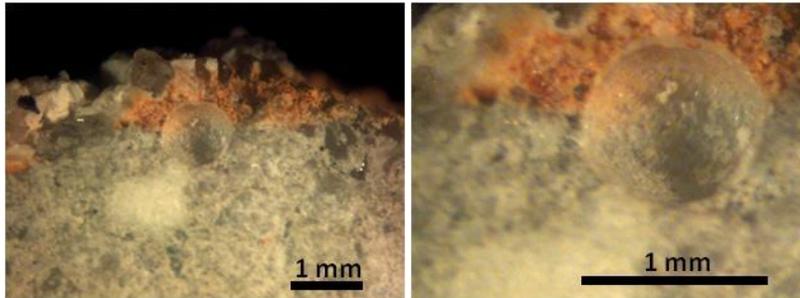
Na Figura 5.64 é possível visualizar a degradação dos concretos CC-CBCA-0% e a deposição de cristais presente nos poros, tanto na interface das zonas corroídas, como em poros mais afastados dessas zonas da interface. Esses resultados corroboram com os índices de vazios apresentados e ajuda a explicar o aumento da resistência obtido nos concretos convencionais.



(a)

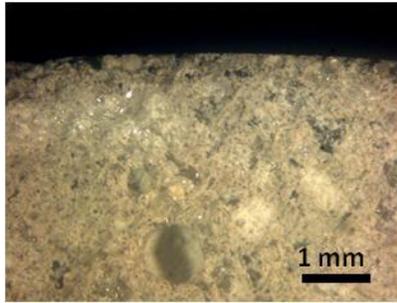


(b)

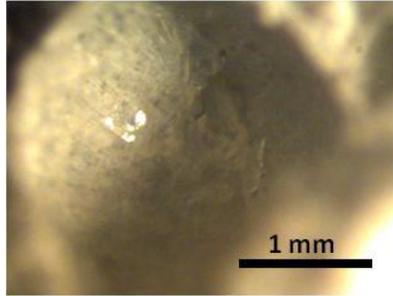
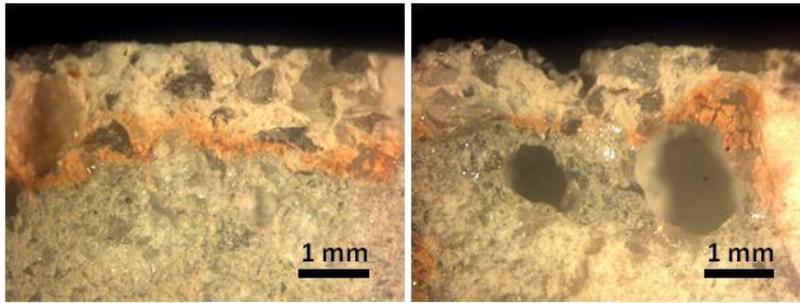


(c)

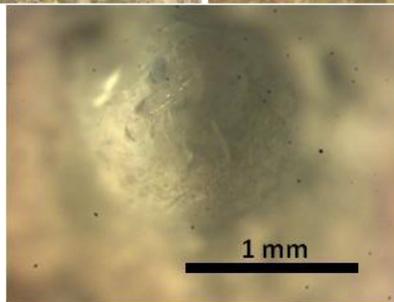
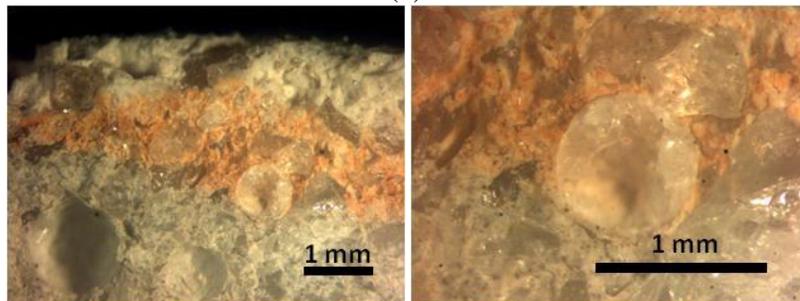
Figura 5.64 – Microscopia óptica dos concretos CC-CBCA-0%: (a) sem ataque; (b) 28 dias de exposição e; (c) 91 dias de exposição.



(a)



(b)

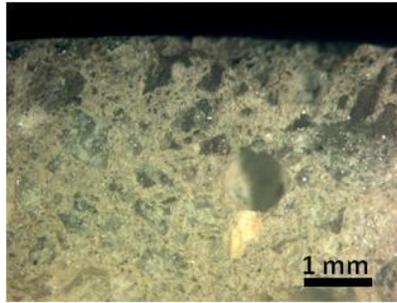


(c)

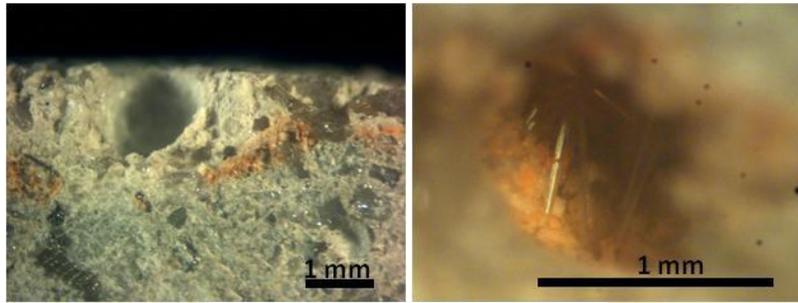
Figura 5.65 – Microscopia óptica dos concretos CC-CBCA-10%: (a) sem ataque; (b) 28 dias de exposição de e; (c) 91 dias de exposição.

O preenchimento dos poros por deposição de material cristalino pode ser melhor observado nos concretos CC-CBCA-10%, através da Figura 5.65. Aos 28 dias de exposição e meio ácido, também se observa a formação de uma camada cristalina na superfície dos poros próximos à zona de corrosão. Alguns poros situados na zona de corrosão de cor laranja foram encontrados totalmente preenchidos, como o caso da Figura 5.65c, após 91 dias de ataque. Além disso, aos 91 dias foi observado que poros mais afastados das zonas de degradação também apresentavam deposição de material cristalino. Essa deposição de material pode ser maior nos concretos convencionais quando se utiliza a CBCA ultrafina.

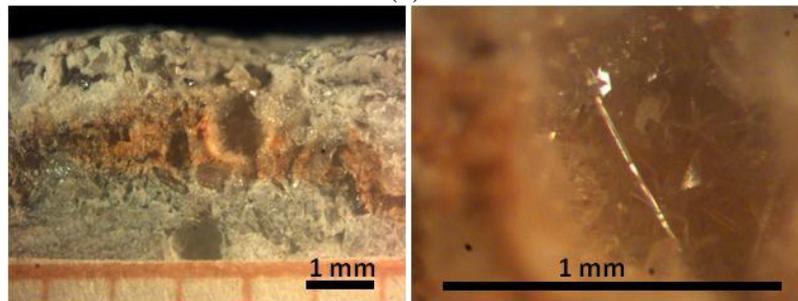
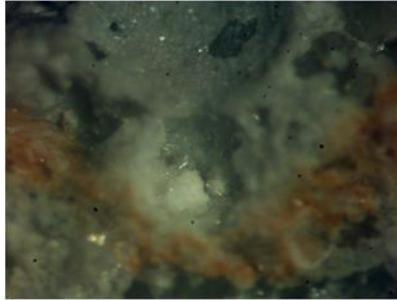
Nos concretos CC-CBCA-15% (Figura 5.66) foram observadas nitidamente a formação de agulhas finas e alongadas. Aos 28 e 91 dias de idade também foi possível observar a formação de da camada cristalina superficial nos poros, o preenchimento de alguns poros próximos da camada de cor laranja, além da presença das agulhas nos poros do material, como observado na Figura 5.66b;c, corroborando novamente com os resultados de índice de vazios e resistência.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.66 – Microscopia óptica dos concretos CC-CBCA-15%: (a) sem ataque; (b) 28 dias de exposição de e; (c) 91 dias de exposição.

Para os concretos de alto desempenho a quantidade de cimento utilizado é maior e a rede porosa é mais fechada, fazendo com que as degradações sejam mais severas na superfície de contato com a solução ácida. Com isso, a corrosão da camada superficial ocorre com a consecutiva desintegração de parte da zona corroída e exposição dos agregados que ainda encontram-se aderidos ao substrato mais profundo não atacado. Além disso, à medida que ocorre a redução da quantidade de cimento, devido à substituição parcial do cimento Portland, a corrosão é reduzida. Tais resultados corroboram com os resultados encontrados por FATTUHI e HUGHES (1998), HEWAYDE *et al.* (2007) e ALANI e FERAMARZI (2014), que mostraram que a resistência ao ataque ácido é menor com o aumento da relação a/c e com o aumento da quantidade de cimento por unidade de volume. Segundo FATTUHI e HUGHES (1998) o cálcio é mais abundante em matriz com elevada quantidade de cimento e baixa relação a/c, favorecendo a degradação.

Na Figura 5.67a pode-se observar a deposição de materiais nos concretos CAD-CBCA-0% na superfície dos poros aos 28 dias. Assim como observado nos concretos convencionais, nos concretos CAD-CBCA-0% ocorreu uma redução do volume de poros na zona de coloração laranja e em poros fora da zona de corrosão. O preenchimento é mais observado aos 91 dias, como mostra a Figura 5.67b, o que pode justificar o aumento de resistência obtido aos 119 dias de ataque.

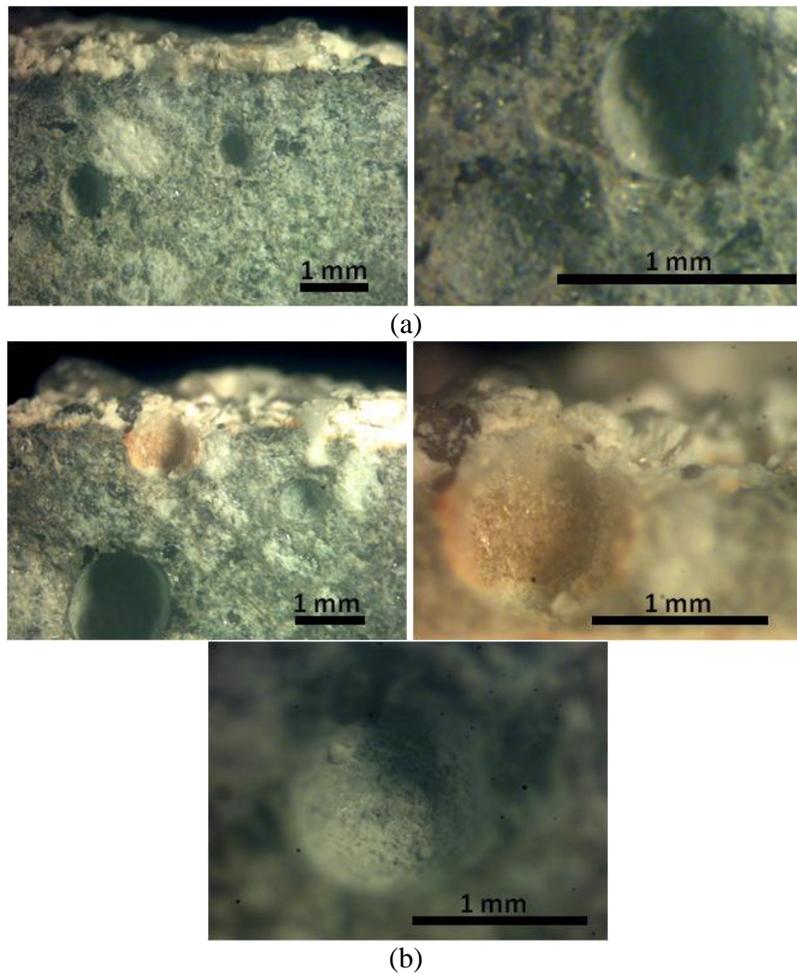


Figura 5.67 – Microscopia óptica dos concretos CAD-CBCA-0%: (a) 28 dias de exposição de e; (b) 91 dias de exposição.

O mesmo comportamento ocorre nos concretos CAD-CBCA-10% e pode ser observado através da Figura 5.68a;b. Para os concretos CAD-CBCA-15% pode ser observado o preenchimento dos poros na interface de corrosão e a deposição na superfície dos poros mais afastados, como apresentado na Figura 5.69a;b.

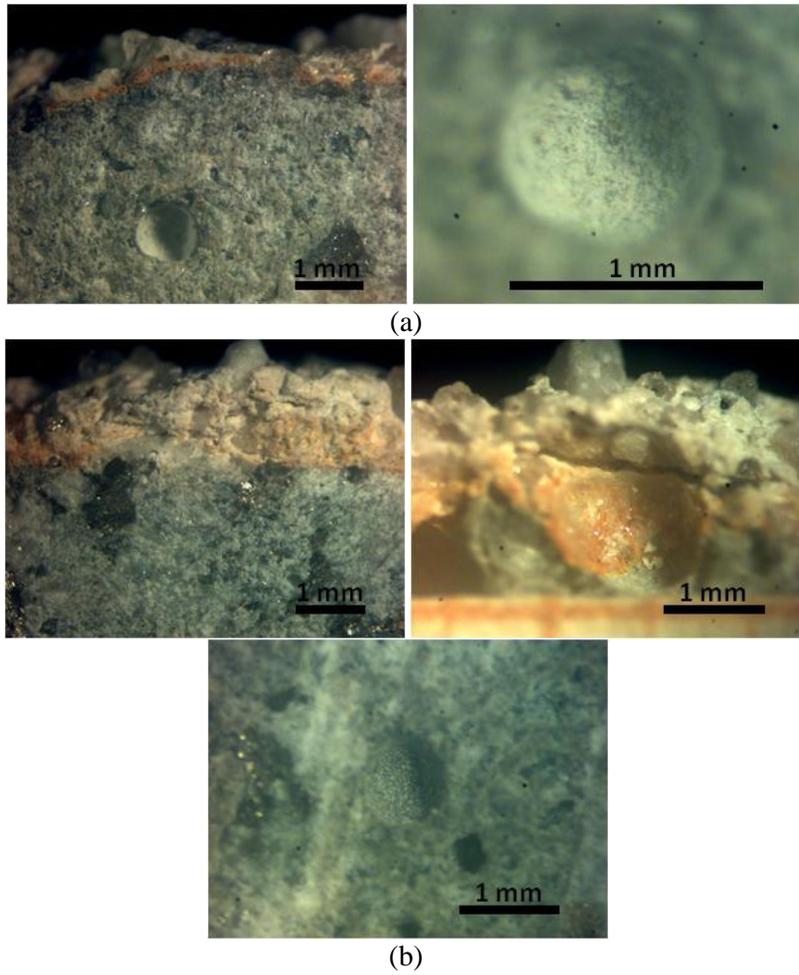


Figura 5.68 – Microscopia óptica dos concretos CAD-CBCA-10%: (a) 28 dias de exposição de e; (b) 91 dias de exposição.

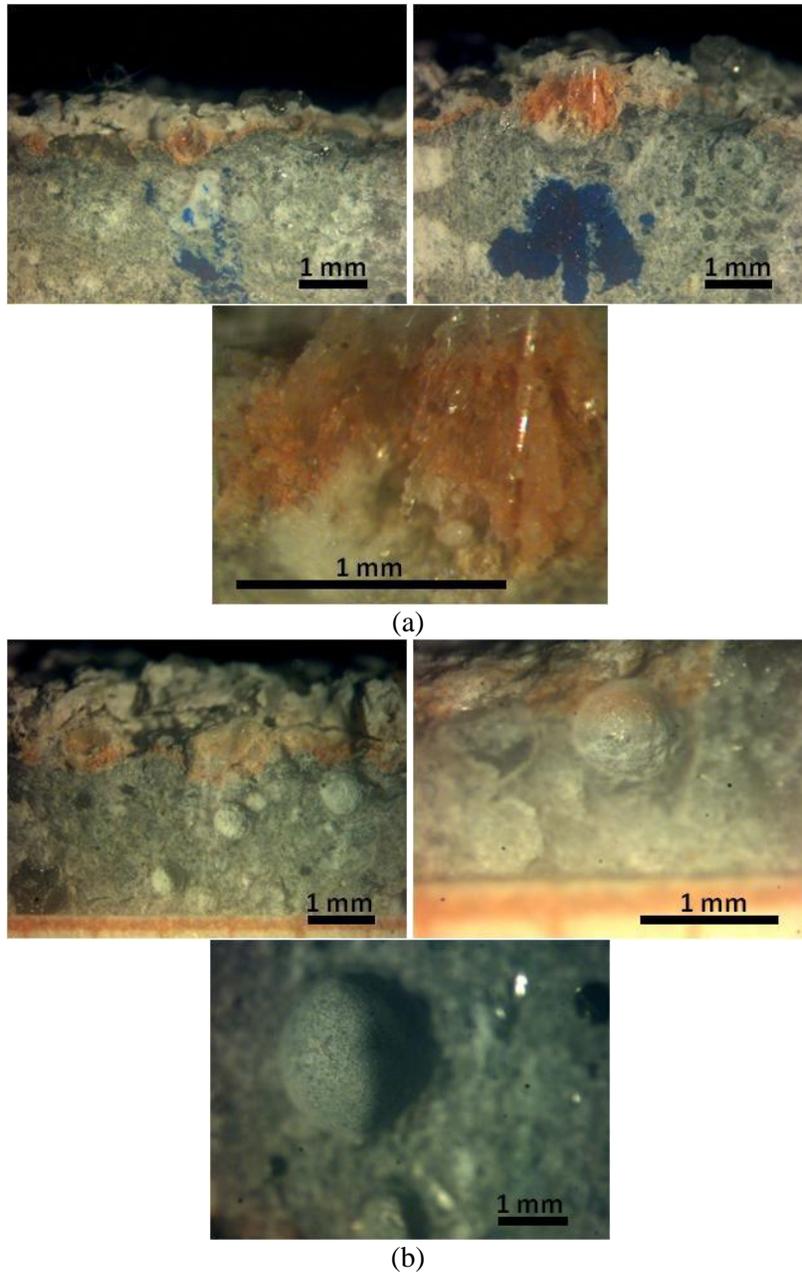
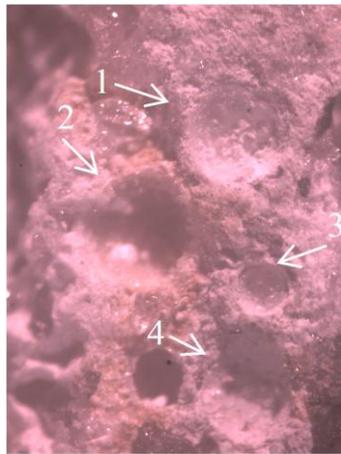


Figura 5.69 – Microscopia óptica dos concretos CAD-CBCA-15%: (a) 28 dias de exposição de e;
(b) 91 dias de exposição.

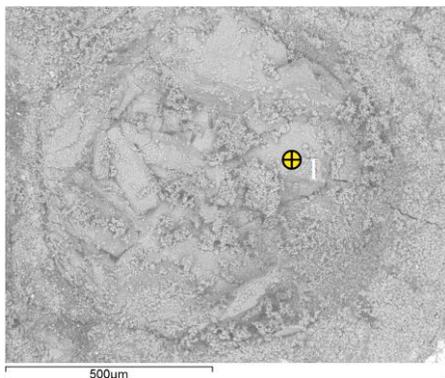
Foram realizadas análises em microscópio eletrônico de varredura com EDS nos poros da zona corroída dos concretos convencionais, a partir de imagens observadas no microscópio óptico (Figura 5.70a). Os resultados mostraram a presença de grande quantidade de sulfatos, cálcio e carbono em sua composição, tanto nos poros que apresentaram cristais alongados entre as zonas de degradação branca e marrom (Figura 5.70c), como no material de formato irregular presente nos poros mais afastados (Figura 5.70b;d;e). Os elementos encontrados fazem parte da composição de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio. Como visto anteriormente, a formação do sulfato de cálcio é decorrente das reações de degradação com o ácido e o carbonato pode ter ocorrido pelo contato da amostra com o ar atmosférico.

Na Figura 5.71 são apresentadas, com mais detalhe, as estruturas cristalinas presentes em um poro maior, situado entre a zona branca e a marrom dos concretos convencionais. Nessa imagem foi possível realizar uma análise de EDS desses cristais presentes, os quais apresentaram predominância de oxigênio, cálcio e sulfato, indicando que são estruturas de sulfato de cálcio. Ressalta-se que esse tipo de estrutura também estava presente nos concretos de alto desempenho.

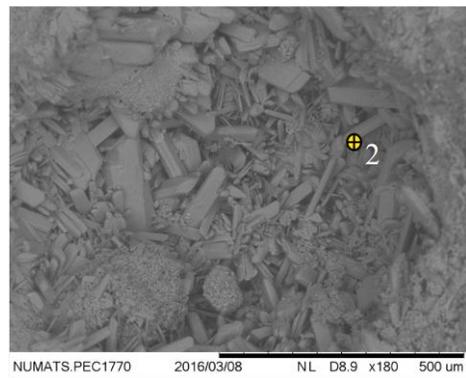


Espectro	C	O	Al	Si	S	Ca
	% Massa					
Ponto 1	6,279	64,04	-	0,62	13,23	15,83
Ponto 2	5,372	69,73	-	0,51	11,64	12,75
Ponto 3	8,912	51,83	0,47	1,56	16,04	21,19
Ponto 4	7,017	66,00	0,57	1,13	11,35	13,94

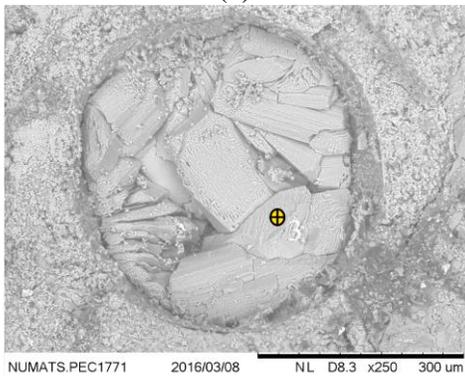
(a)



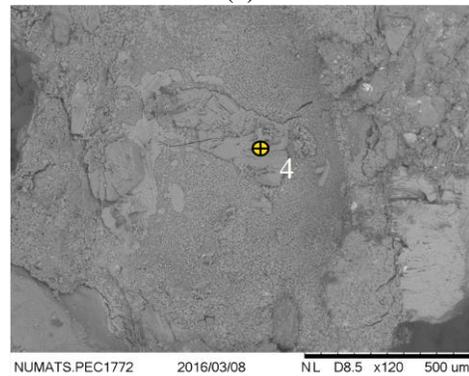
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.70 – Microscopia de estruturas típicas encontradas na zona de corrosão dos concretos convencionais: (a) Microscopia óptica dos poros analisados com deposição de material nas superfícies, aos 91 dias de ataque; (b) Poro 1 situado na zona de pH < 9,5; (c) Poro 2 situado entre a zona branca e marrom; (d) Poro 3 com visível deposição de material (zona de pH < 9,5) e; (e) Poro 4 com deposição de material na superfície (zona de pH < 9,5).

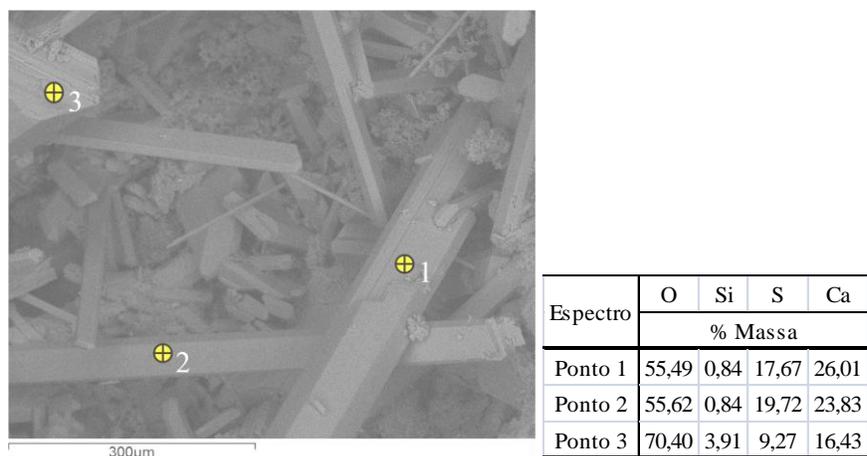


Figura 5.71 – Detalhe dos cristais de sulfato de cálcio dihidratado no poro dos concretos convencionais.

Na Tabela 5.14 é apresentada a análise típica por fluorescência de raios X (FRX) do resíduo realizada no resíduo degradado que estava aderido à superfície do corpo de prova. Na qual se pode observar a presença de sulfato e cálcio em maior quantidade, indicando a presença do sulfato de cálcio.

Tabela 5.14: Composição química do material degradado (zona branca) dos concretos.

Composição química (%)							
SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	PF
39,11	32,25	12,13	1,79	1,63	0,38	0,32	14,15

Na Figura 5.72 é apresentado um difratograma padrão realizado para os concretos de alto desempenho do resíduo degradado que estava aderido à superfície do corpo de prova. Ambos os concretos apresentaram sulfato de cálcio como fase dominante. O sulfato de cálcio hidratado foi proveniente da reação ácida e encontra-se parcialmente hidratado devido à secagem prévia em estufa a 60 °C. A anidrita (sulfato de cálcio anidro) pode ter sido proveniente do próprio cimento e o quartzo pode ter derivado dos agregados contidos nos concretos ou da formação do gel de sílica pela reação do ácido com o C-S-H. A presença do microclínio foi observada em ambos os concretos e pode ter advindo dos agregados e da CBCA, uma vez que estes materiais já apresentavam a presença desse

mineral. A presença do sulfato de cálcio observada na análise por difratometria de raios-X corrobora as análises feitas por microscopia eletrônica de varredura e também a composição química por (FRX).

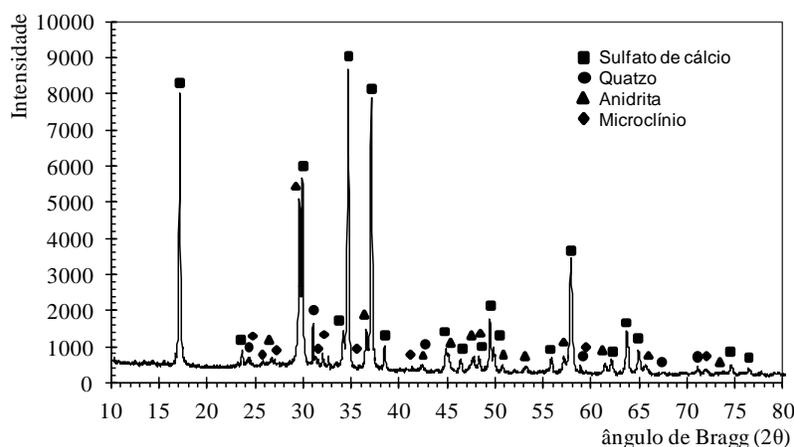


Figura 5.72 – Difratograma típico do material degradado (zona branca) dos concretos.

O preenchimento dos poros dos concretos convencionais pode justificar os resultados de resistência à compressão e índice de vazios encontrados. Além disso, o sulfato de cálcio formado na camada externa do corpo de prova pode ter proporcionado maior absorção, devida sua avidez por água, do que o concreto não degradado. Ao mesmo tempo, o preenchimento dos poros pelos sulfatos pode aumentar a absorção capilar, devido ao rápido preenchimento dos poros pela água ascendente, após sua precipitação.

Par os concretos de alto desempenho, o preenchimento de poros, somado à hidratação que ainda ocorre, parece ter compensado as corrosões ocorridas nas superfícies de contato entre os corpos de prova e a solução ácida, de forma a não causar redução nos valores de resistência à compressão.

5.4 Ataque dos Concretos por Sulfato de Sódio

O concreto convencional de referência, CC-CBCA-0%, submetido ao ataque por sulfato de sódio apresentou poucas evidências de degradação, após 168 dias de exposição. A degradação começou com perdas de massa nas bordas dos corpos de prova, acompanhadas de leve separação da pasta de cimento dos agregados até 280 dias de exposição, como mostram as Figuras 5.73b; c. Além disso, com 168 e 280 dias, também foram observadas fissuras nos corpos de prova, principalmente próximo aos agregados graúdos expostos. Esse quadro de formação de fissuras e perda de massa evoluiu até a idade de 392 dias de exposição, como mostram as Figuras 5.73d; e; f.

Na Figura 5.74a é possível observar o aspecto degradado de um corpo de prova cilíndrico do concreto de referência. Essa degradação foi mais acentuada no topo e base, onde foram realizados os faceamentos com a exposição dos agregados. A degradação e a formação de fissuras também ocorreram nos corpos de prova prismáticos destinados às medidas de variação dimensional, como observado nas Figuras 5.74b; c.

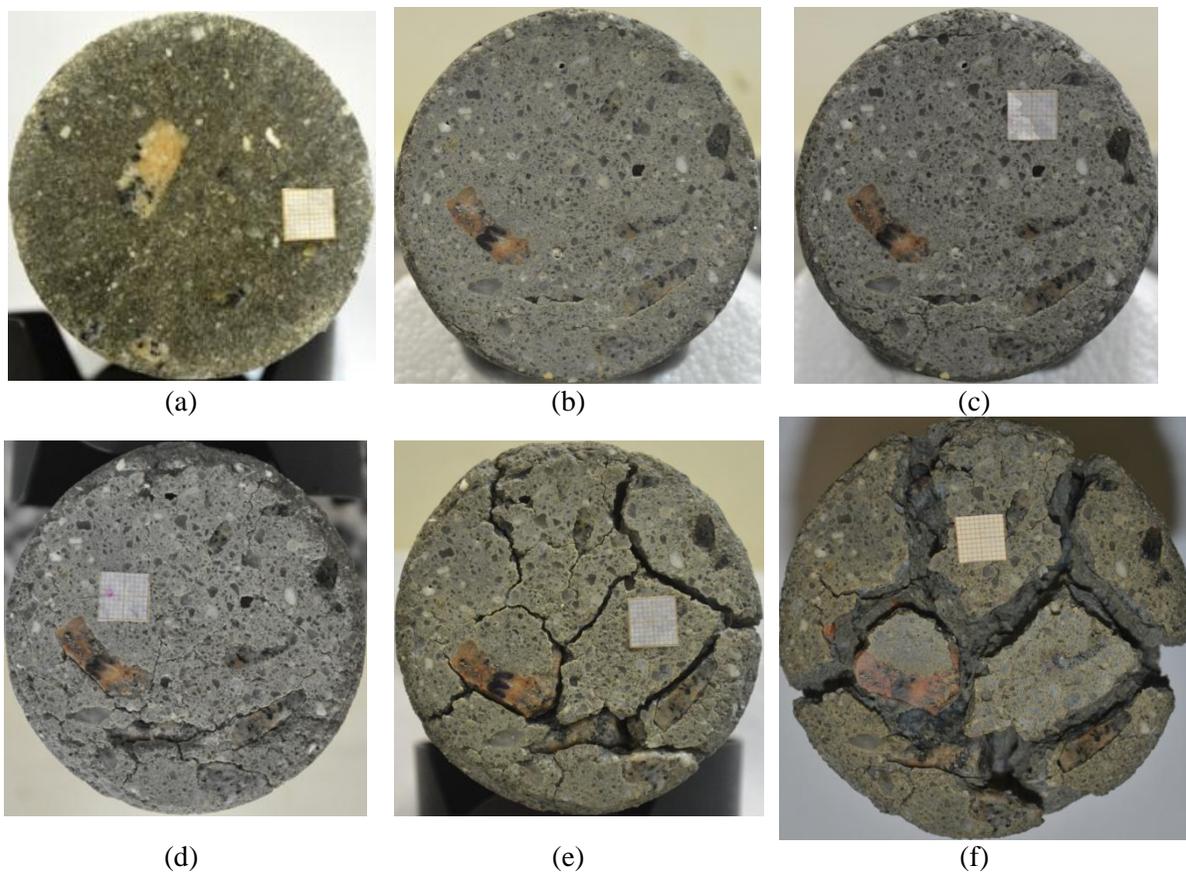


Figura 5.73 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-0% atacados com Na_2SO_4 no tempo: (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 392 dias de ataque.

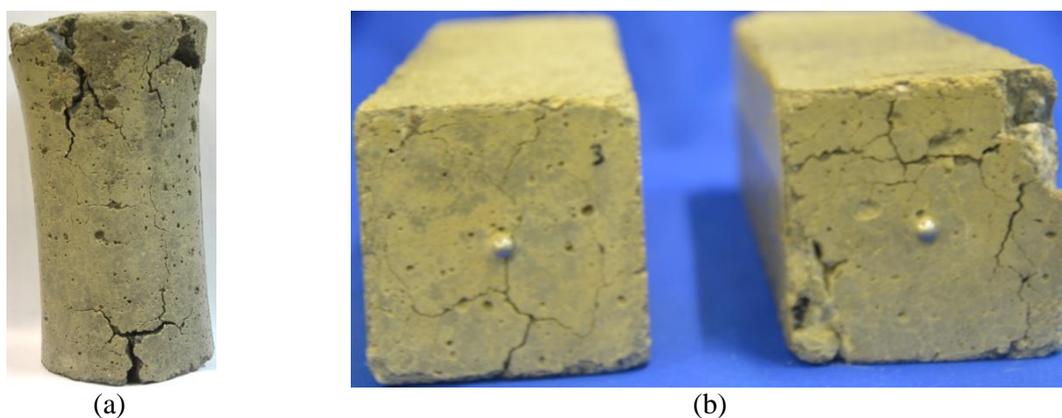


Figura 5.74 – Detalhes do concreto CC-CBCA-0% degradado por solução de Na_2SO_4 : (a) fissuras no corpo de prova cilíndrico e; (b) fissuras na face do corpo de prova prismático.

A análise visual também foi realizada nos concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%. Para ambos os concretos, a degradação ocorreu de forma lenta. Nas Figuras 5.75 e 5.76 podem ser observados os corpos de provas expostos em ambiente agressivo, para o teor de 10% e 15% de CBCA, respectivamente, nas idades de 0, 168, 224, 280, 336 e 392 dias de exposição. Assim como ocorreu para o CC-CBCA-0%, os corpos de prova contendo CBCA começaram a perder massa nas bordas. Após isso, houve exposição dos agregados graúdos e miúdos nas faces dos corpos de prova devido à degradação da pasta de cimento. Não foi possível constatar visualmente qualquer diferença da deterioração entre os concretos contendo CBCA em corpos de prova cilíndricos até o fim do ensaio.

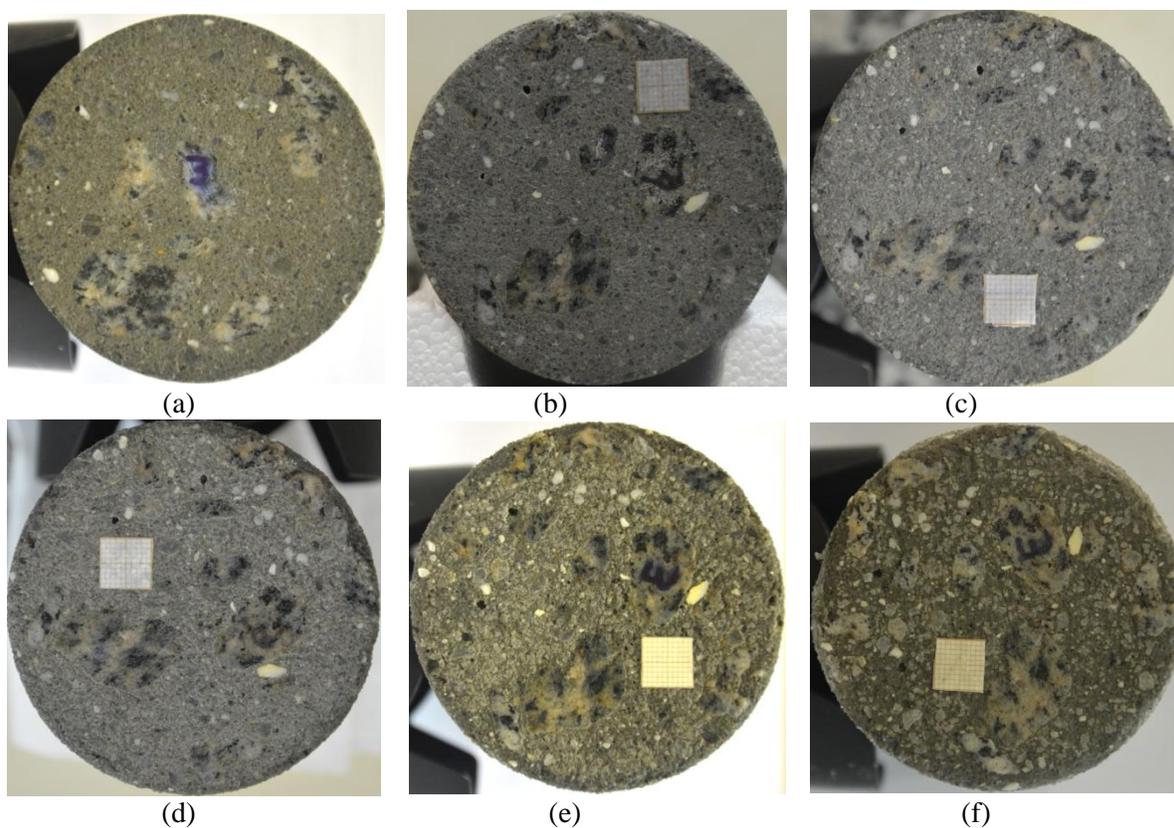


Figura 5.75 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-10% atacados com Na_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 392 dias de ataque.

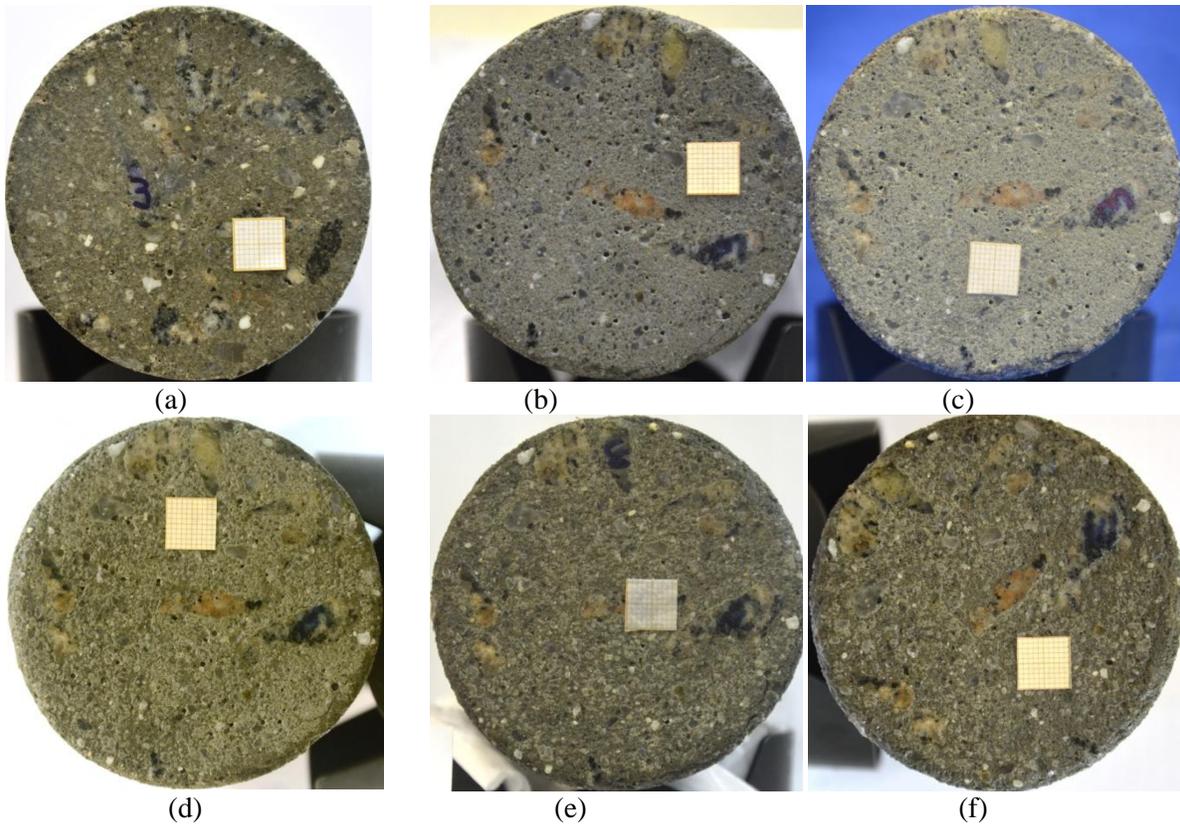


Figura 5.76 – Aspecto visual dos concretos CC-CBCA-15% atacados com Na_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 392 dias de ataque.

Por outro lado, nos corpos de prova prismáticos do concreto CC-CBCA-10% foram observadas algumas pequenas fissuras na superfície, o que não ocorreu no concreto CC-CBCA-15%, conforme detalhes mostrados na Figura 5.77a; b.

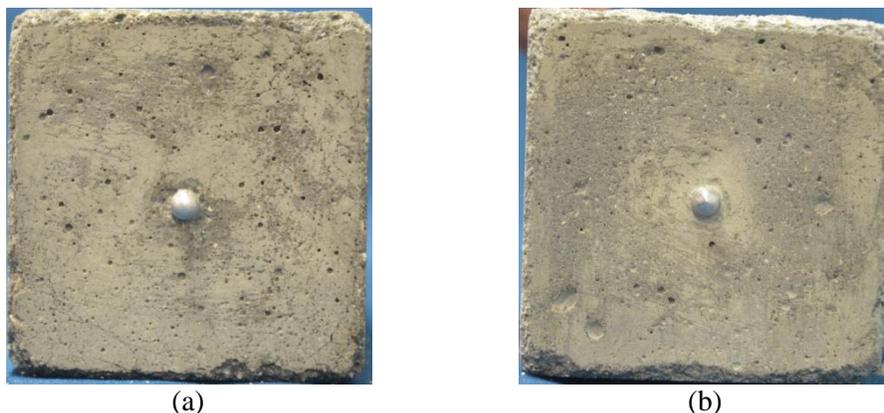


Figura 5.77 – Detalhes dos concretos convencionais degradados por solução de Na₂SO₄: (a) fissuras na face do corpo de prova prismático do concreto CC-CBCA-10% e; (b) face do corpo de prova prismático sem fissuras do concreto CC-CBCA-15%.

Nos concretos de alto desempenho, podem ser visualizados os corpos de prova após ataque por sulfato de sódio nas idades de 0, 168, 224, 280, 336 e 532 dias exposição. Observou-se que as deteriorações começaram nas bordas dos corpos de prova e nas proximidades com os agregados graúdos. Diferentemente do ocorrido no concreto convencional de referência, o concreto de alto desempenho sem a CBCA teve maior resistência ao ataque por sulfatos e não foram observadas fissurações nos corpos de prova (Figura 5.78).

Foram observadas separações entre pasta de cimento e os agregados graúdos que estavam expostos nas faces dos corpos de prova, nos concretos sem e com a CBCA, porém a pasta continuava aderida à matriz até 336 dias de exposição, como pode-se observar nas Figuras 5.79 e 5.80. Vale ressaltar que esse comportamento foi observado, anteriormente, apenas nos concreto convencional de referência (CC-CBCA-0%).

No CAD-CBCA-0% foi possível observar uma diferença de desgaste maior nas bordas dos corpos de prova, em comparação com os concretos contendo CBCA. Visualmente não foram observadas diferenças expressivas de desgaste entre o concreto CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%.

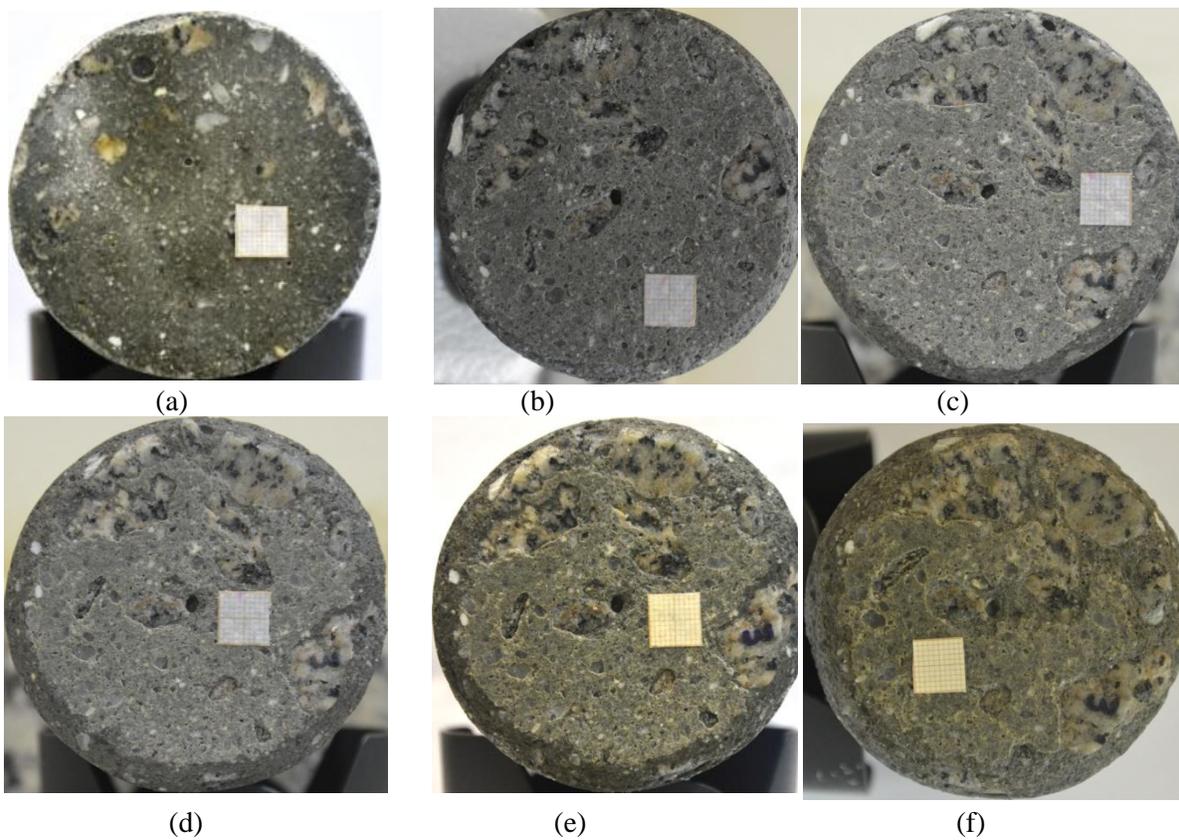


Figura 5.78 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-0% atacados com Na_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque e; (f) 532 dias de ataque.

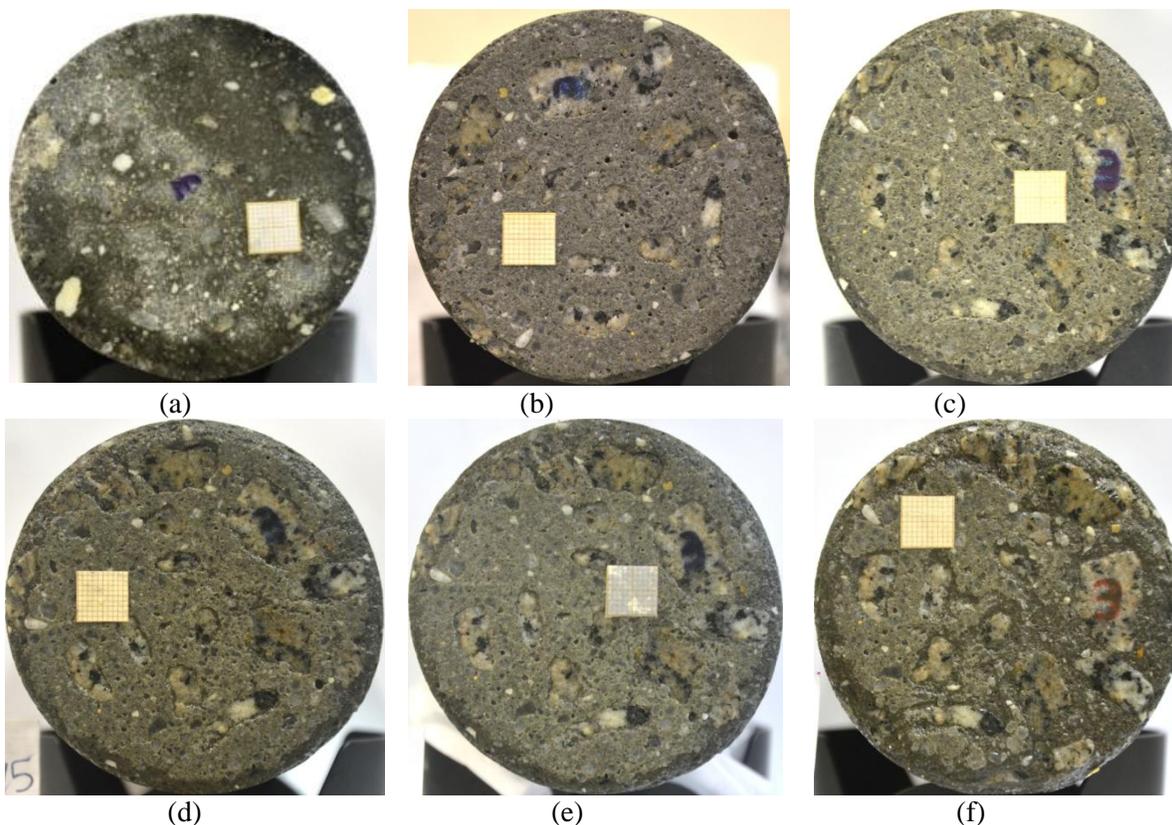


Figura 5.80 – Aspecto visual dos concretos CAD-CBCA-15% atacados com Na_2SO_4 : (a) 0 dia de ataque; (b) 168 dias de ataque; (c) 224 dias de ataque; (d) 280 dias de ataque; (e) 336 dias de ataque; (f) 532 dias de ataque.

Na Figura 5.81 encontram-se os resultados da variação de massa dos concretos convencionais submetidos à exposição à solução de sulfato de sódio por 392 dias. Essa variação foi monitorada ao longo do tempo em corpos de prova prismáticos. Diferentemente dos resultados visuais observados anteriormente para os corpos de prova cilíndricos, os resultados de variação de massa nos corpos de prova prismáticos mostraram que houve apenas ganhos de massa para os concretos CC-CBCA-0% até 392 dias. Para os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% os maiores ganhos de massa ocorrem até 252 e 224 dias de exposição, respectivamente, onde partir dessas idades estes concretos começaram a mostrar reduções no seu percentual de massa. Os maiores ganhos de massa ficaram em torno de 1,63%, 0,47% e 0,26%, para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente.

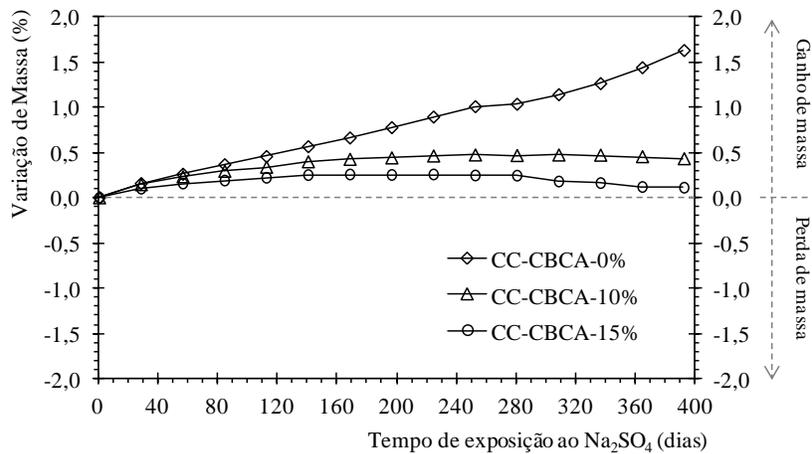


Figura 5.81 – Variações de massa dos concretos convencionais durante exposição em solução de sulfato de sódio por 392 dias.

Ressalta-se que CORDEIRO (2006) encontrou incrementos de massa de até 0,8% aos 196 dias de exposição ao sulfato de magnésio para o concreto de resistência de classe de resistência de 25 MPa. No concreto contendo 15% de cinza do bagaço ultrafina, produzida pelo autor, o maior ganho de massa observado foi em torno de 0,3% e, após isso, ocorreu uma redução de massa até a idade de 196 dias de exposição ao sulfato.

Os resultados de variação de massa dos concretos convencionais do presente trabalho foram semelhantes aos encontrados por CORDEIRO (2006), citados anteriormente. Os comportamentos de ganho e perda de massa tiveram a mesma tendência. O CC-CBCA-0% e CC-CBCA-15%, do presente trabalho, apresentaram valores de ganho de massa em torno de 0,8% e de 0,3%, respectivamente, até 196 dias de exposição ao sulfato de sódio.

As variações de massa dos concretos de alto desempenho são apresentadas na Figura 5.82. Assim como o ocorrido nos concretos convencionais, os concretos de alto desempenho também apresentaram ganhos de massa durante a exposição e, após atingir um valor máximo houve constante queda no percentual de variação de massa. As medições realizadas em corpos de prova prismáticos mostraram que o concreto de referência, CAD-CBCA-0% apresentou maior valor de ganho de massa de 0,46%, até a idade de 224 dias. Após isso, esse concreto começou a perder massa de até o valor de 0,39% aos 532 dias de exposição.

O concreto CAD-CBCA-10% apresentou valor de ganho de massa máximo de 0,26 % aos 196 dias e a perda em torno de 0,19% aos 532 dias. Para o concreto CAD-CBCA-15% os valores foram semelhantes e ficaram em torno de 0,26% em 336 dias para ganho de massa e de 0,01% de perda de massa aos 532 dias (ver Figura 5.82a).

Os ganhos de massa dos concretos de alto desempenho estão associados com a absorção de água, formação do gesso e etringita nos poros. Isso ocorreu até a idade de exposição de 224 dias. Após essa idade observamos uma queda de massa que, possivelmente, foi acarretada pela formação do gesso e etringita em excesso, atingido o limite do volume de poros e passando a proporcionar pressão interna nas paredes dos poros que levaram a perdas de massa das camadas superficiais do concreto.

CORDEIRO (2006) trabalhou com concretos de mesma classe de resistência (60 MPa). Seus resultados de perda variação de massa dos concretos atacados com sulfato de magnésio por 196 idas, também foram semelhantes aos encontrados no presente trabalho. O autor encontrou valores de ganho de massa em torno de 0,4% e de 0,3% para os concretos de referência e com 15% de CBCA. Os resultados obtidos nesta tese mostraram que os ganhos ficaram em torno de 0,4% e 0,2% para os concretos CAD-CBCA-0% e CAD-CBCA-15%, respectivamente, até a idade de 196 dias.

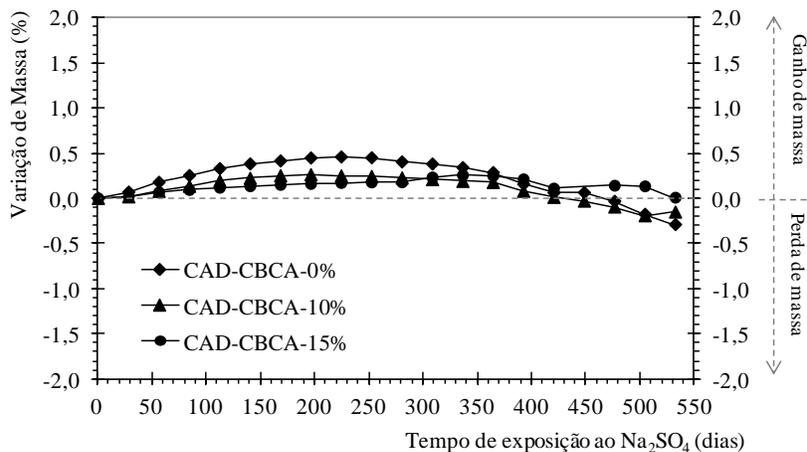


Figura 5.82 – Variações de massa dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução de sulfato de sódio por 532 dias.

Os resultados de variação de comprimento realizados em corpos de prova prismáticos também mostraram que o concreto de referência CC-CBCA-0% apresentou os

maiores valores de expansão. Os corpos de prova do concreto CC-CBCA-0% apresentaram variações acima de 0,01% depois de 140 dias de exposição e, após isso, chegou ao valor máximo de comprimento de 1%, como observado na Figura 5.83. O concreto CC-CBCA-10% apresentou percentual máximo de variação de comprimento de 0,09%, enquanto que o concreto CC-CBCA-15% praticamente não apresentou variação de comprimento e ficou com valor máximo de 0,01%.

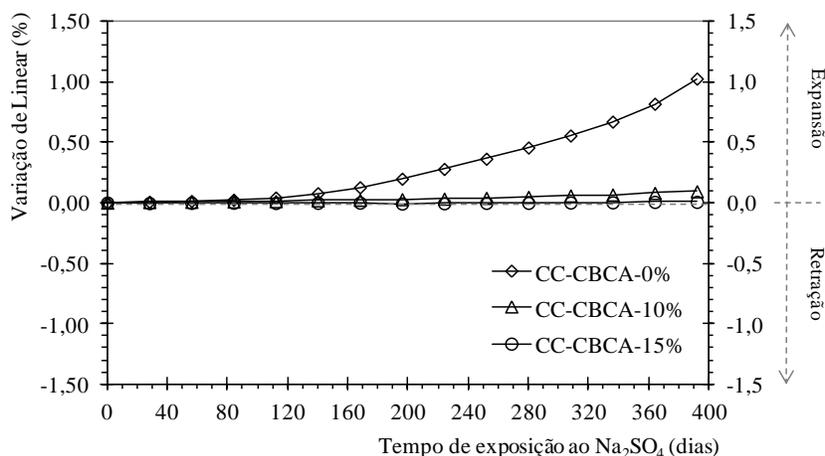


Figura 5.83 – Variações lineares de comprimento dos concretos convencionais durante exposição em solução de sulfato de sódio por 392 dias.

CORDEIRO (2006) estudou concretos com as mesmas classes de resistência do presente trabalho e encontrou valores máximos de expansões lineares em torno de 0,04% e 0,14% para concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina do bagaço, respectivamente. Entretanto, o autor avaliou a durabilidade dos concretos ao ataque por sulfato de magnésio. Além disso, CHUSILP *et al.* (2009a) produziram concretos com resistência em torno de 30 MPa e realizaram substituição parcial do cimento por cinza do bagaço de cana moída ($D_{50} = 10 \mu\text{m}$) e perda ao fogo de 5%. Os autores verificaram uma redução nas expansões dos concretos com o teor de substituição de 10 e 20% do cimento por cinza, em relação ao concreto de referência.

Do mesmo modo, resultados semelhantes foram obtidos por SOMA *et al.* (2012) que verificaram reduções de expansões de concretos contendo 20% de cinza do bagaço moída ($D_{50} = 5,6 \mu\text{m}$), em solução de sulfato de sódio e de magnésio, com 24 meses de idade. Esses autores mostraram que os concretos produzidos chegaram a valores de

expansões médios de 0,1% e 0,07% para concretos contendo 0% e 20% de cinza. RERKPIBOON *et al.* (2015) encontraram resultados semelhantes utilizando cinza do bagaço moída ($D_{50} = 5,7 \mu\text{m}$) com teores de substituição de até 50%. Os resultados de redução da expansão dos concretos contendo CBCA, encontrados pelos autores, estão de acordo com os obtidos nos concretos contendo CBCA, no presente trabalho.

Os concretos de alto desempenho praticamente não apresentaram expansões lineares, conforme observado na Figura 5.84. Os maiores valores de comprimento encontrados foram de 0,03% para o concreto CAD-CBCA-0% e de 0,01% para ambos os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% até a idade de 532 dias de imersão.

CORDEIRO (2006) encontrou valores de expansões para os concretos de alto desempenho sem CBCA em torno de 0,04% em solução de sulfato de magnésio. RERKPIBOON *et al.* (2015) que foram citados anteriormente, produziram concretos de resistência de 40 MPa aos 28 dias, porém com quantidade de cimento próximo ao utilizado nesta pesquisa. Esses autores encontraram expansões em torno de 0,035%, 0,033% e 0,035% para os concretos contendo 0%, 10% e 20% de substituição cimento por cinza ultrafina ($D_{50} = 5,7 \mu\text{m}$), ao final de 270 dias de exposição ao sulfato de sódio. Tais valores são muito baixos, porém maiores que os encontrados neste trabalho.

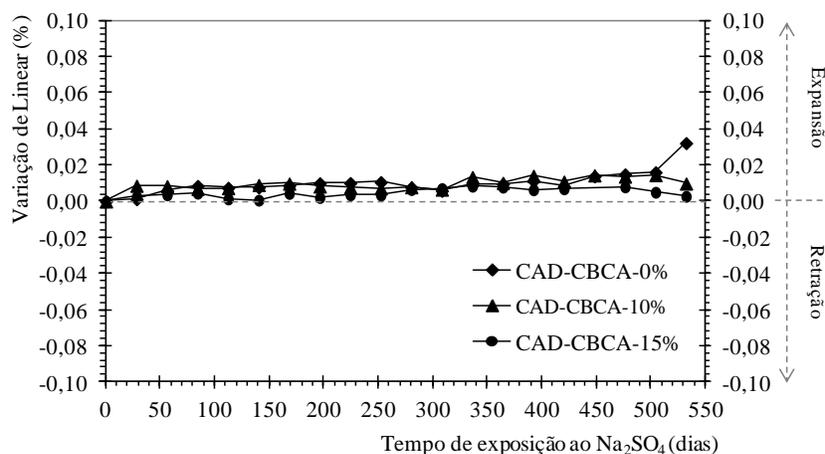


Figura 5.84 – Variações lineares de comprimento dos concretos de alto desempenho durante exposição em solução de sulfato de sódio por 532 dias.

De maneira geral, a substituição parcial de cimento pelos teores de 10% e 15% de CBCA parece reduzir as expansões devido a redução da quantidade de cimento e,

consequentemente, do aluminato tricálcico (C_3A) e do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), os quais podiam reagir com os sulfatos para formação do gesso e da etringita. E, também, a redução pela redução do hidróxido de cálcio devido às propriedades pozolânicas que a CBCA apresentou.

As reduções das expansões dos concretos contendo CBCA são similares aos diversos estudos realizados com materiais pozolânicos, como a sílica ativa, cinza volante e cinza da casca do arroz (TIAN e COHEN, 2000; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2004; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2007; ROZIERE e HACHEM, 2009; CHATVEERA e LERTWATTANARUK, 2009; KUNTHER *et al.*, 2015).

Os ganhos de massa observados nos concretos estão relacionados com a formação do gesso e absorção de água durante o tempo de exposição. Nos concretos convencionais o ganho de massa foi maior do que as perdas observadas nas bordas e superfícies dos corpos de prova. Além disso, no concreto de referência foi possível observar que os corpos de prova cilíndricos apresentaram fissuras de acordo com a imagem da Figura 5.73, sem que houvesse perdas de parte da matriz, mascarando um pouco o resultado de variação de massa. Nos concretos convencionais contendo CBCA, apesar dos baixos valores de expansão, a formação de gesso e etringita causaram degradação na camada superficial em contato com a solução de sulfatos.

O mesmo ocorreu para os concretos de alto desempenho, nos quais não foram observadas expansões, porém a formação de gesso e etringita nas camadas superficiais desses concretos aumentaram tensões internas dos poros próximos à superfície de contato com a solução, degradando a pasta dessa região.

5.4.1.1 Resistência à compressão, absorção capilar, índices físicos e microscopia

Na Figura 5.85 são apresentados os resultados de resistência à compressão dos concretos submetidos à exposição em solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Em geral, observou-se que o concreto convencional CC-CBCA-0% foi mais suscetível à perda de resistência que o concreto de alto desempenho CAD-CBCA-0%. Isso se deve ao fato de que os concretos convencionais possuem poros maiores e mais conectados que os concretos de alto desempenho, o que proporcionou maior penetração dos sulfatos no concreto para

formação de sulfato de cálcio e etringita. A formação desses materiais pode ter causado maior pressão interna nos poros, o que resultou na formação de fissuras e reduziu a resistência à compressão do concreto.

Em ambas as classes de concretos observaram-se comportamentos similares da resistência à compressão em função do tempo de exposição com a utilização da CBCA. Além disso, no geral, a utilização de CBCA parece trazer melhorias da resistência à compressão de concretos expostos em solução de sulfato de sódio, quando comparados aos seus respectivos concretos de referência. Na Tabela 5.15 encontram-se os valores médios dos ensaios de resistência à compressão dos concretos submetidos ao ataque por sulfatos. Em alguns ensaios foram observadas dispersões elevadas, porém já esperadas devido à natureza do ataque.

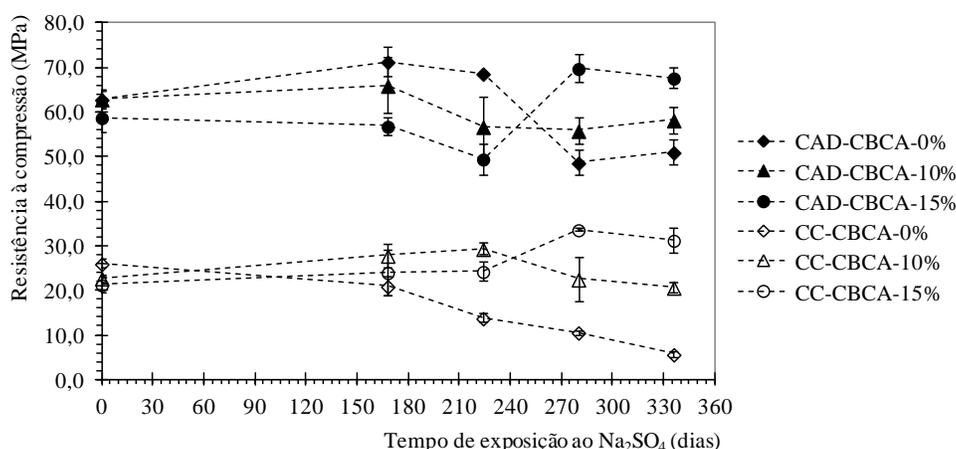


Figura 5.85 – Resistência à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho expostos em solução de sulfato de sódio por 0, 168, 224, 280 e 336 dias.

Tabela 5.15: Resistência dos concretos após ataque por sulfato de sódio.

Mistura		Resistência à compressão(MPa) – Desvio padrão (MPa)									
		0 dia		168 dias		224 dias		280 dias		336 dias	
C25	CC-CBCA-0%	26,04	(±1,00)	20,98	(±2,07)	13,83	(±1,00)	10,63	(±0,50)	5,73	(±0,55)
	CC-CBCA-10%	22,81	(±0,79)	27,88	(±2,59)	29,40	(±1,25)	22,55	(±5,04)	20,72	(±1,03)
	CC-CBCA-15%	21,30	(±1,80)	24,07	(±5,19)	24,30	(±2,05)	33,66	(±0,36)	31,30	(±2,92)
C60	CAD-CBCA-0%	62,86	(±2,08)	71,32	(±3,33)	68,67	(±0,39)	48,67	(±2,81)	51,00	(±2,76)
	CAD-CBCA-10%	62,94	(±1,86)	65,98	(±6,20)	56,76	(±6,81)	55,86	(±2,89)	58,22	(±2,98)
	CAD-CBCA-15%	58,80	(±3,41)	56,85	(±1,90)	49,53	(±3,50)	69,81	(±3,08)	67,68	(±2,30)

No concreto convencional CC-CBCA-0% ocorreu perda de resistência sucessiva já na segunda idade avaliada, ou seja, logo após 168 dias de exposição. Essa redução inicial ficou em torno de 19%, aumentando sucessivamente ao longo do tempo de exposição. Ao final de 336 dias, a perda na resistência chegou a um valor em torno de 78% de sua resistência inicial (0 dia ou sem exposição ao ambiente agressivo). Por outro lado, os concretos contendo cinza apresentaram ganhos de resistência durante a exposição ao sulfato de sódio.

O concreto CC-CBCA-10% apresentou aumento de até 29% com 224 dias de exposição, porém, as variações de resistência até essa idade não foram significativas (ANOVA). Apenas os aumentos nos valores de resistência nas idades de 280 e 336 foram significativos em relação às idades anteriores. Em relação ao concreto CC-CBCA-15%, não foram observadas diferenças estatísticas no valor de resistência até a idade de 224 dias de agressividade. Aos 280 e 336 dias de exposição, o aumento de resistência para esse concreto chegou a valores percentuais em torno de 58% e 46%, respectivamente, em relação à idade inicial (sem exposição ao ambiente agressivo).

Na mesma idade de exposição, os concretos com teores de 10% e 15% de CBCA apresentaram maiores valores de resistência à compressão que o concreto de referência a partir dos 224 dias de agressividade.

Ressalta-se que a redução dos valores de resistência à compressão do concreto convencional CC-CBCA-0% ocorreu com a elevação do percentual de ganho de massa, conforme resultados observados na Figura 5.81. Tais resultados mostraram que a utilização de CBCA ultrafina pode mitigar o ataque por sulfato de sódio em concretos de resistência convencional.

Em relação aos concretos de alto desempenho (Tabela 5.15), o concreto de referência CAD-CBCA-0% apresentou aumento significativo no valor da resistência à compressão em até 13% em 168 dias de exposição. Após 280 e 336 dias de imersão em solução de sulfatos, esse concreto perdeu 23% e 19% do valor da capacidade de resistência inicial, respectivamente.

O concreto CAD-CBCA-10% não apresentou diferenças significativas nos valores médios de resistência à compressão em todas as idades de exposição. Já para o CAD-

CBCA-15% só não ocorreram diferenças significativas entre as idades de 0 e 168 dias e entre as idades de 280 e 336 dias de exposição. Por outro lado foi observada uma queda de resistência de 15% após 224 dias em relação à idade sem exposição. Contudo, essa perda foi compensada pelo aumento do valor de resistência por volta de 19% aos 280 dias. Ao final dos 336 dias aumento do valor de resistência ficou e torno de 15% da resistência inicial.

Em geral, até os 224 dias de exposição, o concreto de referência de alto desempenho apresentou melhor comportamento do que os concretos de com cinza ultrafina. Após essa idade, ambos os teores de CBCA apresentaram valores maiores de resistência à compressão que o concreto CC-CBCA-0%. Comparando os teores ao final do tempo de exposição, observamos que os valores de resistência à compressão dos concretos contendo CBCA foram maiores, sendo esses valores em torno de 14% e 33% para os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente. Assim como ocorreu nos concretos de classe de resistência convencional, a CBCA promoveu menor queda na resistência à compressão ao final do tempo de exposição em solução de sulfato de sódio, mitigando o ataque.

Ressalta-se que os concretos de alto desempenho em ambiente agressivo, as quedas de resistência que foram observadas a partir aos 224 dias de exposição coincidiram com o início da redução de massa observadas na Figura 5.82b.

Os aumentos de resistência à compressão, durante o tempo de exposição em sulfatos, mesmo havendo expansões, também foram observados por BROWN (1981) e OUYANG *et al.* (1988), como foi relatado no item 3.3. NEHDI *et al.* (2014) também observaram aumentos na resistência à compressão de concretos contendo metacaulim e cinza volante, parcialmente imersos em solução de sulfatos de sódio, durante 180 dias de exposição. Esses aumentos ocorreram mesmo com as degradações superficiais observadas nos concretos expostos ao sulfato.

Esses aumentos de resistência estão associados à hidratação do cimento e ao preenchimento dos poros pelo sulfato de cálcio e etringita formados durante o ataque de acordo com BROWN (1981), OUYANG *et al.* (1988), NEVILLE (1997), SKALNY *et al.* (2002) e ESCADEILLAS e HORNAIN (2014).

Na Figura 5.86 são apresentados os resultados de índices físicos obtidos para os concretos de resistência convencional, antes da exposição (28 dias de cura) e após 336 dias de ataque. Os valores das massas específicas (ρ) obtidas antes da exposição foram de 2179 kg/m³, 2188 kg/m³ e 2135 kg/m³ e, após 336 dias de exposição esses valores aumentaram para 2219 kg/m³, 2212 kg/m³ e 2222 kg/m³ para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente. Dos valores encontrados antes da exposição, apenas o concreto com 15% de CBCA apresentou esse valor menor significativo em comparação com o CC-CBCA-0%. Já para os valores observados após o ataque, todos os teores não apresentaram valores significativamente diferentes pela ANOVA.

Nos concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram valores de massa específica de 2373 kg/m³, 2331 kg/m³ e 2339 kg/m³, respectivamente, antes da exposição (Figura 5.87), sendo que os valores dos concretos com teores de 10% e 15% de CBCA foram menores que o concreto de referência. Após 336 dias de ataque, o valor da massa específica do CAD-CBCA-0% não sofreu alteração significativa e foi de 2359 kg/m³, porém, para os concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% os valores aumentaram um pouco e foram para 2357 kg/m³ e 2366 kg/m³, respectivamente.

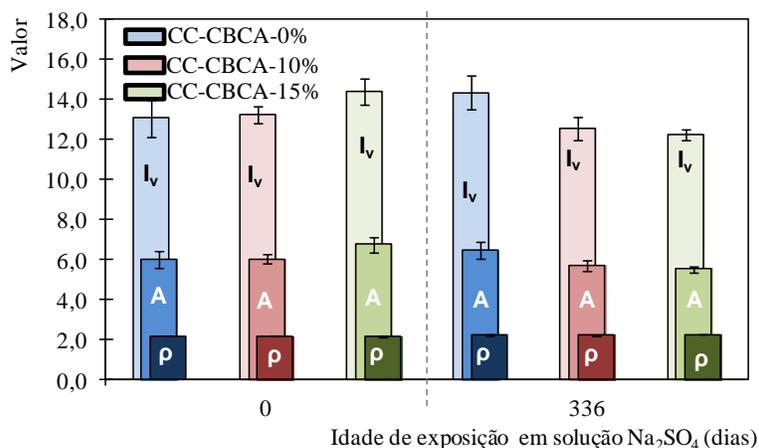


Figura 5.86 – Índices físicos dos concretos convencionais nas idades de 0 e 336 dias de exposição em solução de Na₂SO₄.

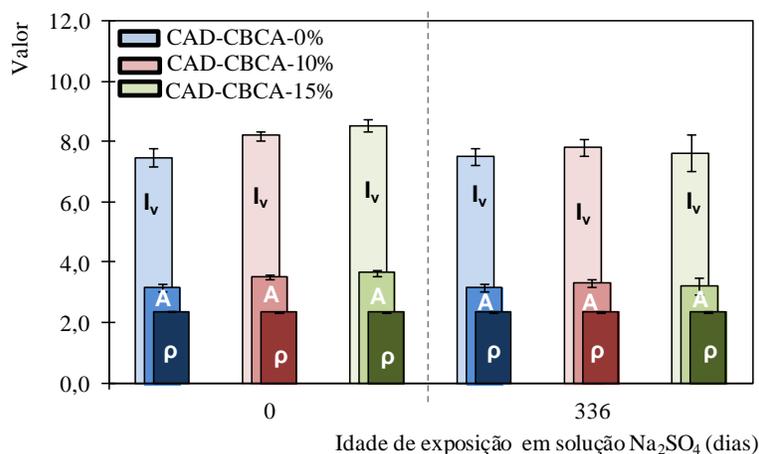


Figura 5.87 – Índices físicos dos concretos de alto desempenho nas idades de 0 e 336 dias de exposição em solução de Na_2SO_4 .

Além disso, para os concretos convencionais, foi observado um aumento do valor de absorção total (A) no CC-CBCA-0%, após a exposição à solução de sulfato de sódio. Já nos concretos com CBCA os valores de absorção foram reduzidos (ver Figura 5.86). Os valores de na absorção total (A) estão ligados diretamente com o índice de vazios desses concretos. A partir disso, verificou-se que não chegaram a sofrer modificação significativa no valor de índice de vazios (I_v) do concreto CC-CBCA-0%, os valores obtidos foram de cerca de 13,1% e de 14,4%, antes e após a exposição à solução de sulfato de sódio, respectivamente. Os valores de índice de vazios dos concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% foram reduzidos de valores em torno de 13,2% para 12,6% e de 14,4% para 12,3%, respectivamente, antes e ao fim de 336 dias de exposição.

Nos concretos de alto desempenho, a CBCA promoveu aumento do índice de vazios antes da exposição (Figura 5.87). Os valores de índice de vazios para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% foram de valores de 7,5%, 8,2% e 8,5%, antes do ataque, sendo que, esses valores apresentaram diferenças significativas entre si. Após a exposição, não foram observadas diferenças nos valores do índice de vazios do concreto de CAD-CBCA-0%, que continuou apresentado 7,5% de vazios. Por outro lado, houve reduções significativas no índice de vazios para concretos CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, após a exposição, os quais apresentaram valores de 7,8% e 7,6%, respectivamente, o que representou reduções em torno de 5% e 11%.

Os ensaios de absorção por ascensão capilar realizados nos concretos convencionais mostraram que houve um aumento nos valores de absorção capilar, após a exposição de 336 dias em solução de sulfato de sódio, conforme apresentado na Figura 5.88. Os valores de absorção capilar para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, nas primeiras 72 h anteriores à exposição, foram de 5,7 kg/m², 4,2 kg/m² e 3,9 kg/m². Esses resultados foram os mesmos que foram abordados no ensaio de ataque por ácido sulfúrico, sendo que as reduções observadas para os concretos contendo CBCA foram atribuídas às reduções de conectividade dos poros devido à utilização da CBCA ultrafina. Após a exposição por 336 dias em solução de N₂SO₄, esses valores passaram para valores sucessivos em torno de 20,2 kg/m², 12,0 kg/m² e 13,6 kg/m², na mesma ordem dos concretos apresentados anteriormente. Esses aumentos durante as primeiras 72 h após de medição, antes e após o ataque, ficaram em torno de 256%, 188% e 246% para as misturas com 0%, 10% e 15% de CBCA.

Após 1650 h de ensaio, os valores de absorção capilar foram de 11,1 kg/m², 6,3 kg/m² e 6,3 kg/m² para as misturas com 0%, 10 e 15% de CBCA. Após 336 dias em ambiente agressivo, esses valores foram para 23,2 kg/m², 20,1 kg/m² e 19,8 kg/m², sendo que apenas o teor com 15% de CBCA apresentou valor de absorção menor que o concreto de referência.

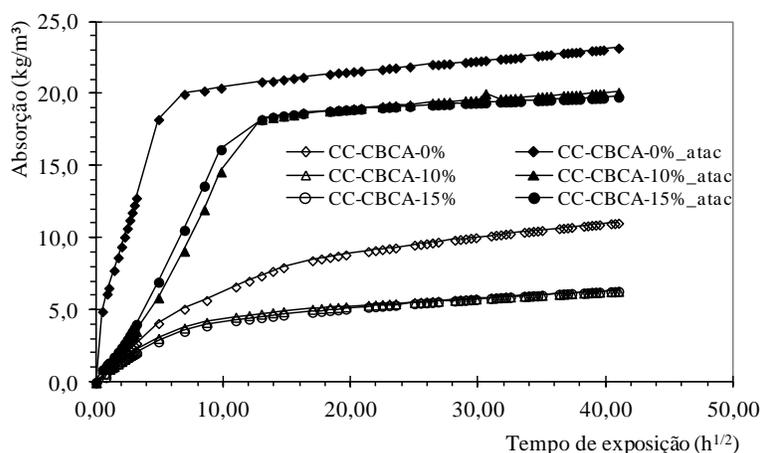


Figura 5.88 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos convencionais com 0 e 336 dias de ataque em solução de Na₂SO₄.

As taxas de absorção capilar ou sotividades foram obtidas a partir das recomendações da ASTM C1585 (2013), utilizando o primeiro trecho linear do gráfico de absorção capilar observado na Figura 5.87. Os valores de sortividade encontrados foram retirados de análises de regressão linear, como visto na Figura 5.89. Dessa maneira, antes do ataque, os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores de sortividade de $0,107 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$, $0,079 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$ e $0,072 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$, respectivamente. Após a imersão por 336 dias, esses mesmos concretos apresentaram valores de $0,370 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$, $0,125 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$ e $0,149 \text{ mm}/\text{min}^{1/2}$.

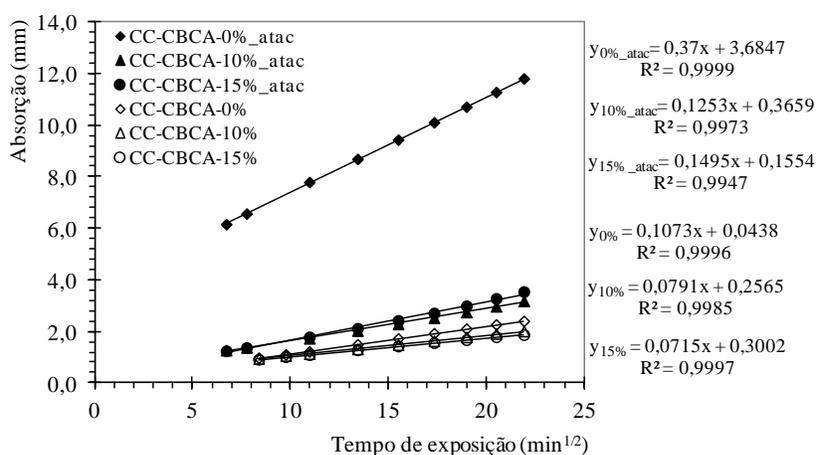


Figura 5.89 – Curvas de sortividade dos concretos convencionais com 0 dia e 336 dias de ataque em solução de Na_2SO_4 .

Os resultados de índice de vazios e absorção capilar, associados aos ensaios de variação de massa e linear, indicam que houve preenchimento dos vazios por sulfato de cálcio e etringita nos concretos convencionais. Isso justifica a melhoria de resistência durante o tempo de exposição. Entretanto, o sulfato de cálcio e etringita também causam pressões internas nos poros desses concretos proporcionando pequenas expansões, o que justifica as quedas nos valores de resistência à compressão observados desses concretos, principalmente para o concreto CC-CBCA-0% que foi o mais vulnerável ao ataque por sulfatos.

Apesar do baixo valor de variação de comprimento do concreto CC-CBCA-10%, foram observadas formações de fissuras dos corpos de prova prismáticos, conforme a imagem 5.81a. De alguma forma, o preenchimento dos vazios densificou a matriz e parece

ter compensado a perda de resistência devido à expansão nos concretos contendo CBCA sob ataque por sulfato de sódio.

De maneira geral, ao final de 336 dias de exposição em solução de sulfato de sódio, houve mitigação dos efeitos negativos do ataque por sulfato de sódio com a utilização de CBCA, principalmente com o teor de 15%.

Os ensaios de absorção por ascensão capilar dos concretos de alto desempenho são apresentados na Figura 5.90. Antes da exposição, nas primeiras 72 h de medições, os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram valores semelhantes de absorção de 2,6 kg/m², 2,4 kg/m² e 2,3 kg/m², respectivamente. Com 336 dias em ambiente agressivo e mesmo tempo de ensaio (no tempo 72 h de ascensão), esses mesmos concretos apresentaram absorções maiores em relação aos concretos não atacados e atingiram valores de 6,7 kg/m², 6,7 kg/m² e 7,5 kg/m², sendo que estes valores não apresentaram diferença significativas entre si estatisticamente pela ANOVA. Tais valores correspondem a aumentos percentuais em torno de 159%, 185% e 226% para os teores de substituição de cimento por CBCA de 0%, 10% e 15%.

No tempo de ensaio 1650 h de ascensão, os valores de absorção capilar encontrados foram de 4,1 kg/m², 3,6 kg/m² e 3,2 kg/m², antes do ataque. Ao final da exposição, esses valores passaram para 9,8 kg/m², 9,7 kg/m² e 10,2 kg/m², ou seja, houve um aumento de 168%, 167% e 218% para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente.

As sortividades no primeiro trecho linear do gráfico de absorção capilar, antes do ataque, foram de 0,055 mm/min^{1/2}, 0,046 mm/min^{1/2} e 0,049 mm/min^{1/2} para os concretos contendo 0%, 10% e 15% de CBCA. Com a exposição por 336 dias, essas taxas sobem para 0,175 mm/min^{1/2}, 0,119 mm/min^{1/2} e 0,123 mm/min^{1/2}. Ressalta-se que ambas as taxas calculadas apresentaram regressão linear com boas correlações, com valor de R² de 0,99, como observado na Figura 5.91.

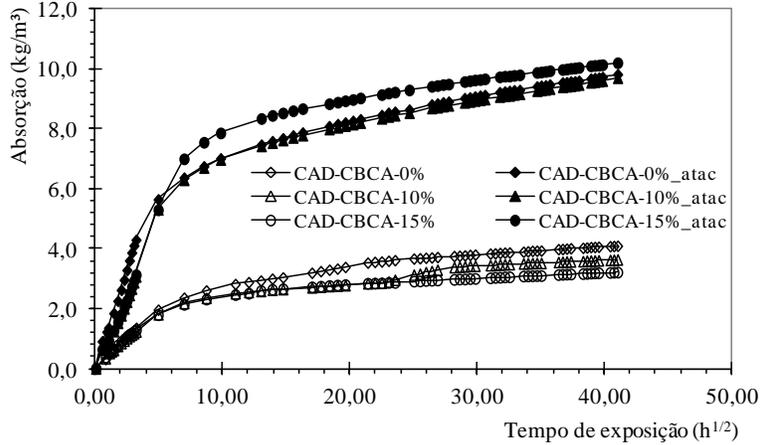


Figura 5.90 – Curvas de absorção por ascensão capilar dos concretos de alto desempenho com 0 e 336 dias de ataque em solução de Na_2SO_4 .

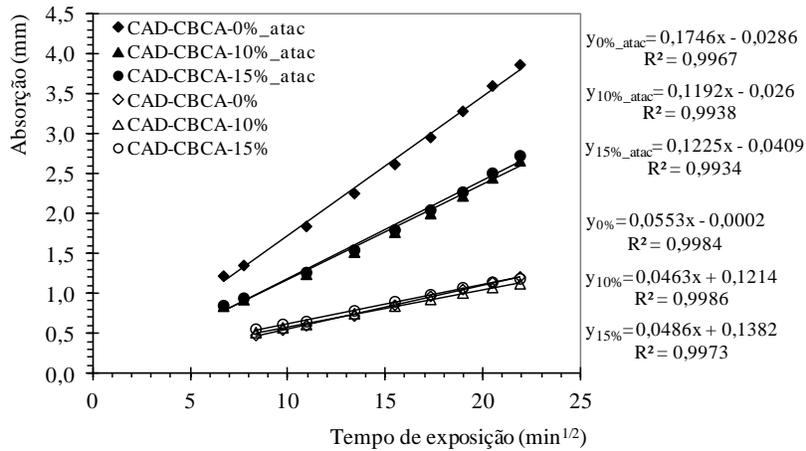


Figura 5.91 – Curvas de sortividade dos concretos de alto desempenho com 0 dia e 336 dias de ataque em solução de Na_2SO_4 .

Assim como observado nos concretos convencionais, nos de alto desempenho também parece que ocorreu um preenchimento dos vazios devido à formação de sulfatos de cálcio e etringita, após a exposição de sulfatos, o que corrobora com os dados de variação de massa dos concretos de alto desempenho. Esse preenchimento dos poros maiores aumentou a absorção capilar dos concretos expostos, porém a utilização de CBCA proporcionou menor absorção e melhorou as propriedades físicas desses concretos, mitigando as consequências do ataque por sulfato de sódio.

Como o concreto de alto desempenho é mais denso que o convencional, as perdas de massa ocorreram nas camadas superficiais dos corpos de prova devido às formações de

sulfato de cálcio e etringita, não chegando a formar volume de produtos suficientes para promover variação de comprimento nas misturas. Além disso, devido à redução da conectividade e maior índice de vazios nos concretos contendo CBCA, a formação do sulfato de cálcio e da etringita ocorreu de forma mais lenta e tiveram maior volume de poros para preencher, reduzindo a perda de massa superficial dos corpos de prova. Ambos os teores de CBCA utilizados proporcionaram redução da perda de massa e da variação de comprimento nos concretos de alto desempenho.

Vale ressaltar que durante o ensaio de absorção por ascensão capilar houve migração de produtos internos formando cristais nas faces superior dos corpos de prova após 1080 h de ensaio, como mostram as Figuras 5.92a; b. Esses produtos surgiram inicialmente na zona de transição entre os agregados graúdos expostos e a pasta de cimento, como observado na Figura 5.92c.

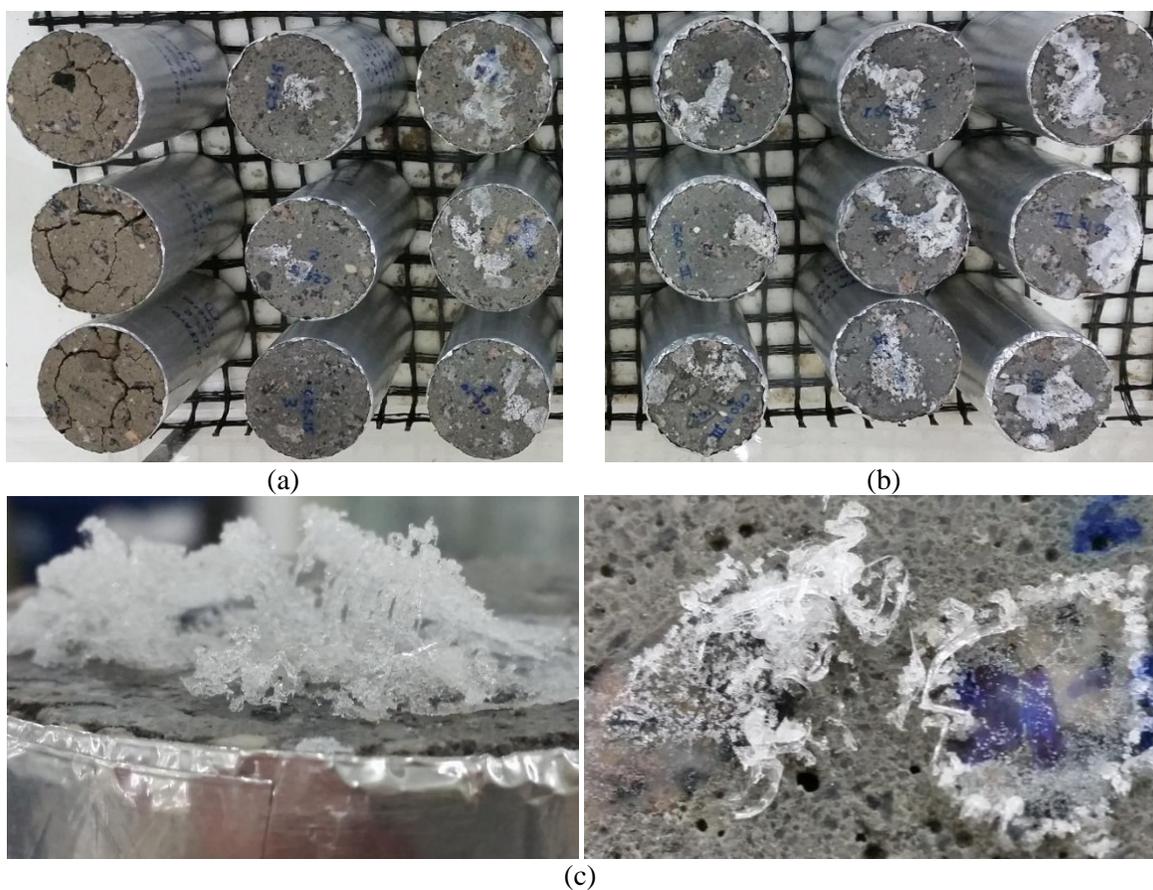


Figura 5.92 – Deposição de sais durante o ensaio de ascensão capilar: (a) concretos convencionais; (b) concretos de alto desempenho e; (c) detalhes da deposição de sais na superfície.

Na Figura 5.93 é apresentada análise termogravimétrica do resíduo lixiviado que foi coletado da parte superior do corpo de prova. Através das curvas TG e DTG observou-se uma perda de massa entre as temperaturas de 80 °C e 160 °C relativo ao sulfato de cálcio presente na amostra. Uma segunda perda de massa foi identificada entre as temperaturas de 530 °C a 677 °C que pode ser devido à decomposição parcial do sulfato, liberando SO₃. Além disso, pode haver alguma descarbonatação do carbonato de cálcio associado, uma vez que o resíduo coletado apresentava resquícios de material cimentício.

Na curva DSC foi observado um pico endotérmico em torno da temperatura de 270 °C e outro em cerca de 986 °C. Para HATAKEYAMA e LIU (1998) esses picos estão relacionados à transformação polimórfica e fusão do sulfato de sódio nas formas NaSO₄ e NaSO₄.10H₂O.

O resultado de composição química do resíduo é apresentado na Tabela 5.16. Podemos observar que houve presença de enxofre, sódio e cálcio. Nas análises termogravimétricas, observou-se a presença de sulfato de sódio devido à presença dos picos endoendotérmicos em torno de 266 °C e 897 °na curva DSC, referentes à transformação polimórfica e fusão, respectivamente. Além disso, observou-se um pico em temperaturas entre 100 e 150°C na curva DTG e um pequeno pico endotérmico na curva DSC na mesma faixa de temperatura que é referente a presença de pequena quantidade de sulfato de cálcio.

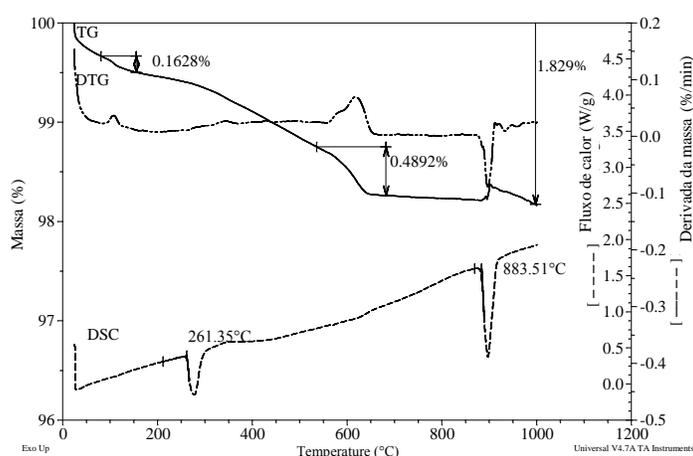


Figura 5.93 – Curvas TG, DTG e DSC do resíduo lixiviado durante o ensaio de absorção capilar.

Tabela 5.16: Composição química do resíduo lixiviado coletado após ensaio de absorção capilar com ataque.

Composição química									
SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	PF
43,6	37,0	10,3	2,7	2,1	1,6	0,5	0,3	0,03	1,83

Foram realizadas micrografias em amostras fraturadas dos concretos de referência e com 15% de CBCA no MEV, após 336 dias de exposição á solução de sulfatos de sódio. Nos concretos convencionais sem CBCA foi observada a formação de grande quantidade de cristais de etringita nos poros e na região entre o agregado e a pasta, como pode ser visualizado através das micrografias da Figura 5.94. A presença de etringita nos poros muitas vezes na forma de pequenas aglomerações ou totalmente distribuída, como mostram as Figuras 5.94a e 5.94b. Nas Figuras 5.94c e 5.94d podem ser observados detalhes dos cristais de etringita presentes e cristais de hidróxido de cálcio alterados.

Nas regiões da pasta onde os agregados estavam aderidos houve uma presença massiva de cristais deformados (Figura 5.94e), além disso, na própria superfície dos agregados também foi observada grande quantidade de etringita (Figura 5.94f). Isso indica que a formação de etringita pode ser a principal razão pela grande expansão linear dos CC-CBCA-0%.

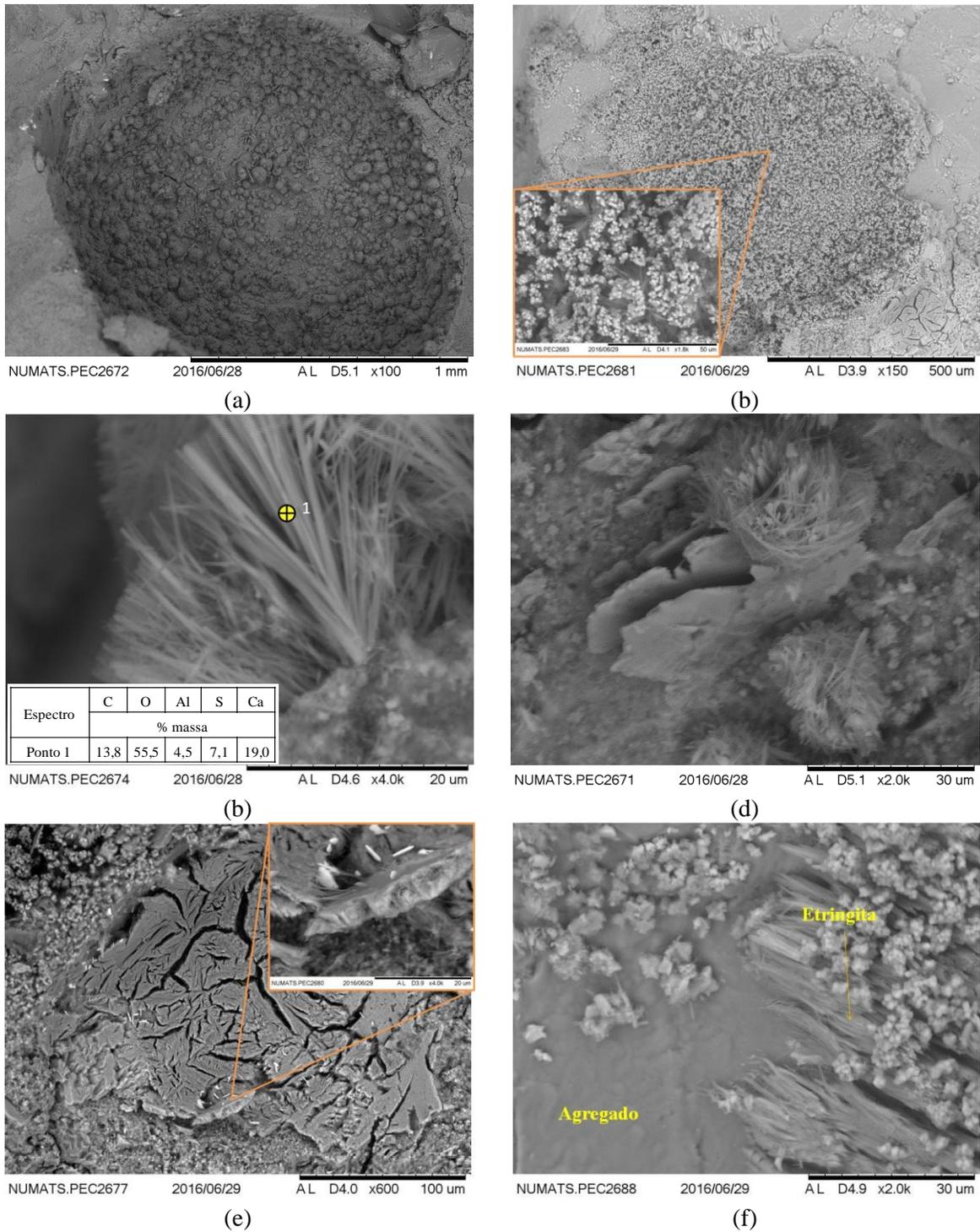


Figura 5.94 – Micrografia dos concretos CC-CBCA-0% submetidos ao ataque por sulfato de sódio por 336 dias: (a) poro preenchido por diversos cristais; (b) poro preenchido por agulhas de etringita e possíveis cristais de carbonato; (c) detalhe dos cristais de etringita; (d) agulhas formadas sobre cristais de hidróxido; (e) região depois da retirada do agregado e; (f) detalhe da presença de etringita na superfície do agregado.

Nos concretos CC-CBCA-15% foram encontrados muito poros preenchidos com uma estrutura irregular e densa (Figura 5.95a) e outros alguns poros contendo aglomerados de cristais no formato de agulhas e rosetas em incompletas (Figura 5.95b), além de cristais de hidróxido bastante finos e degradados. Na Figura 5.95c é apresentado um detalhe da estrutura presente no primeiro poro citado, no qual podemos supor se tratar da presença de sulfato de cálcio como mostra o resultado da composição realizada por EDS. No segundo poro citado, observa-se um detalhe da presença de aglomerados que parece se tratar de cristais de etringita, como mostra a Figura 5.95d.

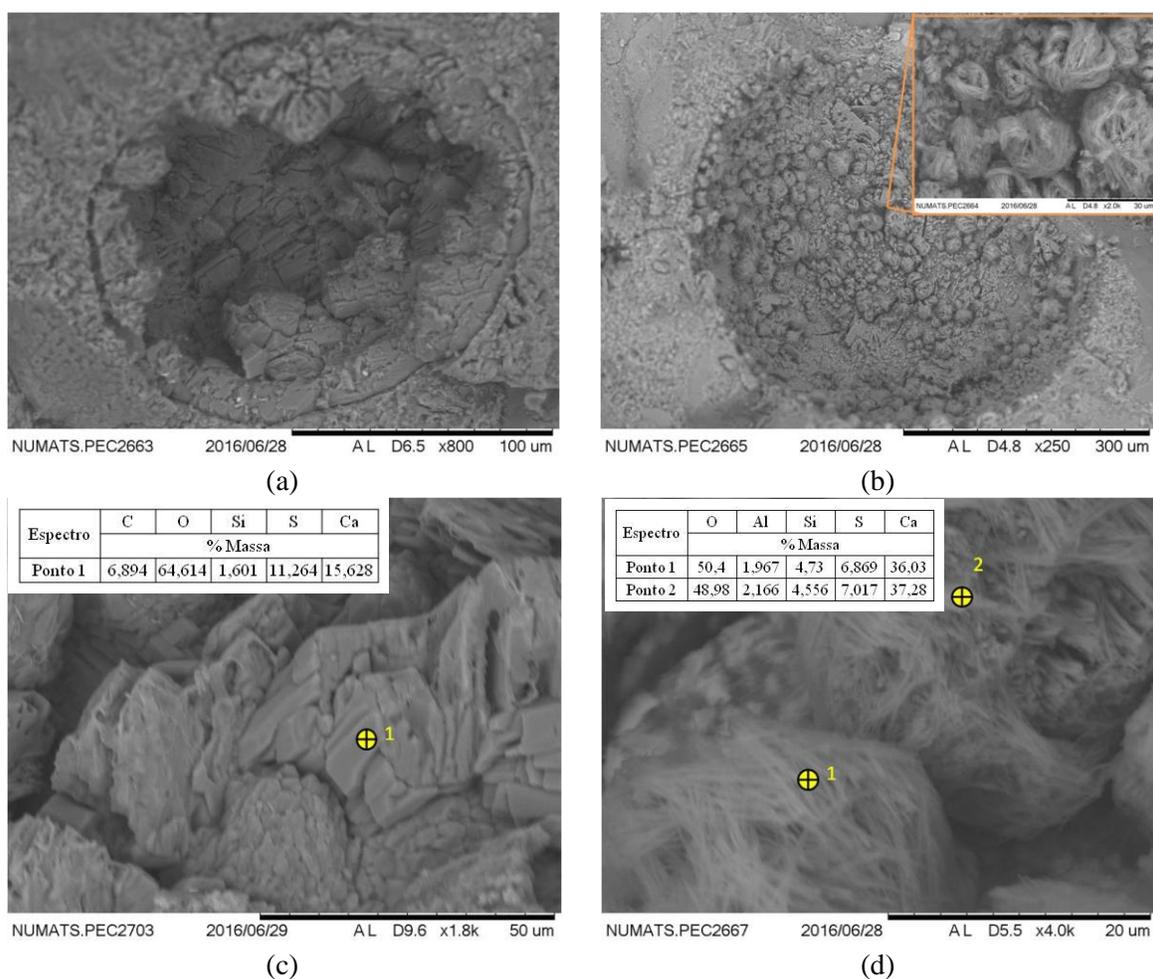


Figura 5.95 – Micrografia dos concretos CC-CBCA-15% submetidos ao ataque por sulfato de sódio por 336 dias: (a) poro preenchido por uma massa densa; (b) poro com varias estruturas cristalinas presentes; (c) detalhe do material do sulfato de cálcio preenchendo o poro e; (d) detalhe do aglomerado de etringita.

Nos concretos de alto desempenho CAD-CBCA-0% e CAD-CBCA-15% foi observada a presença de grande quantidade de cristais de hidróxido de cálcio nos poros, conforme Figura 5.96a e Figura 5.96b. Contudo, durante as análises observou-se que aparentemente o CAD-CBCA-15% apresentou cristais de hidróxido em menor quantidade e menos espessos que os do concreto CAD-CBCA-0%. Além disso, em regiões do concreto CAD-CBCA-0% foram encontrados cristais de hidróxido de cálcio extremamente porosos e algumas com formações de cristais alongados na forma de agulhas que parecem se tratar de etringita, conforme pode ser observado na Figura 5.96c. Na Figura 5.96d temos um detalhe de cristais de hidróxido e etringita presentes no CAD-CBCA-15%.

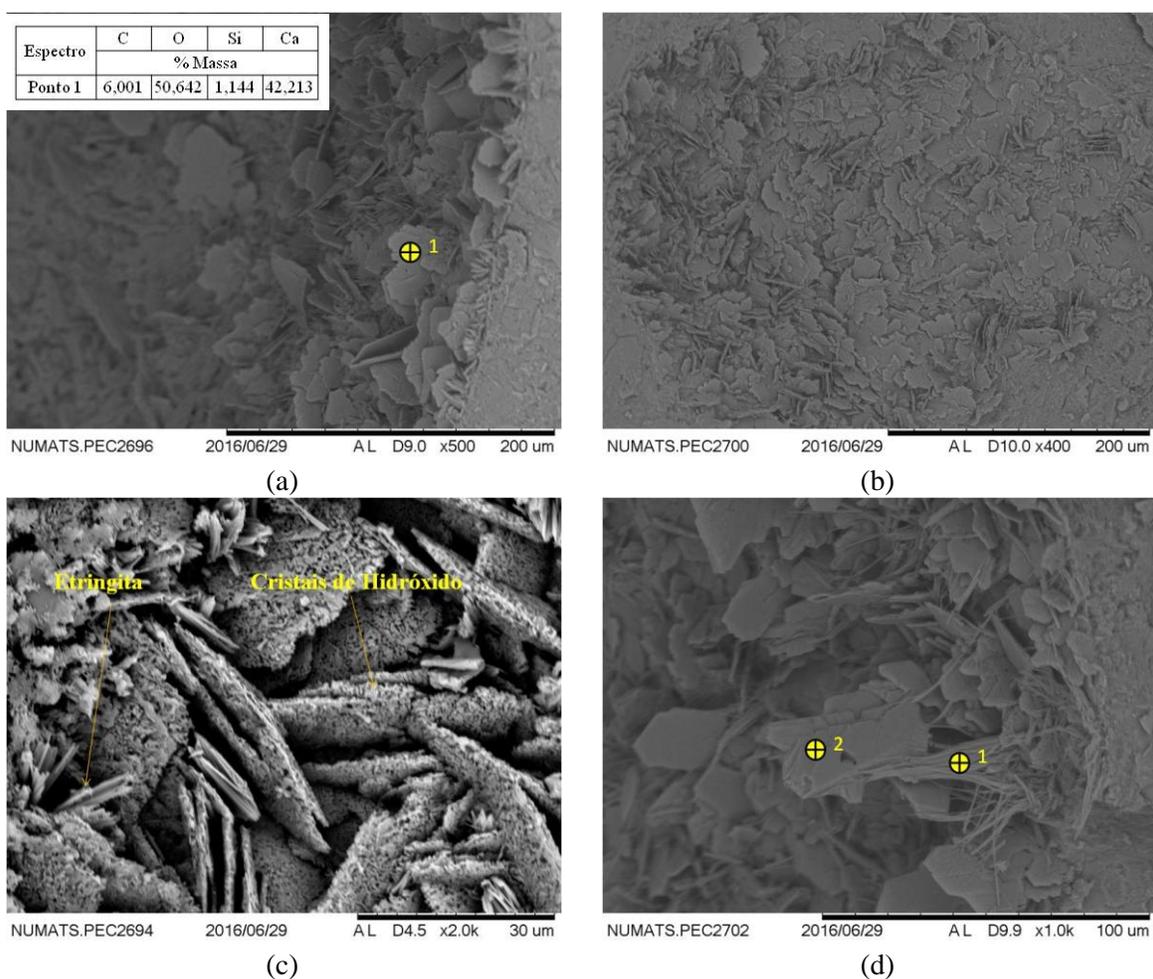


Figura 5.96 – Micrografia dos concretos de alto desempenho submetidos ao ataque por sulfato de sódio por 336 dias: (a) poro do concreto CAD-CBCA-0%; (b) poro do concreto CAD-CBCA-15%; (c) detalhe do hidróxido de cálcio degradando no poro do CAD-CBCA-0% e; (d) detalhe do aglomerado de etringita no poro do CAD-CBCA-15%.

6 CONCLUSÕES

A moagem por 120 min em moinho vibratório foi suficiente para a obtenção de uma CBCA com tamanho médio abaixo de 10 μm e com reatividade adequada para sua utilização como material pozolânico. Esse tempo de moagem proporcionou a aquisição de uma CBCA com tamanho de 6,6 μm , com índice de atividade pozolânica com cimento de 90% e fixação de óxido de cálcio pelo método de Chapelle de 388 mg de CaO/g de CBCA. Apesar de a CBCA ter apresentado 64,4% de materiais cristalinos em sua composição, sua reatividade foi atribuída ao teor de materiais amorfos presentes, principalmente pelo percentual de 27,4% de sílica amorfa, conforme o resultado de quantificação obtido pelo método de Rietveld.

O Método de Empacotamento Compressível (MEC), realizado através do programa Betonlab Pro3[®], mostrou-se adequado na dosagem das misturas, uma vez que as classes de resistência foram atingidas com uma diferença menor que 5% entre o valor proposto pelo método experimental e o valor obtido após a dosagem. O programa utilizado permitiu a otimização dos materiais de forma a utilizar a menor quantidade de cimento possível para manter os valores de resistência à compressão característica estipulada para cada classe de concreto. Os percentuais de 10% e 15% de substituição parcial do cimento por CBCA não modificaram expressivamente as compacidades das misturas para as classes dos concretos produzidos.

O uso da CBCA promoveu melhoria na trabalhabilidade das misturas em ambas as classes, uma vez que para a obtenção do abatimento dentro da faixa estipulada, utilizou-se uma menor quantidade de superplastificante por m^3 de concreto produzido.

Para os concretos convencionais, a utilização da CBCA aumentou o índice de vazios em até 11%, reduziu o valor de massa específica em cerca de 5% para o teor de 15% de CBCA e proporcionou redução de até 40% na absorção capilar. No que diz respeito às propriedades mecânicas, houve reduções de até 15% nos valores de resistência à tração por compressão diametral. As resistências à compressão axial foram menores até os 28 dias de idade e só apresentaram valores similares aos 90 dias de cura, porém, o módulo de

elasticidade aos 28 dias de idade não sofreu alterações significativas, principalmente para o teor de 10% de CBCA.

Nos concretos de alto desempenho a CBCA não chegou a modificar o índice de vazios e reduziu o valor da massa específica em 2,5% para o teor de 15% de CBCA, além de promover redução na absorção capilar em até 26%. Os valores de resistência à tração por compressão diametral não sofreram alterações significativas e a resistência à compressão só apresentou valores similares a partir dos 90 dias de idade para o teor de 10% e, após os 180 dias de cura para os concretos com 15% de CBCA.

Apesar do valor de resistência à compressão aos 28 dias de cura ser um parâmetro utilizado para produção de estruturas de concreto, algumas estruturas podem sofrer carregamentos em um tempo superior aos 28 dias estipulado. Dessa forma, a utilização de materiais alternativos, com reatividade mais lenta como a CBCA, pode ser uma alternativa economicamente viável para estruturas de concretos que podem ser carregadas em idades mais avançadas.

O teor de 10% de CBCA foi o que menos interferiu negativamente nas propriedades dos concretos, para ambas as classes de concretos. Além disso, a obtenção de cinzas ultrafinas que mesclam certas características como teor de carbono abaixo de 3%, teor de sílica amorfa em torno de 30% e tamanho médio de partículas abaixo de 5 μm , pode ser um ponto de partida para minimizar as diferenças relacionadas à origem das cinzas, que tanto influenciam no desempenho dos concretos.

Com relação ao ensaio de carbonatação acelerada, o processo de distribuição de umidade promoveu uma termoativação nos concretos, o que aumentou a resistência à compressão, por termoativação, de 11,4%, 35,8% e de 35,9% dos concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente, em relação ao concreto curado com 28 dias. O mesmo ocorreu com os concretos de alto desempenho que passaram a apresentar aumento de 30,1%, 21,4% e 27,9% para o CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente.

A utilização da CBCA em substituição parcial ao cimento Portland chegou a provocar aumento da profundidade de carbonatação nos concretos convencionais em 42,7% para os concretos com teor de 10% de cinza e em 51,8% para os concretos com teor de 15% de CBCA. A CBCA promoveu aumentos nos coeficientes de carbonatação em 6,7% e

33,8%, para os teores de 10% e 15% de CBCA, respectivamente. Esses aumentos na profundidade de carbonatação dos concretos convencionais contendo CBCA foram devido à redução da quantidade de hidróxido de cálcio no sistema, o que fez com que a carbonatação ocorresse mais rapidamente. Além disso, a redução do hidróxido de cálcio devido à substituição de cimento por CBCA promoveu um maior ataque ao cálcio presente no C-S-H, o que pode ter facilitado ainda mais a entrada de gás carbônico e aberto uma nova frente de carbonatação no sistema.

Nos concretos de alto desempenho não foi possível identificar e mensurar as profundidades com a utilização de fenolftaleína. Isso porque esses concretos são mais densos e apresentam uma estrutura de poros mais fechada, resistindo à penetração do gás carbônico no sistema. Entretanto, as análises realizadas por termogravimetria mostraram que o processo de carbonatação ocorreu nesses concretos, principalmente nas áreas próximas à superfície dos corpos de prova. O resultados mostraram que o processo de carbonatação desses concretos ocorreu com transformação do Ca(OH)_2 em CaCO_3 e, também, pela descalcificação do C-S-H para formação do CaCO_3 .

Nos concretos de resistência convencional, o teor de 10% de CBCA apresentou valor de resistência à compressão semelhante ao do concreto de referência, com 16 semanas de exposição. Já o concreto com 15% de CBCA apresentou valores inferiores aos de referência em todas as idades de exposição, com até 20% de diferença. Apesar das reduções nas comparações entre os concretos de mesma idade de exposição, os valores de resistência foram maiores em comparação aos concretos curados aos 28 dias com distribuição de umidade (28d+UE). Houve reduções de 22%, 23% e de 33% no módulo de elasticidade na 16ª semana de carbonatação em relação aos concretos com umidade distribuída (28d+UE).

Comparando os concretos de mesmo teor, antes e após 16 semanas de exposição, verificou-se que apenas o teor de 10% de CBCA apresentou valor de índice de vazios de 8,3% maior que o concreto sem ataque. As massas específicas apresentaram valores semelhantes antes e após o ataque para ambos os teores. As absorções capilares sofreram aumento de 64%, 141% e 194%, respectivamente, para os concretos CC-CBCA-0%, CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, após 16 semanas de exposição.

Para os concretos de alto desempenho carbonatados, apenas o concreto com teor de 10% de CBCA apresentou valor de resistência à compressão similar ao concreto de

referência ao fim de 16 semanas de carbonatação. Para as demais idades de exposição ambos os teores apresentaram valores de resistência inferiores ao concreto de referência. Apesar da redução na resistência, ao final da exposição por 16 semanas, ambos os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15% apresentaram aumentos nos valores de resistência de 10%, 14% e 9%, respectivamente, em relação aos valores de seus respectivos concretos com umidade equilibrada (28d+UE). Também foram observadas quedas de 5% e 9,5% nos valores de módulo de elasticidade, comparando os concretos antes e após o ataque.

Ao comparar os concretos de alto desempenho de mesmo teor, sem e com exposição de CO₂, apenas o teor de 10% de CBCA apresentou aumento de 3% no índice de vazios e os valores de massa específica aumentaram também em até 3%, após a carbonatação. Em relação à absorção capilar, apenas o concreto carbonatado com teor de 10% de CBCA apresentou aumento de 88% valor em relação ao não carbonatado.

Os resultados de análise termogravimétrica mostraram que, além da redução da carga alcalina, devido à redução do hidróxido de cálcio, também foi possível observar que a utilização da CBCA promoveu realmente o consumo de hidróxido de cálcio em ambas as classes de concreto. Além disso, durante o período de carbonatação, a análise termogravimétrica mostrou nitidamente que as formações dos carbonatos foram acompanhadas pela redução do hidróxido de cálcio e pela degradação dos silicatos e aluminatos hidratados. Esses carbonatos formados apresentaram-se na forma de calcita e vaterita.

Em ambas as classes de concretos as variações de resistência à compressão observadas devem-se à constante mudança no sistema de poros dos concretos, devido ao constante preenchimento dos poros pelos cristais de CaCO₃, acompanhado da descalcificação do C-S-H, como indicaram os resultados de análise termogravimétrica. Em ambas as classes, a utilização do teor de 10% de CBCA foi a que causou menor alteração nas resistências à compressão dos concretos convencionais e de alto desempenho, mesmo com algumas variações dos resultados apresentados pelos índices físicos.

Ressalta-se que, ao final de 16 semanas de carbonatação, os valores de resistência à compressão de ambas as classes foram maiores que os valores obtidos após o processo de distribuição de umidade. Com isso, pode-se concluir que a utilização de CBCA como

material pozolânico pode aumentar a profundidade de carbonatação, porém não ao ponto de causar consequências negativas na resistência à compressão dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho.

Com relação à análise de durabilidade ao ataque por ácido sulfúrico, a utilização de CBCA promoveu menor degradação para ambas as classes de mistura. Para os concretos de resistência convencional com CBCA, houve um ganho de massa de até 37% e de 100%, para o concreto CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15%, respectivamente, em relação ao concreto de referência. As expansões lineares chegaram a valores de até 300% para concretos com cinza, porém os valores observados foram muito baixos (0,04mm).

Até a idade de 91 dias ocorreu uma redução no valor de resistência de até 15% para o teor de 10% de CBCA e, de até 18% de redução para o teor de 15%. Após 119 dias de ataque os valores das resistências à compressão dos concretos contendo CBCA foram semelhantes ao do concreto de referência. Foi observada uma relação direta entre o ganho de massa e a resistência à compressão durante o tempo de ataque.

Os índices de vazios reduziram significativamente em 10% e 6% para os concretos convencionais de referência e com 15% de CBCA, respectivamente. Com isso, os valores de massa específica desses concretos sofreram reduções de 7,7% e de 4,6% após o ataque por 119 dias. Também ocorreram aumentos nos valores de ascensão capilar de 186%, 295% e 341% para os concretos de referência, 10% e 15% de CBCA, respectivamente, em relação aos mesmos concretos não atacados durante o tempo de 72 h de ensaio.

Os aumentos observados nos valores de massa específica e redução do índice de vazios são atribuídos à formação de sulfato de cálcio precipitado nos poros dos concretos, conforme os resultados de microscopia. A precipitação do sulfato de cálcio nos poros internos proporcionou a manutenção da resistência à compressão durante o ataque, apesar da degradação observada na superfície dos corpos de prova. Essa precipitação do sulfato de cálcio reduziu o tamanho dos poros do sistema e promoveu aumento nos valores de ascensão capilar, como mostraram os resultados de capilaridade. Contudo, os valores de absorção capilar não refletem a o comportamento real dos concretos atacados devido à camada de sulfato de cálcio aderida à superfície dos corpos de prova, o que pode ter proporcionado uma maior quantidade de água durante o ensaio.

Nos concretos de alto desempenho, houve redução nos valores de perda de massa em 36% e 30% com a utilização de 10% e 15% de CBCA e não ocorreram expansões para esses concretos, comparados com o concreto de referência.

Os valores de resistência à compressão foram similares entre o concreto de referência, 10% e 15% de CBCA aos 28 dias de idade e após cada idade de exposição ao ácido (exceto aos 7 dias de exposição). Após 119 dias de exposição ocorreu um aumento em relação aos concretos não atacados, esses aumentos foram de 25%, 30% e de 30% para CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente.

Com relação aos índices físicos do concreto de alto desempenho, os valores de massa específica dos concretos CAD-CBCA-0% e CAD-CBCA-10% foram maiores em cerca de 15% e 1,5%, respectivamente, após o ataque por ácido. Apenas o teor de 15% de CBCA apresentou valores similares de massa específica. Com relação ao índice de vazios, houve aumento de 11% para o concreto de referência de 11% e uma pequena redução de 5% para o concreto com 10% de CBCA, após a exposição.

Os valores de absorção capilar nas primeiras 72 h de ensaio desses concretos de alto desempenho aumentaram após o ataque ácido em cerca de 246%, 267% e 313% para os concretos CAD-CBCA-0%, CAD-CBCA-10% e CAD-CBCA-15%, respectivamente. Da mesma forma, como ocorreu nos concretos de alto desempenho, os corpos de prova apresentaram colmatção de poros por sulfato de cálcio, ficando a camada superficial corroída composta de sulfato de cálcio aderida à matriz, o que pode ter proporcionado ascensão da água por essa camada durante o ensaio.

As micrografias mostraram que ocorreu preenchimento dos poros por cristais de sulfato de cálcio durante a exposição ao ácido sulfúrico. Além disso, as fases sulfato de cálcio e anidrita foram identificadas nas amostras e corrobora os ensaios de composição química e microscopia.

Nos concretos foram identificadas 3 zonas de corrosão distintas devido ao ataque por ácido sulfúrico. Ressalta-se que o ataque por ácido foi mais severo nos concretos de alto desempenho devido ao elevado teor de cimento utilizado. À medida que ocorreu a substituição de cimento por CBCA, houve redução do ataque, pois consequentemente, a quantidade de cimento foi menor no sistema.

De maneira geral, o ataque ácido não promoveu alterações significativas na variação linear dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho. As degradações ficaram por conta da variação de massa em ambos as classes de concretos. A CBCA utilizada não proporcionou degradação nos concretos convencionais, porém reduziu a degradação dos concretos de alto desempenho. Analisando ambas as classes de resistência de concretos pelos resultados de variação de massa, resistência e índices físicos, o teor de 10% de CBCA foi o que melhor apresentou características mais próximas aos concretos de referência.

Os ensaios realizados nos concretos convencionais, expostos à solução de Na_2SO_4 , mostraram que os teores de substituição de 10% e 15% cimento por CBCA promoveram reduções da perda de massa e de comprimento até o tempo de exposição de 392 e 532 dias para os concretos de resistência convencional e de alto desempenho, respectivamente.

Nos concretos convencionais a CBCA proporcionou uma redução de massa máxima de 73,6% com o uso de 10% de cinza e 93,2% com 15%. A CBCA também promoveu mitigação das expansões em 91,3% e 99,4% para os teores de 10 e 15%, respectivamente aos 392 dias de ataque. O concreto convencional de referência sofreu a maior degradação devido às expansões sofridas ao final do ensaio, foram observados deslocamento dos agregados bem como da pasta de cimento. Essas expansões foram devido à etringita formada e ao sulfato de cálcio que geraram grandes tensões internas nos corpos de prova. Para os concretos produzidos com CBCA, a redução do teor de cimento reduziu a quantidade de aluminato tricálcico presente e do hidróxido de cálcio que reagiriam com os sulfatos para a formação da etringita, o que minimizou as expansões.

Analisando cada concreto de resistência convencional durante o tempo de exposição, observou-se que o concreto de referência apresentou uma perda de resistência de até 78% aos 336 dias de ataque em relação ao concreto curado aos 28 dias. Já os concretos com CBCA, apresentaram ganhos de resistência de 9% e 46% aos 336 dias de ataque, respectivamente. Comparando os concretos ao fim de 336 dias de ataque, os concretos CC-CBCA-10% e CC-CBCA-15% apresentaram valores de resistência de 262 e 446% maiores que o concreto CC-CBCA-0%.

Após 336 dias de exposição, houve redução nos valores no índice de vazios para o teor de 10% e de 15% de CBCA e aumento da ascensão capilar de 256%, 188% e 246% para as misturas com 0%, 10% e 15% de CBCA.

Situação semelhante ocorreu nos concretos de alto desempenho em solução de Na_2SO_4 . Com a utilização de 10% e 15% de CBCA houve redução de até 48% e de 98% de variação de massa, durante o tempo de 532 dias de ataque. Os concretos de alto desempenho só começaram a apresentar indicações de variações de comprimento após 532 dias de exposição, mesmo assim, essas variações apresentaram valores muito baixos e a CBCA utilizada manteve as expansões reduzidas.

A utilização de CBCA proporcionou aumento da massa específica, da absorção capilar e redução do índice de vazios após 336 dias de ataque para os concretos de alto desempenho. Isso foi atribuído ao preenchimento dos poros pelo sulfato de cálcio gerado e à continuidade do processo de cura dos corpos de prova.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que os concretos convencionais de referência foram mais suscetíveis à degradação que os concretos de alto desempenho pelo fato de possuírem poros maiores e mais conectados, proporcionando maior penetração de sulfatos para formação do sulfato de cálcio e etringita.

A utilização de 10% de CBCA é um teor que proporciona as menores alterações nas propriedades mecânicas e físicas dos concretos antes da exposição, além de reduzir as degradações pelo ataque de sulfatos.

De maneira geral, a CBCA proporcionou melhorias de durabilidade dos concretos de ambas as classes de resistência produzidas. Embora haja um aumento da profundidade de carbonatação com a utilização da CBCA, o que é natural quando se utiliza pozolanas, não foram verificadas reduções significativas nos valores de resistência à compressão ao final da carbonatação para o teor de 10% de CBCA. Algumas mudanças nas propriedades físicas dos concretos com CBCA não foram significativas após o processo de carbonatação. No ataque por ácido sulfúrico e sulfato de sódio houve mitigação do processo de degradação, principalmente com o teor de 10% de CBCA. Esse teor de 10% de CBCA foi o que apresentou melhores resultados em ambos os ataques. Dessa forma, pode-se concluir que a CBCA causou melhoria na durabilidade de concretos, perante os ataques por carbonatação, ácido sulfúrico e sulfato de sódio.

Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão, seria relevante realizar um estudo de hidratação de pastas cimentícias com diferentes teores de contaminações por carbono, uma vez que as cinzas são obtidas através de queima não controlada na agroindústria. Além disso, não está esclarecido até que ponto o teor de carbono pode variar na mesma amostra sem prejudicar a microestrutura cimentícia formada, as características no estado fresco, e quais seriam as modificações nos produtos de hidratação gerados.

Uma segunda sugestão seria a investigação da influência da quantidade de sílica amorfa presente em cinzas do bagaço da cana na hidratação e nas propriedades de pastas de cimento.

Outra sugestão é realizar carbonatação de pastas contendo CBCA e analisar melhor os produtos gerados durante a carbonatação, buscando verificar variação de massa e comprimento, além de aplicar técnicas analíticas para melhor compreensão do fenômeno com a utilização da CBCA.

Sugere-se, por fim, analisar ataque ácido em pastas cimentícias em solução com pH's distintos e análise dos produtos e comportamentos gerados, além da análise de concretos sob ataque ácido com ciclo de molhagem e secagem.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITCIN, P. C., 2000, *Concreto de Alto Desempenho*. Tradução de Geraldo G. Serra. 1. ed. São Paulo: Pini, 667 p.

AITCIN, P. C.. "The durability characteristics of high performance concrete: a review", *Cement and Concrete Composites*, v. 25, pp. 409–420, 2003.

AKRAM, T., MEMON, S. A., OBAID, H., 2009, "Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash", *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 2, pp. 703-712.

ALANI, A. M.; FARAMARZI, A.. "An evolutionary approach to modelling concrete degradation dueto sulphuric acid attack", *Applied Soft Computing*, v. 24, pp. 985–993, 2014.

ALIGIZAKI, K. K., 2006, *Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements*. In: *Modern Concrete Technology*, v. 12, New York: Taylor & Francis, 388 p.

ALVES, A. P. N., 2010, *Durabilidade de argamassas poliméricas de agregados leves*, Dissertação de M.Sc., Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - *ACI Committee 201 Report, "Guide to Durable Concrete"*, Title No. 74-53, *American Concrete Institute*, 1977.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM C 157: Length change of hardened hydraulic-cement mortar and concrete*. U.S.A., 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *ASTM C 267-01: Standard Test Method for Chemical Resistance of Mortars, Grouts and Monolithic Surfacing*, U.S.A., 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM C 1012-13: *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*, U.S.A., 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM C 1585. *Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes*. U.S.A., 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 30: *Agregado miúdo – determinação da absorção de água*. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 43: *Cimento Portland – determinação de pastas de consistência*. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 52: *Agregado miúdo – determinação da massa específica e massa específica aparente*. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 53: *Agregado miúdo – determinação da massa específica e massa específica aparente*. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65: *Cimento Portland – determinação do tempo de pega*. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 67: *Concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone*. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: *Agregados – determinação da composição granulométrica*. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: *Concreto - procedimento para moldagem e cura de corpos de prova*. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: *Concreto – ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5743: *Cimento Portland – determinação da perda ao fogo*. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751: *Materiais pozolânicos – determinação de atividade pozolânica – índice de atividade pozolânica com cal*. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: *Materiais pozolânicos – determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – índice de atividade pozolânica com cimento*. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211: *Agregado para concreto – especificações*. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214: *Areia normal para ensaio de cimento*. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: *Cimento Portland – determinação da resistência à compressão – método de ensaio*. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7222: *Concreto e argamassa – determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8522: *Concreto – determinação dos módulos estáticos de elasticidade à compressão*. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8802: *Concreto endurecido – determinação da velocidade de propagação de onda ultra-sônica – Método de ensaio*. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: *Argamassa e concreto endurecido – determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9779: *Argamassa e concreto endurecido – determinação da absorção de água por capilaridade – método de ensaio*. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831: *Cimento Portland destinado à cimentação de poços de petróleo – requisitos e métodos de ensaio*. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: *Materiais Pozolânicos – especificação*. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15895: *Materiais pozolânicos – determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – método Chapelle*. Rio de Janeiro, 2010.

ATIS, C. W. “Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash”, *Construction and Building Materials*, v. 17, pp. 147–152, 2003.

ATTIOGBE, E. K., RIZKALLA, S. H., “Response of Concrete to Sulfuric Acid Attack”, *ACI Materials Journal*, v. 87, n. 6, pp. 481-488, 1988.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B., “Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 1607– 1611, 2003.

BANFILL, P. F. G., “Rheology of Fresh Cement and Concrete”, In: *Rheology Reviews, Annual Rheology Journal: The British Society of Rheology*, pp. 61-130, 2006.

BASHEER, L.; KROPPB, J.; CLELAND, D. J., “Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review”, *Construction and Building Materials*, v. 15, pp. 93-103, 2001.

BASHEER, P. A. M.; CHIDIAC, S. E.; LONG, A. E., “Predictive models for deterioration of concrete structures”, *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 1, pp. 27-37, 1996.

BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L.. "Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction", *Cement and Concrete Research*, v. 37 pp. 1070–1084, 2007.

BARROSO, T. R., 2011, *Estudo da Atividade Pozolânica e da Aplicação em Concreto de Cinzas do Bagaço de Cana-De-Açúcar com Diferentes Características Físicas e Químicas*, Dissertação Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

BATRA, V. S., URBONAITE, S., SVENSSON, G., "Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 87, n. 13-14, pp. 2972-2976, 2008.

BAROGHEL-BOUNY, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S.. "A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento". Em: Oliver, J. P. and Vichot, A. (ed), *Durabilidade do concreto: Bases científicas para formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*, 1 ed. São Paulo, SP, 2014, pp. 255-326.

BEDDOE, R. E; DORNER, H. W.." Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms", *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 2333 – 2339, 2005.

BENSTED, J; BROUGH, A. R.; PAGE, M. M.. "Chemical degradation of concrete". In: Page, C. L and Page, M. M. (ed), *Durability of concrete and cement composites*, 1 ed. New York: CRC Press LLC, 2007, pp. 86-125.

BERTOS, M. F., SIMONS, S. J. R., HILLS, C. D., CAREY, P. J., "A Review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂", *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, n. 3, pp. 193-205, 2004.

BERTRON, A.; ESCADEILLAS, G.; DUCHESN, J.." Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: Chemical and mineralogical characterization", *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1823–1835, 2004.

BERTRON, A.; DUCHESNE, J.; ESCADEILLAS, G..” Degradation of cement pastes by organic acids” *Materials and Structures*, v.40, pp. 341–354, 2007.

BERTRON, A.; DUCHESNE, J.; ESCADEILLAS, G.. “Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 155– 166, 2005a.

BERTRON, A.; DUCHESNE, J.; ESCADEILLAS, G.. “Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure”, *Cement and Concrete Composites*, v. 27, pp. 898–909, 2005b.

BISSCHOP, J., 2002, “Evolution of Solid Behaviour”. In: *A. Bentur (ed), Proceedings of the Early age cracking in cementitious systems*, RILEM, Cachan, France, pp.27-36.

BOURGUIGNON, K. M. B. G., 2004, *Influência da resistência à compressão na carbonatação de concretos com diferentes teores de escória de alto forno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 178 p.

BORLINI, M. C., MENDONÇA, J. L. C. C., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N., “Influência da Temperatura de Sinterização nas Propriedades Físicas, Mecânicas e Microestruturais de Cerâmica Vermelha Incorporada com Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar”, *Revista Matéria*, v. 11, n. 04. pp. 435-443, 2006.

BROWN, P. W.. “an evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment”, *Cement and Concrete Research*, v. 11, pp. 719-727, 1981.

BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M. R.; MUKHTAR, M. A.. “Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, pp. 370–376, 2012.

CABRERA, J. G., LYNSDALE, C. J., “A New Permeameter for Measuring the Permeability of Mortar and Concrete”, *Magazine of Concrete Research*, v. 40, n. 144, pp. 177-182, 1988.

CBIC – Câmara Brasileira da indústria da Construção Civil, Cimento, Consumo, produção e valores de material de construção, Banco de dados, 2012. Disponível em:

<<http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>>. Acesso em: ago. 2012.

CADORE, W. W., 2008, *Estudo da carbonatação da camada de cobertura de protótipos de concreto com altos teores de adições minerais e cal hidratada*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

CEUKELAIRE, I.; NIEUWENBURG, D. V. “Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 23, pp. 442-452, 1993.

CHANG, Z.T., SONG, X. J., MUNN, R., MAROSSZEKY, M., “Using Limestone Aggregates and Different Cements for Enhancing Resistance of Concrete to Sulphuric Acid Attack”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 8, pp.1486-1494, 2005.

CHANG, F. C., CHEN, J. W., “The Experimental Investigation of Concrete Carbonation Depth”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 9, pp.1760-1767, 2006.

CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P.. “Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash”, *Journal of Environmental Management*, v. 90, pp. 1435–1441, 2009.

CHEN, M. C.; WANG, K.; XIE, L.. “Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack”, *Engineering Failure Analysis*, v. 27, pp. 272–285, 2013.

CHINDAPRASIRTA, P.; HOMWUTTIWONG, S.; SIRIVIVATNANON, V.. “Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 1087–1092, 2004.

CHINDAPRASIRT, P.; KANCHANDA, P.; SATHONSAOWAPHAK, A.; CAO, H. T.. “Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash”, *Construction and Building Materials*, v. 21, pp. 1356–1361, 2007.

CHUSILP, N., JUTURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K., “Effects of LOI of ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 12, pp. 3523–3531, 2009a.

CHUSILP, N., JUTURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K., “Utilization of Bagasse Ash as a Pozzolanic Material in Concrete”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 11, pp. 3352–3358, 2009b.

COCIÑA, E. V., MORALES, E. V., RODRÍGUEZ, R. G., RUÍZ, J. H., “Kinetics of the Pozzolanic Reaction between Lime and Sugar Cane Straw Ash by Electrical Conductivity Measurement: A Kinetic–diffusive Model”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 4, pp. 517–524, 2003.

COPPOLA, L., TROLI, R., ZAFFORONI, P., BELZ, G., COLLEPARDI, M., “Influence of Unburnt Carbon in the Performance of Concrete Mixtures”, *American Concrete Institute*, v. 178, pp. 257-271, 1998.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., TAVARES, L. M., OLIVEIRA, C. H., “Influence of Mechanical Grinding on the Pozzolanic Activity of Residual Sugarcane Bagasse Ash”, In: Vazquez E, Hendricks ChF, Janssen GMT, editors. *Proceeding of International RILEM Conference on the use of Recycled Materials in Building Structures*, n. reference 18, 2004.

CORDEIRO, G. C., 2006, *Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço De Cana-De-Açúcar e da Casca de Arroz Como Aditivos Mineraiis em Concreto*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, 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, pp. 410-418, 2008.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., “Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Sugar Cane Bagasse Ash”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 10, pp. 3301-3303, 2009a.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., “Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios”, *Química Nova*, v. 32, n. 1, pp.82-86, 2009b.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., “Ultrafine Grinding of Sugar Cane Bagasse Ash for Application as Pozzolanic Admixture in Concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 2, pp. 110-115, 2009c.

CORDEIRO, L. N. P., 2009d, *Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

CORDEIRO, G. TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M.; “Avaliação físico-mecânica de concretos com cinzas pozolânicas expostos por longo tempo à solução de $MgSO_4$ ”, Anais do 51º Congresso Brasileiro do Concreto, Maceió, 2009e.

CORDEIRO, G.C., Toledo Filho, R.D., TAVARES, L.M., FAIRBAIRN, E.M.R., “Experimental Characterization of Binary and Ternary Blended-Cement Concretes Containing Ultrafine Residual Rice Husk and Sugar Cane Bagasse Ashes”, *Construction and Building Materials*, v. 29, pp. 641–646, 2012a.

CORDEIRO, G. C., PESSANHA, T. F. C, FREITAS, J. R., “Influência da Substituição Parcial de Cimento por Cinzas do Bagaço de Cana-de-açúcar nos Tempos de Pega de Pastas e Concretos”, Anais do 54º Congresso Brasileiro do Concreto, Maceió, 2012b.

COSTA, L. B. F. e NEUMANN, R. Quantificação de fases minerais e de amorfos por difração de raios X, método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld). XV Jornada de Iniciação Científica - Anais. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, 2007.

DAL MOLIN, D. C. C. “Adições minerais para concreto Estrutural”. Em: *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. ed. Isaia, G. C. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1. p. 345-379.

DEGIRMENCI, N.; YILMAZ, A.. “Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 284–288, 2009.

DE LARRARD, F., HU, C., SEDRAN, T., SZITKAR, J. C., JOLY, M., CAUX, F., DERKX, F., “A New Rheometer for Soft-to-Fluid Fresh Concrete”, *ACI Materials Journal*, v. 94, n. 3, pp. 81-90, 1997.

DE LARRARD, F., 1999, *Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach*, 1 ed. London: E&FN SPON, 421 p.

DHIR, R. K.; HEWLETT, P. C.; CHANZ, Y. N. “Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance”, *Magazine of Concrete Research*, v. 41, n. 148, pp. 137-143, 1989.

DORNER, H. W.; BEDDOE, R. E.” Prognosis of concrete corrosion due to acid attack”, 9th International Conference on Durability of Materials and Components, Brisbane, Australia, pp.17–21, 2002.

DWECK, J. PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M. “Study of a brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, n. 1, p. 121-127, 2008.

DWECK, J. MELCHERT, M. B. M; VIANA, M. M.; CARTLEDGE; F. K.; BUCHLER, P. M; “Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 113, n. 3, p. 1481-1490, 2013.

ESCADEILLAS, G.; HORNAIN, H.. “A durabilidade do concreto frente a ambientes quimicamente agressivos”. Em: Oliver, J. P. and Vichot, A. (ed), *Durabilidade do concreto: Bases científicas para formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*, 1 ed. São Paulo, SP, 2014, pp. 433-507.

ESTOKOVA, A.; HARBULÁKOVÁ, V. O.; LUPTÁKOVÁ, A.; ŠTEVULOVÁ, N.. “Study of the deterioration of concrete influenced by biogenic sulphate attack”, *Procedia Engineering*, v. 42, p. 1731 – 1738, 2012.

FAN, Y.F.; HU, Z.Q.; ZHANG, Y.Z.; LIU, J.L.. “Deterioration of compressive property of concrete under simulated acid rain environment”, *Construction and Building Materials*, v. 24, pp. 1975–1983, 2010.

FAN, Y. F.; LUAN, H. Y.. “Pore structure in concrete exposed to acid deposit”, *Construction and Building Materials*, v. 49, pp. 407–416, 2013.

FELDMAN, R. F., BEAUDOIN, J. J., “Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Pastes for Mercury Intrusion Measurements”, *Cement and Concrete Research*, v. 21, n. 2-3, pp. 297-308, 1991.

FIDJESTOL, P; LEWS, R.. “Microsilica as an addition”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, 1998, pp. 679-712.

FIGUEIREDO, E. P., “Efeito da carbonatação e de cloretos no concreto”. Em: *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. ed. Isaia, G. C. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 2. p. 829-855.

FRÍAS, M., COCIÑA, E. V., SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I., MORALES, E. V., “The Effect that Different Pozzolanic Activity Methods Has on the Kinetic Constants of the Pozzolanic Reaction in Sugar Cane Straw-Clay Ash/Lime Systems: Application of a Kinetic–diffusive Model”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 11, pp. 2137 – 2142, 2005.

FRÍAS, M., COCIÑA, E. V., MORALES, E. V., “Characterisation of Sugar Cane Straw Waste as Pozzolanic Material for Construction: Calcining Temperature and Kinetic Parameters”, *Waste Management*, v. 27, n. 4, pp. 533–538, 2007.

FRÍAS, M., COCIÑA, E. V., “Influence of calcining temperature on the activation of sugar-cane bagasse: kinetic parameters”, *Advances in Cement Research*, v. 19, n. 3, pp. 109–115, 2007.

FRÍAS, M., VILLAR, E., SAVASTANO, H., “Brazilian Sugar Cane Bagasse Ashes from the Cogeneration Industry as Active Pozzolans for Cement Manufacture”, *Cement and Concrete Composites*, v. 33, n. 4, pp. 490–496, 2011.

FRÍAS, M.; GONI, S. “Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements”, *Composites: Part B*, v. 48, pp. 122–128, 2013.

FREITAS, E. S., 2005, *Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil*. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos Dos Goytacazes, RJ, Brasil.

FAIRBAIRN, E. M. R, AMERICANO, B. B., CORDEIRO, G.C., PAULA, T. P., TOLEDO FILHO, R.D., SILVOSO, M. M., “Cement Replacement by Sugar Cane Bagasse Ash: CO₂ Emissions Reduction and Potential for Carbon Credits”, *Journal of Environmental Management*, v. 91, pp. 1864 – 1871, 2010.

GAMBALE, E. A.; ALVES, E. F. R.; VEIGA, F, N; *et al.*, *Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo - ensaios e propriedades*. São Paulo: Pini, 1997.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K, THANGAVEL, K., “Evaluation of Bagasse Ash as Supplementary Cementitious Material”, *Cement and Concrete Composites*, v. 29, n. 6, pp. 515-524, 2007a.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K, THANGAVEL, K., “Evaluation of Bagasse Ash as Corrosion Resisting Admixture for Carbon Steel in Concrete”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 54, n. 4, pp. 230-236, 2007b.

GENOVÉS, V.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M.V.; EIRAS, J.; PAYÁ, J.. “Preliminary study on short-term sulphate attack evaluation by non-linear impact resonance acoustic spectroscopy technique”, *Construction and Building Materials*, v. 78, pp. 295–302, 2015.

GERVENA, T. V.; BAELENA, D. V.; DUTRE, V.; VANDECASTEELE, C. “Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars”, *Cement and Concrete Research*, v. xx, n. xx, pp. xx-xx, 2003.

GOBBO, L. A., 2009, *Aplicação da difração de raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland*, Tese de D. Sc., Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo, SP, Brasil.

GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H. F. W.. “Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste”, *Cement and Concrete Research*, v. 22, pp. 1027-1038, 1992.

GOMES, S. D., 2007, *Incorporação de enxofre no silicato dicálcico do clínquer de cimento Portland: influência na estabilidade de polimorfos e na reatividade hidráulica*. Dissertação de M. Sc., Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo, SP, Brasil.

GIRARDI, F.; VAONA, W.; DI MAGGIO, R.. “Resistance of different types of concretes to cyclic sulfuric acid and sodium sulfate attack”, *Cement and Concrete Composites*, v. 32, pp. 595–602, 2010.

GRUYAERT, E.; HEEDE, P. V.; BELIE, N. “Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient – Effect of carbonation on the pore structure”, *Cement and Concrete Composites*, v. 35, pp. 39–48, 2013.

GRUYAERT, E.; HEEDE, P. V.; MAES, M.; BELIE, N. D.. “Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 173–185, 2012.

GUMMERSON, R. J.; HALL, C.; HOFF, W. D.. Water movement in porous building materials—II. Hydraulic suction and sorptivity of brick and other masonry materials. *Building and Environment*, v. 15, n. 2, pp. 101-108, 1980.

GUTBERLET, T.; HILBIG, H.; BEDDOE, R. E.. “Acid attack on hydrated cement – Effect of mineral acids on the degradation process”, *Cement and Concrete Research*, v. 74, pp. 35–43, 2015.

HALL, C., TSE, T. K. M., “Water Movement in Porous Building Materials – VII. The Sorptivity of Mortars”, *Building and Environment*, v. 21, n. 2, pp. 113-118, 1986.

HALL, C.; YAU, M. H. R.. Water movement in porous building materials—IX. The water absorption and sorptivity of Concrete. *Building and Environment*, v. 22, n. 1, pp. 77-82, 1987.

HAN, S. H.; PARK, W. S.; YANG, E. I. “Evaluation of concrete durability due to carbonation in harbor concrete structures”, *Construction and Building Materials*, v. 48, pp. 1045–1049, 2013.

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z., 1998, *Handbook of thermal analyses*. 1^a. ed. John Wiley & Sons, 1998. 471 p.

HEWAYDE, E.; NEHDI, M.; ALLOUCHE, E.; NAKHLA, G.. ” Effect of mixture design parameters and wetting-drying cycles on resistance of concrete to sulfuric acid attack”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 19, pp. 155-163, 2007a.

HEWAYDE, E.; NEHDI, M.; ALLOUCHE, E.; NAKHLA, G.. “Using concrete admixtures for sulphuric acid resistance”, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Construction Materials*, ed. 160, pp. 25-35, 2007b.

HILLS, C.D.; SWEENEY, R.E.H.; BUENFELD, N.R. “Microstructural study of carbonated cement-solidified synthetic heavy metal waste”, *Waste Management*, v. 19, pp. 325-331, 1999.

HO, D. W. S, LEWIS, R. K., “Carbonation of Concrete and Its Prediction”, *Cement and Concrete Research*, v. 17, n. 3, pp.489-504, 1987.

HOPPE FILHO, J., 2008, *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*. Dissertação de D. Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

HORSAKULTHAI, V., PHIUVANNA, S., KAENBUD W., “Investigation on the Corrosion Resistance of Bagasse–Rice Husk–Wood Ash Blended Cement Concrete by Impressed Voltage”, *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 1, pp. 54–60, 2011.

HOSSEINI, M. M., SHAO, Y., WHALEN, J. K., “Biocement Production from Silicon-rich Plant Residues: Perspectives and future potential in Canada”, *Biosystems Engineering*, v. 110, pp. 351-362, 2011.

HOUST, W. F; WITTMANN, F. H. “Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation”, *Cement and Concrete Research*, v. 32, pp. 1923–1930, 2002.

HYVERT, N.; SELLIER, A.; DUPRAT, F.; ROUGEAU, P.; FRANCISCO, P. “Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 1582–1589, 2010.

JIANGA, L.; LINB, B; CAI, Y. “A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, pp. 699±702, 2000.

JOHANNESSON, B; UTGENANNT, P. “Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar”, *Cement and Concrete Research*, v. 31, pp. 925–931, 2001.

JONES, M. R.; NEWLANDS, M. D.; ABBAS, A. M. O.; DHIR, R. K. “Comparison of 2 year carbonation depths of common cement concretes using the modified draft CEN test”, *Materials and Structures*, v. 34, pp 396-403, 2001.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.; LEELAWAT, T. “A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete”, *Construction and Building Materials*, v. 20, pp. 744–753, 2006.

KIHARA, Y., CENTURIONE, S. L., “O Cimento Portland”. Em: *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. ed. Isaia, G. C. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1. p. 295-322.

KLEMM, W. A.; BERGER, R. L. “Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide”, *Cement and Concrete Research*, v. 02, pp. 567-576, 1972.

KOBAYASHI, K.; UNO, Y. “Influence of alkali on carbonation of concrete, part I-preliminary tests with mortar specimens”, *Cement and Concrete Research*, v. 19, pp. 821-826, 1989.

KOBAYASHI, K.; UNO, Y. “Influence of alkali on carbonation of concrete, part 2-influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 20, pp. 619-622, 1990.

KOBAYASHI, K.; SUZUKI, K.; UNO, Y. “Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H”, *Cement and Concrete Research*, v. 24, pp. 55-61, 1994.

KOCABA, V., 2009, *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. Thèse. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.

KULAKOWSKI, M. P., 2002, *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

KULAKOWSKI, M. P.; PEREIRA, F. M.; DAL MOLIN, D. C. C. “Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 1189–1195, 2009.

KUNTHER, W.; LOTHENBACH, B.; SKIBSTED, J.. “Influence of the Ca/Si ratio of the C–S–H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure”, *Cement and Concrete Research*, v. 69, pp. 37–49, 2015.

KURTIS, K. E.; SHOMGLIN, K.; MONTEIRO, P. J. M.; HARVEY, J.; ROESLER, J.. “Accelerated test for measuring sulfate resistance of calcium sulfoaluminate, calcium aluminate, and portland cements”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 13, pp. 216-221, 2001.

LAWRENCE, P. “The production of low-energy cements”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, 1998, pp. 421-469.

LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E., 2003, “Mineral Admixtures in Mortars – Effect of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947.

LEE, H. J.; KIM, D. G.; LEE, J. H., CHO, M. S.. “A Study for Carbonation Degree on Concrete using a Phenolphthalein Indicator and Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 6, pp. 166-172, 2012.

LI, X.; BERTOS, M. F; HILLS, C. D.; CAREY, P. J.; SIMON, S. “Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes”, *Waste Management* , v.27, pp. 1200–1206, 2007.

LIMA, S. A., SALES, A., ALMEIDA, 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”, *Revista Ambiente Construído*, v. 11, n. 2. pp. 201-212, 2011.

LO, Y.; LEE, H. M. “Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy”, *Building and Environment* , v. 37, pp. 507–514, 2002.

LOTHENBACHA, B., SCRIVENER, K. L., HOOTON, R.D., “Supplementary Cementitious Materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1244–1256, 2011.

MAES, M.; BELIE, N. D.. “Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate”, *Cement and Concrete Composites*, v. 53, pp. 59–72, 2014.

MANSANEIRA, E. C., 2010, *Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em cimento Portland*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brasil.

MASSAZZA, F.. “Pozzolana and pozzolanic cements”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, 1998, pp. 471-631.

MATHER, B.. “A discussion of the paper "theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements: schools of thought," by M. D. Cohen”, *Cement and Concrete Research*, v. 14, pp. 603-609, 1984.

MARTIRENA HERNANDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BULDELMANN, H. “Use of Wastes of the Sugar Industry as Pozzolana in Lime-pozzolana Binders: Study of the Reaction”, *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 11, pp. 1525-1536, 1998.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F., BETANCOURT RODRÍGUEZ S., MIDDENDORF, B. *et al.* “Pozzolanic Properties of Residues of Sugar Industries (first part)”, *Journal: Materiales de Construcción*, v. 50, n. 260, pp. 71-78, 2000.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F., BETANCOURT RODRÍGUEZ S., MIDDENDORF, B. *et al.* “Pozzolanic Properties of Residues of Sugar Industries (second part)”, *Journal: Materiales de Construcción*, v. 51, n. 261, pp. 67-72, 2001.

MARTIRENA F., MIDDEENDORF, B., DAY, R. L., GEHRKE, M., BULDELMANN, H., *et al.* “Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 06, pp. 1056-1061, 2006.

MARTYS, N. S.; FERRARIS, C. F.. Capillary transport in mortars and concrete, V27, n5, pp 747-760, 1997.

MAKHLOUFIA, Z.; BEDERINA, M.; BOUHICHA, M.; KADRI, E. H.. “Effect of mineral admixtures on resistance to sulfuric acid solution of mortars with quaternary binders”, *Physics Procedia*, v. 55, pp. 329 – 335, 2014.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 580 p.

MEIER, S.A.; PETER, M.A.; MUNTEAN, A.; BOHM, M. “Dynamics of the internal reaction layer arising during carbonation of concrete”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 1125 – 1137, 2007.

MEYER, A. H., LEADBETTER, W. B., “Sulfuric Acid attack on Concrete Sewer Pipe”, Proceedings ASCE, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 96, n. 5, pp. 1167 – 1182, 1970.

MINDESS, S., YOUNG, J. F., DARWIN, D., 2003, *Concrete*. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall, 644 p.

MIYAMOTO, S.; MINAGAWA, H.; HISADA, M.. “Deterioration rate of hardened cement caused by high concentrated mixed acid attack”, *Construction and Building Materials*, v. 67, pp. 47–54, 2014.

MONTENY, J.; DE BELIE, N.; VINCKE, E.; VERSTRAETE, W.; TAERWE, L.. “Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 31, pp. 1359–1365, 2001.

MORALES, E. V., COCIÑA, E. V., FRÍAS, M., SANTOS, S.F., SAVASTANO Jr, H., “Effects of Calcining Conditions on the Microstructure of Sugar Cane Waste Ashes (SCWA): Influence in the Pozzolanic Activation”, *Cement and Concrete Composites*, v. 31, n. 1, pp. 22–28, 2009.

MORETTI, J. P.; SALES, A.; ALMEIDA, 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, pp. 317–323, 2016.

MORSY, M. S., EL-ENEIN, S. A. A, HANNA, G. B., “Microstructure and Hydration Characteristics of Artificial Pozzolana-Cement Pastes Containing Burnt Kaolinite Clay”, *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 09, pp. 1307-1312, 1997.

MULLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. “Effect of carbonation, chloride and external sulphates on the leaching behavior of major and trace elements from concrete”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, pp. 618–626, 2012.

MUNTEAN, A.; BOHM, M.; KROPP, J. “Moving carbonation fronts in concrete: A moving-sharp-interface approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 538–547, 2011.

MUYNCK, W. D.; BELIE, N. D.; VERSTRAETE, W.. “Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete”, *Cement and Concrete Composites*, v. 31, pp. 163–170, 2009.

NEHDI, M. L.; SULEIMAN, A. R.; SOLIMAN, A. M.. “Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack”, *Cement and Concrete Research*, v. 64, pp. 42–53, 2014.

NEVILLE, A. M., 1997, *Propriedades do concreto*. Tradução: Eng. Salvador Eugênio Giammusso. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.

NEVILLE, A.. “The confused world of sulfate attack on concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 1275–1296, 2004.

NGALA, V.T.; PAGE, C.L. “Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 7, pp. 995-1007, 1997.

OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S. H. P.; AGUADO, A.. “New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 43, pp. 95–104, 2013.

OSINUBI, K. J., BAFYAU, V., EBEREMU, A. O., 2007, “Bagasse Ash Stabilization of Lateritic Soil”, In: E. K. Yanful (ed), *Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World*. Canada: Springer Science, 2009, pp. 271-280.

OUYANG, C.. ” A Damage Model for Sulfate Attack of Cement Mortars”, *Cement, Concrete, and Aggregates*, v. 11, n. 2, pp. 92-99, 1989.

OUYANG, C.; NANNI, A.; CHANG, W. F..” Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack”, *Cement and Concrete Research*, v. 18, pp. 699-709, 1988.

PAPADAKIS, V. G. “Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, pp. 291–299, 2000.

PAULA, M. O., TINÔCO, I. F. F., RODRIGUES, C. S., SILVA, E. 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. pp. 353-357, 2009.

PAULETTI, C., 2004, *Análise comparativa de procedimentos para ensaios de carbonatação acelerada*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

PAULETTI, C; POSSAN, E; DAL MOLIN, D. C. C. “Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil”, *Ambiente Construído*, v. 7, n. 4, pp. 7-20, 2007.

PAULUK, S., 2008, *Estudo da cristalinidade de pigmentos de zircônia a partir dos sistemas $ZrSiO_4-Co_3O_4$ e $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ utilizando o método de Rietveld*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

PAYA, J., MONZO, J., BORRACHERO, M. V. *et al.*, “Sugar-Cane Bagasse Ash (SCBA): Studies on Its Properties for Reusing in Concrete Production”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 77, n. 3, pp. 321-325, 2002.

PETER, M.A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BOHM, M. “Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 12, pp. 1385–1393, 2008.

PIZZOL, V.D.; MENDES, L.M.; SAVASTANO JR., H.; FRÍAS, M; DAVILA, F.J.; CINCOTTO, M.A.; JOHN, V.M.; TONOLI, G. H. D. “Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber–cement composites”, *Construction and Building Materials*, v. 68, pp. 750–756, 2014.

PU, Q.; JIANG, L.; XU, J.; CHU, H.; XU, Y.; ZHANG, Y. “Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete”, *Construction and Building Materials*, v. 28, pp. 519-524, 2012.

RAJAMMA, R., BALL, R. J., TARELHO, L. A. C., *et al.*, “Characterisation and use of Biomass Fly Ash in Cement-Based Materials”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, pp.1049–1060, 2009.

RAMACHANDRAN, V.S., “Thermal Analysis”, In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology – Principles, Techniques, and Application*, 1 ed., Capitulo 4, Noyes Publications, NewJersey, pp.127-169, 2001.

RAMOS, T.; MATOS, A. M.; COUTINHO, J. S.. “Mortar with wood waste ash: Mechanical strength carbonation resistance and ASR expansion”, *Construction and Building Materials*, v. 49, pp. 343–351, 2013.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÈRE, A. M.; BRON, R.. “Appréciation de l’activité pouzzolanique de constituents secondaires”. In: 7^e *Congrès International de la Chimie des Ciments*, Paris, France, v. 3, pp. 36-41, 1980.

REGOURD, M. M.. “Cements made from blastfurnace slag”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, 1998, pp. 636-678.

RERKPIBOON, A.; TANGCHIRAPAT, W.; JATURAPITAKKUL, C.. “Strength, chloride resistance, and expansion of concretes containing ground bagasse ash”, *Construction and Building Materials*, v. 101, pp. 983–989, 2015.

RILEM CPC-18. Draft Recommendation: “Measurement of hardened concrete carbonation depth”, CPC-18. *Materials and Structures*, v. 17, n. 102, pp 435-440, 1988.

RILEM TC 116-PCD. “Permeability of Concrete as a Criterion of its Durability: concrete durability: an approach towards performance testing”, *Materials and Structures*, v. 32, n. 217, pp 163-173, 1999.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J.; HE, Z. “Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 186–193, 2012.

ROZIÈRE, E.; LOUKILI, A.; EL HACHEM, R.; GRONDIN, F.. “Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 1188–1198, 2009.

SANTHANAN, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J.. “Sulfate attack research – whither now?”, *Cement and Concrete Research*, v. 31, pp. 845–851, 2001.

SANTOS, C. O. P., 2009, *Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlitt-Madsen*, Tese de D. Sc., Instituto de Química UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São Paulo, SP, Brasil.

SCHMIDT, T.; LOTHENBACH, B.; ROMER, M.; NEUENSCHWANDER, J.; SCRIVENER, K.. “Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 1111–1121, 2009.

SCRIVINER, K. L., CAPMAS, A. , 1997. “Pozzolana and Pozzolanic Cements”, In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed., New York: J. Wiley, 2004, pp. 471-631.

SCRIVENER, K. L., KIRKPATRICK, R. J., "Innovation in use and Research on Cementitious Material”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, pp. 128–136, 2008.

SILVA, A. S. M., 2004c, *Dosagem de Concreto pelos Métodos de Empacotamento Compressível e Aïtcin-Faury Modificado*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, M. G., “Cimentos Portland com adições minerais”. Em: *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. ed. Isaia, G. C. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2007a. v. 1. p. 761-793.

SILVA, E. F., 2007d, *Variações Dimensionais em Concretos de Alto Desempenho Contendo Aditivo Redutor de Retração*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, M. A., 2015b, *Desenvolvimento e caracterização experimental de concretos auto-adensáveis contendo seixo de rio e fibras de aço*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER., 2002, *Sulfate attack on concrete*. In: Bentur, A. and Mindess, S. (ed), *Modern Concrete Technology*, n10, 1 ed. London: Spon Press, 217 p.

SINGH, N.B., SINGH, V.D., RAI, S., “Hydration of Bagasse Ash-Blended Portland Cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 09. pp. 1485-1488, 2000.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, Números, Produção Nacional de Cimento por Regiões e Estados, 2011. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: ago. 2012.

SISOMPHON, K; FRANKE, L. “Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp. 1647–1653, 2007.

SOMNA, R.; JATURAPITAKKUL, C.; AMDE, A. M.. “Effect of ground fly ash and ground bagasse ash on the durability of recycled aggregate concrete”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, pp. 848–854, 2012.

SOUZA, L. M. S., 2011, *Estudo de Hidratação e Nanoindentação de Pastas de Cinza da Casca de Arroz e Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar com Hidróxido de Cálcio*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

STEFFENS, A.; DINKLER, D.; AHRENS, H. “Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures”, *Cement and Concrete Research*, v. 32, pp. 935–941, 2002.

STEPKOWSKA, E. T.; BLANES, J. M. M.; REAL, C.; RODRÍGUEZ, J. L. P.. “Hydration products in two aged cement pastes”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 82, pp. 731–739, 2005.

STEPKOWSKA, E. T.; RODRÍGUEZ, J. L. P.; SAYAGUÉS, M. J.; BLANES, J. M. M. “Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, pp. 247-269, 2003.

TATTERSALL, G.H.; BANFILL L, P.F.G., The rheology of fresh concrete, 1st ed. London: Pitman Advanced Publishing Program, 1983, 356 p.

TAYLOR, H. F. W., 1997, *Cement Chemistry*. 2^a ed. London: Thomas Telford, 459 p.

THOMAS, M. D. A.; MATTHEWS, J. D.. “Performance of pfa concrete in a marine environment – 10-year results”, *Cement and Concrete Composites*, v. 26, pp. 5–20, 2004.

TIAN, B.; COHEN, M. D.. “Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, pp. 117–12, 2000.

U.S. Geological Survey, 2016, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 202 p. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf> Acesso em: abr, 2016.

VELASCO, R. V., 2008, *Concretos Auto-Adensáveis Reforçados com Elevadas Frações Volumétricas de Fibras de Aço: Propriedades Reológicas, Físicas, Mecânicas e Térmicas*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

XIE, S.; QI, L.; ZHOU, D.. “Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory”, *Atmospheric Environment*, v. 38, pp. 4457–4466, 2004.

ZIVICA, V.. “Acidic attack of cement based materials – a review Part 3: research and test methods”, *Construction and Building Materials*, v. 18, pp. 683–688, 2004.

ZIVICA, V.; BAJZA, A.. “Acidic attack of cement-based materials—a review Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures”, *Construction and Building Materials*, v. 16, pp. 215–222, 2002.

YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y.; COIMBRA, A. M.; MONTANHEIRO, T. J..” Environmental Impact Reduction on the Production of Blended Portland Cement in Brazil”, *Environmental Geosciences*, v. 4, n. 4, pp. 192–206, 1997.

YOUNG, J. F, MINDESS, S, GRAY, R. J, BENTUR, A., *The Science and Technology of Engineering Materials*, 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 384 p.

YOUNSI, A.; TURCRY, P.; AÏT-MOKHTAR, A.; STAQUET, S. “Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying”, *Cement and Concrete Research*, v. 43, pp. 25–33, 2013.

YUAN, H.; DANGLA, P.; CHATELLIER, P.; CHAUSSADENT, T.. “Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack”, *Cement and Concrete Research*, v. 53, pp. 267–277, 2013.

YUAN, H.; DANGLA, P.; CHATELLIER, P.; CHAUSSADENT, T.. “Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack”, *Cement and Concrete Research*, v. 70, pp. 29–38, 2015.

World Business Council for Sustainable Development – WBCSD, Cement Industry Energy and CO₂ Performance “Getting the Numbers Right”, 42 p., 2011. Disponível em: <http://www.wbcdcement.org/pdf/CSI%20GNR%20Report%20final_updated%20Nov11_LR.pdf> Acesso em: abr, 2016.

WINDT, L. D.; BERTRON, A.; CAYOL, S. L.; ESCADEILLAS, G.. “Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling”, *Cement and Concrete Research*, v. 69, pp. 25–36, 2015.

ANEXO:

COMPARAÇÕES ENTRE CONCRETOS DE MESMA CLASSE DE RESISTÊNCIA E CINZAS DE DIFERENTES ORIGENS

Considerações Iniciais

O objetivo dessa fase do estudo foi investigar a influência da substituição parcial do cimento Portland por duas cinzas de baixo teor de carbono, grande quantidade de quartzo e provenientes de duas regiões diferentes do Brasil. Assim, as cinzas foram utilizadas em duas classes de concretos ($f_{c28} = 25$ MPa e $f_{c28} = 60$ MPa) e com de 8 anos de diferença entre as coletas das CBCA's em duas usinas distintas. As cinzas foram produzidas e caracterizadas utilizando os mesmos equipamentos. Além disso, os concretos também foram dosados pelo mesmo método (Modelo de Empacotamento Compressível) e os mesmos equipamentos foram utilizados para moldagem e ensaios mecânicos.

Para efeito de comparação entre os concretos produzidos com as cinzas de diferentes origens, denominamos CBCA1 a cinza coletada e caracterizada há 9 anos atrás e de CBCA2 a cinza coletada e caracterizada inicialmente neste trabalho.

As cinzas foram obtidas em agroindústrias produtoras de açúcar e álcool nos estados do Rio de Janeiro (CBCA1) na região Sudeste do Brasil e, a outra, do Estado da Bahia (CBCA2), região Nordeste. Essas usinas produtoras de cinzas apresentam uma distância de cerca de 2000 km entre si. As CBCA's foram moídas em moinho vibratório até apresentarem tamanho médio de partículas abaixo de 10 μm , o que foi obtido com um tempo de moagem de 120 min para ambas as cinzas.

A primeira cinza, denominada CBCA1, foi detalhadamente estudada com base em ensaios de CORDEIRO *et al.* (2004), CORDEIRO *et al.* (2008a e b) e CORDEIRO *et al.* (2009b e c). Esta cinza foi utilizada para a dosagem dos concretos no trabalho realizado por CORDEIRO (2006) e CORDEIRO *et al.* (2008b).

Para a produção dos concretos foi utilizado o mesmo tipo de cimento Portland classe G, utilizado por CORDEIRO *et al.* (2008b). O cimento utilizado pelos autores foi denominado Cimento1 (há 8 anos atrás) e, para as dosagens atuais o cimento foi denominado Cimento2.

Na produção de ambos os concretos foram utilizados agregados graúdos britados classificados como brita n. 01, de acordo com a NBR 7211 (2009). Nos concretos produzidos há 8 anos atrás, foram utilizados agregados de brita sienítica (Brita1). Para a produção dos concretos atuais, foram utilizados agregados de brita granítica (Brita2).

Os agregados miúdos utilizados foram de areia quartzosa, provenientes do rio Guandu. Esses agregados foram denominados Areia1 e Areia2, para concretos produzidos há 8 anos atrás e para produção dos novos concretos, respectivamente.

Os concretos convencionais (CC) e de alto desempenho (CAD) foram dosados para resistências aos 28 dias de 25 e 60 MPa, respectivamente, e abatimento constante de 150 ± 20 mm. As cinzas foram incorporadas nos teores de 10 e 15% de substituição do cimento em massa. Os concretos foram denominados CC-CBCAx-y e CAD-CBCAx-y, onde $x = \{1, 2\}$ representa a proveniência da cinza e $y = \{0, 10, 15\}$ representa os teores de substituição em porcentagem. As proporções das misturas estão relacionadas na Tabela A.1. Os concretos foram produzidos e moldados em ambiente com temperatura controlada (22 ± 2 °C) e após 24h de cura, os corpos de prova cilíndricos de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura foram desmoldados e curados em câmara úmida em condições controladas (umidade de 100 % e temperatura de 21 ± 1 °C), de acordo com a NBR 5738 (2015).

Tabela A.1: Dosagem e características das misturas.

Classe	Mistura	Cim.	CBCA	Agreg.	Agreg.	Água	SP [†]	a/ag	Slump (mm)	Φ*	g**
		kg/m ³	kg/m ³	miúdo kg/m ³	graúdo kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³				
C25	CC-CBCA1-0%	365,9	-	724,7	1001,0	220,3	-	0,60	140	0,835	0,776
	CC- CBCA1-10%	329,3	36,6	724,7	1001,0	220,3	-	0,60	160	0,838	0,776
	CC- CBCA1-15%	311,0	54,9	724,7	1001,0	220,3	-	0,60	160	0,839	0,776
	CC- CBCA2-0%	278,6	-	850,8	1062,9	196,2	0,92	0,70	165	0,828	0,773
	CC- CBCA2-10%	250,7	27,9	849,1	1060,8	196,5	0,78	0,70	143	0,829	0,773
	CC- CBCA2-15%	236,8	41,8	848,2	1059,6	196,5	0,73	0,70	143	0,829	0,773
C60	CAD- CBCA1-0%	478	-	860	905,3	164,4	1,43	0,34	130	0,847	0,769
	CAD- CBCA1-10%	430,2	47,8	860	905,3	164,4	1,43	0,34	150	0,848	0,769
	CAD- CBCA1-15%	406,3	71,7	860	905,3	164,4	1,43	0,34	170	0,849	0,769
	CAD- CBCA2-0%	465,3	-	815,4	1018,7	163,3	1,53	0,35	165	0,847	0,773
	CAD- CBCA2-10%	418,8	46,5	812,2	1014,7	163,8	1,29	0,35	140	0,846	0,773
	CAD- CBCA2-15%	395,5	69,8	810,4	1012,5	163,9	1,22	0,35	130	0,846	0,773

†: teor de sólidos do plastificante; Φ*: compacidade do esqueleto não confinado; g**: compacidade dos granulares ($d > 100 \mu\text{m}$); C_w : Compacidade molhada

Materials Constituintes

As CBCA1 e CBCA2 moídas apresentaram valores de D_{50} de 2,7 μm e 6,6 μm , respectivamente. Essa diferença de tamanho obtida foi devida, em parte, à distribuição de tamanhos diferentes da cinza residual de origem que alimentou o sistema de moagem. As distribuições granulométricas da CBCA1 e CBCA2, após moagem, podem ser observadas através da Figura A.1.

A Tabela A.2 apresenta as composições químicas das CBCA1 e CBCA2, bem como outras características das cinzas. As massas específicas e superfícies específicas Blaine obtidas foram de 2530 kg/m^3 e 893 m^2/kg para CBCA1 e, 2590 kg/m^3 e 638 m^2/kg para a CBCA2. Os difratogramas de raios X das cinzas (Figura A.2) mostraram a presença de quartzo e microclínio provenientes do solo aderido à planta e, também, cristobalita que indica que a cinza foi submetida a temperaturas acima de 600 $^{\circ}\text{C}$.

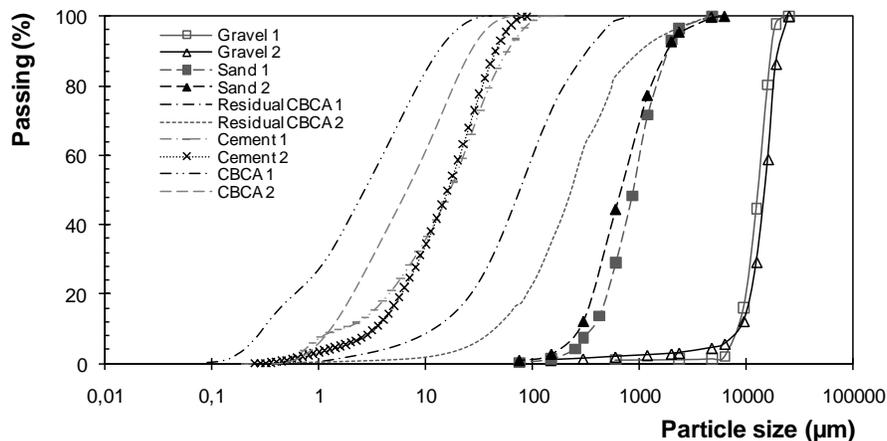


Figura A.1 - Distribuição granulométrica dos materiais.

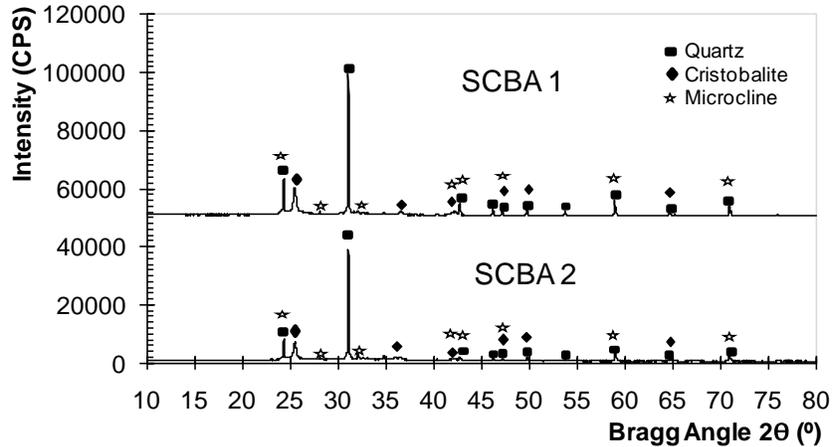


Figura A.2 - Espectros das CBCA's obtidos por difratometria de raios X.

Tabela A.2: Características químicas e físicas da CBCA1 e CBCA2.

Análise Química*			Quantificação por Rietveld	CBCA1	CBCA2
Compostos	CBCA1 (%)	CBCA2 (%)			
SiO ₂	78,34	78,0	Sílica cristalina	71,7	50,6
Al ₂ O ₃	8,55	2,8	Sílica amorfa	6,6	27,4
Fe ₂ O ₃	3,11	1,2	Amorfo restante	15,2	14,2
CaO	2,15	3,1	Atividade Pozolânica		
K ₂ O	3,46	5,5	IAP com cimento (%)	100	90
MgO	1,65	2,4	Chapelle modificado (mg/g)	279	388
MnO	0,13	0,11	Características Físicas		
SO ₃	-	0,98	Massa específica (kg/m ³)	2530	2594
Na ₂ O	0,12	0,65	Sup. específica Blaine (m ² /kg)	893	638
P ₂ O ₅	1,07	2,1	Compacidade sem SP	0,53	0,55
TiO ₂	0,5	0,12	Compacidade com SP	-	0,56
BaO	<0,16	-	D ₈₀ (µm)	9,0	17,2
Cl	-	0,11	D ₅₀ (µm)	2,7	6,6
P.F.	0,4	2,7			

Os ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento mostraram que ambas as cinzas apresentaram resultados de índice superiores ao mínimo estabelecido de 75%. A CBCA1 apresentou IAP maior que a CBCA2. Entretanto, esse ensaio está relacionado não

só com o efeito pozolânico, mas com o efeito físico de preenchimento. A avaliação da fixação de hidróxido pelo método de Chapelle mostrou que apenas a CBCA2 apresentou valor superior ao mínimo estipulado de 330 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de material cimentício, para ser considerado material pozolânico (ver Tabela A.2).

Os resultados de difratometria quantitativa pelo método de Rietveld mostraram que a CBCA2 apresenta maior teor de material amorfo total, além da presença de maior teor de sílica amorfa, como visto na Tabela A.2. O resultado corroborou com o obtido pelo método Chapelle para as cinzas e mostrou que 27% de sílica amorfa foi suficiente para enquadrar a CBCA2 como pozolânica. Além disso, os resultados mostraram que o IAP com cimento sofreu grande influência do efeito de preenchimento.

As características químicas e físicas dos cimentos também estão apresentadas na Tabela A.3. Os cimentos 1 e 2 apresentaram composições bem semelhantes, assim como as massas específicas, superfície específica e as compacidades. O mesmo foi observado na distribuição granulométrica dos cimentos, como ilustrado na Figura A.1.

Os agregados graúdos, Brita1 e Brita2, apresentaram dimensões máximas e módulos de finura bem semelhantes. As compacidades foram iguais, quando realizadas nas mesmas classes (faixas granulométricas). Devido à diferença na origem petrográfica, a massa específica e resistência da Brita1 e Brita2 apresentam valores um pouco diferenciados, como apresentado na Tabela A.4.

A Areia1 e Areia2 apresentaram curvas granulométricas semelhantes (ver Figura A.1), assim como as características granulométricas e físicas semelhantes, a compacidade média de cada areia também foi semelhante (ver Tabela A.4).

Tabela A.3: Características químicas e físicas dos cimentos Portland.

Análise química*			Compostos (Bogue)*		
Compostos	Cimento1 (%)	Cimento2 (%)	Fase	Cimento1 (%)	Cimento2 (%)
SiO ₂	20,9	21,1	C ₂ S	11,4	18,0
Al ₂ O ₃	4,2	4,0	C ₃ S	64,1	56,7
Fe ₂ O ₃	5,3	5,0	C ₃ A	2,3	2,3
CaO	63,5	63,4	C ₄ AF	16,0	15,1
MgO	-	2,0	Características físicas		
SO ₃	2,4	2,4	Massa específica (kg/m³)	3170	3196
K ₂ O	0,4	0,4	Sup. específica Blaine (m²/kg)	308	308
Na ₂ O	0,2	0,3	D₈₀ (µm)	39,8	33,7
P.F.	1,1	0,9	D₅₀ (µm)	16,8	16,0
R.I.	0,2	0,4	Compacidade sem SP	0,56	0,55
Cal livre	1,2	0,6	Compacidade com SP	0,62	0,61
Alcalis	0,4	0,6	Resíduos #325 (%)	8,4	4,4

Tabela A.4: Características dos agregados utilizados

Características granulométricas	Brita1	Brita2	Areia1			Areia2	
Dimensão máxima (mm)	19,0	19,0	2,4				2,4
Módulo de finura	6,8	6,9	2,1				2,7
Características físicas							
Classe (mm)	< 25	< 25	< 0,85	0,85 – 2,0	2,0 – 4,8	<0,6	0,6 – 6,3
Compacidade	0,58	0,59	0,63	0,60	0,60	0,60	0,62
Massa específica (kg/m³)	2609	2721	2657			2662	
Absorção de água (%)	0,01	0,45	0,01			0,67	
Propriedades mecânicas							
Resistência à compressão (MPa)	150,2	124,3	-	-	-	-	-
Módulo de elasticidade (GPa)	63,9	61,9	-	-	-	-	-

Concretos Produzidos com CBCA

Na dosagem dos concretos, mesmo utilizando materiais com pequenas variações granulares, físicas de origem petrográfica (como no caso das britas) como mostraram os resultados de caracterização, foi possível obter dosagem com compacidades muito semelhantes para as classes de concreto de resistência convencional (CC) e alto desempenho (CAD), como apresentado na Tabela A.1, mesmo após 8 anos de diferença entre as dosagens.

A utilização de ambas as cinzas ultrafinas (CBCA1 e CBCA2) não chegaram a modificar a compacidade do esqueleto sólido da mistura, seja com tamanhos de 2,7 µm ou 6,6 µm, ou mesmo os teores de 10 ou 15% de substituição do cimento.

Concretos Convencionais:

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão dos concretos convencionais para a CBCA1 (ver Tabela A.5 e Figura A.2) mostraram valores médios significativamente inferiores ao concreto de referência em todas as idades. Para os concretos com CBCA2, os valores de resistência não apresentaram diferenças para o concreto de referência e com o teor de 10 %, nas idades de 90 e 180 dias, o que pode ser devido a uma reação pozolânica mais lenta após 28 dias.

Tabela A.5: Valores da evolução de resistência no tempo.

Mistura		Resistência à compressão(MPa) – Desvio padrão (MPa)							
		7dias		28 dias		90 dias		180 dias	
C25	CC-CBCA1-0%	17,29	(±0,77)	23,99	(±1,38)	30,90	(±1,35)	33,02	(±1,20)
	CC-CBCA1-10%	15,86	(±0,94)	21,25	(±0,38)	27,84	(±0,48)	29,43	(±0,14)
	CC-CBCA1-15%	15,62	(±0,59)	21,66	(±0,57)	27,97	(±0,97)	29,68	(±0,55)
	CC-CBCA2-0%	19,47	(±1,17)	25,59	(±0,96)	28,69	(±0,63)	30,98	(±1,13)
	CC-CBCA2-10%	17,33	(±0,37)	21,96	(±0,67)	28,25	(±0,28)	30,45	(±1,69)
	CC-CBCA2-15%	15,61	(±0,43)	22,52	(±0,34)	26,50	(±0,45)	29,31	(±0,36)
C60	CAD-CBCA1-0%	53,84	(±1,39)	60,86	(±1,22)	68,65	(±1,37)	71,17	(±0,28)
	CAD-CBCA1-10%	54,97	(±1,15)	61,56	(±1,26)	70,33	(±1,18)	74,27	(±0,97)
	CAD-CBCA1-15%	50,66	(±1,34)	59,01	(±3,71)	68,44	(±3,05)	72,09	(±2,36)
	CAD-CBCA2-0%	53,32	(±0,93)	61,38	(±2,38)	69,37	(±1,47)	72,18	(±4,40)
	CAD-CBCA2-10%	48,87	(±1,12)	58,19	(±0,27)	66,06	(±1,91)	71,42	(±0,67)
	CAD-CBCA2-15%	46,74	(±0,45)	54,49	(±1,21)	61,84	(±1,69)	67,64	(±1,37)

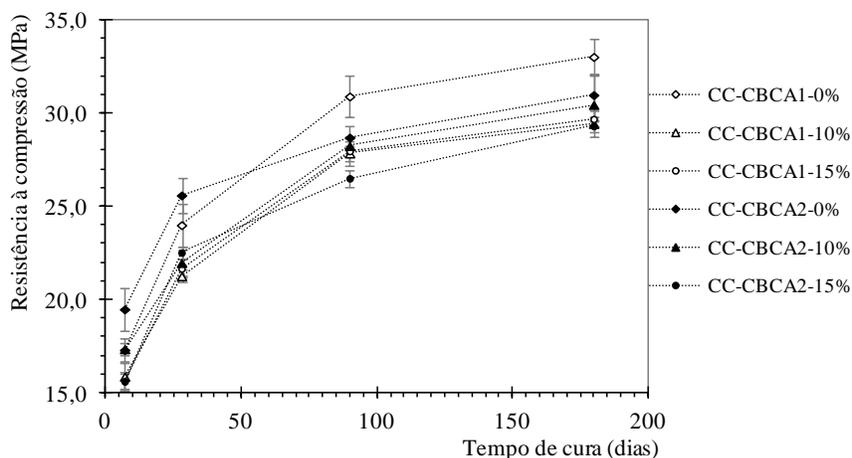


Figura A.2 - Resistência à compressão dos concretos convencionais.

A comparação entre os concretos de mesmo teor foi realizada através de ANOVA ($p < 0,10$). Os concretos CC-CBCA1-0% e CC-CBCA2-0% apresentaram médias semelhantes aos 28 dias de idade e, após isso, o ganho de resistência foi mais pronunciado para o concreto CC-CBCA1-0%. A utilização do teor de 10% de cinza proporcionou aos concretos (CC-CBCA1-10% e CC-CBCA2-10%) resistências estatisticamente semelhantes entre si, aos 28, 90 e 180 dias de idade. Apesar dos resultados semelhantes entre os concretos com teor de 10% de cinza, a CBCA1 parece proporcionar maior efeito físico que pozolânico, diferentemente da CBCA2 como mostraram os resultados de IAP, Chapelle e DRX quantitativo. Essa semelhança entre os concretos pode ter ocorrido devido ao efeito de nucleação por parte da CBCA1, pelo fato dessa cinza ter apresentado tamanho médio de 2,4 vezes menor que o tamanho médio da CBCA2. Além disso, como a reação pozolânica é topoquímica, o tamanho da CBCA1 pode ter proporcionado uma reação pozolânica que, somada aos efeitos físicos, proporcionou a equivalência de resistência à compressão.

CORDEIRO (2006) utilizou a mesma cinza denominada neste trabalho de CBCA1 e mostrou que o índice de atividade pozolânica (IAP) e o valor para Chapelle aumentaram com a redução do tamanho da CBCA. O estudo realizado pelo autor quando aliado ao resultado de DRX quantitativo, realizado no presente trabalho, mostrou que CBCA's de baixo teor de sílica amorfa podem ter sua reatividade potencializada pelo processo de moagem.

No trabalho realizado por CORDEIRO (2006) foi observada a melhoria do desempenho na resistência à compressão em argamassas produzidas com a CBCA1, nos tamanhos médios de 5,6 μm e 2,7 μm . Aqui se destacam esses tamanhos de partículas, pois foram semelhantes aos utilizados no presente trabalho. Nesse estudo observou-se ganhos de resistência nas idades iniciais devido aos efeitos físicos proporcionados pela CBCA1 e sua reatividade após 28 dias de idade.

O estudo do autor ajuda a explicar melhor o que aconteceu nos concretos e corrobora com as diferenças obtidas nos ensaio de resistência dos concretos deste trabalho.

Além disso, as parcelas de resistência ganhas no tempo entre uma idade e outra (Figura A.3) mostram que as misturas produzidas com a CBCA1 proporcionaram acréscimos de resistência similares com o obtido pela sua referência. Na idade de 180 dias para as misturas CC-CBCA1-0%, CC-CBCA1-10% e CC-CBCA1-15% os ganhos totais de resistência foram de 15,7 MPa, 13,6 MPa e 14,07 MPa, respectivamente. Por outro lado, as misturas com a CBCA2 apresentaram geralmente acréscimos de resistência superiores aos obtidos pela sua referência. Para esses concretos, os ganhos finais de resistência foram de 11,5 MPa, 13,1 MPa e 13,7 MPa para os concretos CC-CBCA2-0%, CC-CBCA2-10% e CC-CBCA2-15%, consecutivamente.

Ressalta-se que o ganho de resistência observado nas misturas com a CBCA1 pode estar atrelado com cinética de reação maior que foi proporcionada pelo cimento¹, após os 28 dias de idade. Tal fato pode ter contribuído para o aumento das parcelas de resistência com o uso da CBCA1 após os 28 dias de idade.

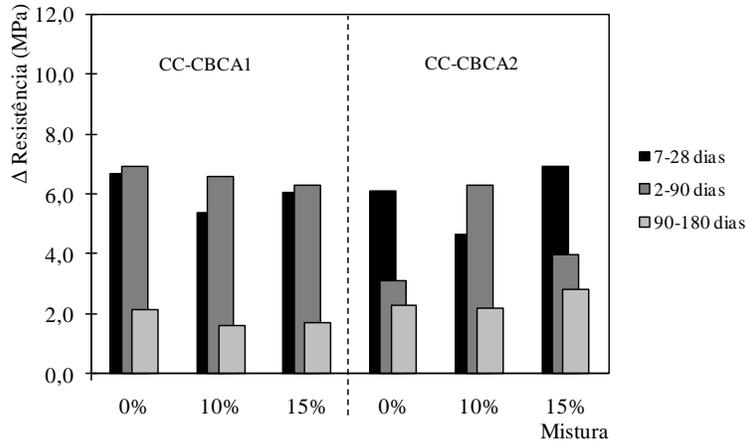


Figura A.3 – Parcela de aumento de resistência das misturas de CC durante a idade de cura.

Todavia, deve-se levar em consideração que na dosagem do concreto de referência da CBCA1 foi utilizado 87 kg/m³ de cimento a mais que na do concreto de referência da CBCA2. Talvez se a quantidade de cimento fosse mantida e o tamanho da CBCA2 tivesse sido semelhante ao tamanho da CBCA1, um melhor desempenho poderia ter sido observado nos concretos com a CBCA2, visto os resultados de Chapelle e de Rietveld que essa cinza apresentou. Contudo, cabe ressaltar que os concretos produzidos neste trabalho foram dosados visando mesma classe de resistência e, as cinzas foram micronizadas utilizando o mesmo tempo de moagem utilizado no estudo de 8 anos atrás.

Na Tabela A.6 estão apresentados os resultados de módulo de elasticidade dos concretos dosados para a CBCA1 e CBCA2. Os concretos dosados para a CBCA1 (CC-CBCA1-0%, CC-CBCA1-10% e CC-CBCA1-15%) não apresentaram diferenças significativas entre si, com médio de 25,2 GPa. Esse mesmo resultado de análise ocorreu na comparação entre os concretos CC-CBCA2-0%, CC-CBCA2-10% e CC-CBCA2-15%, com valor médio de módulo em torno de 22,5 GPa. Também foram feitas análises estatísticas comparando os dois estudos, ou seja, confrontando CC-CBCA1-0% vs CC-CBCA2-0%, CC-CBCA1-10% vs CC-CBCA2-10% e CC-CBCA1-15% vs CC-CBCA2-15%. Dessas comparações, apenas os concretos CC-CBCA1-15% e CC-CBCA2-15% apresentaram módulos diferentes entre si.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral dos concretos convencionais, dispostos na Tabela A.6, mostraram que os concretos com o teor de 10% e

15% de CBCA1 não apresentaram diferenças expressivas em relação ao concreto sem a cinza ultrafina, obtendo o valor médio de tração por compressão diametral de 3,1 MPa. Por outro lado, os concretos contendo CBCA2 apresentaram valores de resistência inferiores ao seu concreto de referência (CC-CBCA2-0%), com valor médio de 2,3 MPa. No tocante à comparação entre os concretos de mesmo teor, não houve similaridade pela ANOVA entre os concretos com CBCA1 e CBCA2.

Tabela A.6: Características dos concretos

Característica	Concreto Convencional (CC)						Concreto Convencional (CAD)					
	CBCA1			CBCA2			CBCA1			CBCA2		
	0%	10%	15%	0%	10%	15%	0%	10%	15%	0%	10%	15%
Módulo de elasticidade (GPa)	25,8	25,2	25,7	23,1	21,8	21,2	34,2	32,7	32,7	30,7	31,9	31,4
Resistência à tração (MPa)	3,3	3,0	3,0	2,6	2,2	2,3	5,5	5,6	5,0	4,5	4,8	4,4
Iv (%)	9,7	9,7	9,9	11,4	12,2	12,8	3,6	2,9	3,2	2,5	2,6	2,5
δ (kg/m³)	2.277	2.268	2.248	2.230	2.190	2.120	2.409	2.390	2.400	2.399	2.390	2.339
Ac *(kg/m³)	4,2	4,3	4,2	7,8	4,7	4,6	0,7	0,6	0,6	2,3	1,9	1,7
Ac **(kg/m³)	9,9	7,9	8,2	15,3	7,5	7,1	1,4	1,3	1,5	3,5	3,1	2,9

* resultados com 75 h; ** resultados com 1650 h

No que diz respeito ao índice de vazios e à massa específica, a incorporação de CBCA1 não promoveu alterações significativas em relação ao concreto de referência. Por outro lado, para os concretos dosados para CBCA2, os índices de vazios dos concretos com teor de 10% e 15% apresentaram valores estatisticamente maiores que o CC-CBCA2-0%. Observou-se também que apenas o CC-CBCA2-10% apresentou resultado semelhante ao CC-CBCA2-0%. Esses resultados da CBCA2 podem ter ocorrido pela menor quantidade de consumo de cimento e maior relação água-aglomerante na mistura.

Com relação à absorção capilar, os valores dos concretos com CBCA1, nas primeiras 72 h e com 1650 h, não apresentaram modificação em relação ao seu concreto de referência. Em contrapartida, os concretos com 10% e 15% de CBCA2 apresentaram menor absorção capilar que o de referência, durante as 72 h de ensaio e, também, após 1650 h.

Isso mostrou que houve um melhor refinamento dos poros mesmo com o maior tamanho de partículas apresentado pela CBCA2, mostrando possível efeito da atividade pozolânica. O interessante foi que, comparando os mesmos teores dos concretos contendo CBCA1 e CBCA2, os valores de absorção capilar apresentaram-se semelhantes entre os concretos CC-CBCA1-10% e CC-CBCA2-10%, bem como entre os CC-CBCA1-15% e CC-CBCA2-15%, nos dois tempos de ensaios que foram tratados aqui.

Concretos de Alto Desempenho:

A Figura A.4 e a Tabela A.5 mostram a evolução dos resultados de resistência à compressão dos concretos de alto desempenho. Analisando os dados de resistência à compressão dos concretos com a CBCA1 no teor de 10% e o concreto de referência, em suas respectivas idades, foi observado que os concretos contendo cinza ultrafina não apresentaram diferenças estatísticas até a idade de 90 dias e que, aos 180 dias de idade o concreto CAD-BCA1_10% chegou a apresentar resistência superior ao CAD-CBCA1_0%. Para o teor de 15% de CBCA1, só houve diferença estatística entre os CAD-BCA1_0% e CAD-BCA1_15% aos 7 dias de idade. Nas demais idades todos os concretos com 15% de CBCA apresentaram resistências semelhantes às de referência.

Em relação à utilização da CBCA2, o teor de 10% proporcionou a obtenção de resistências médias semelhantes estatisticamente aos concretos de referência a partir dos 28 dias de idade. Já com o teor de 15%, as resistências foram inferiores até a idade de 90 dias, apresentando semelhanças com o concreto de referência apenas aos 180 dias de cura.

Para ponderar sobre as diferenças entre as cinzas utilizadas, foi feita uma comparação entre os resultados de resistência para os concretos de mesmo teor, CAD-BCA1_0% vs CAD-BCA2_0%, CAD-BCA1_10% vs CAD-BCA2_10% e CAD-BCA1_15% vs CAD-BCA2_15%. Ambos os concretos de referência produzidos para os dois tipos de CBCA apresentaram resistências semelhantes em todas as idades pela ANOVA. Para o teor de 10%, os concretos com CBCA1 apresentaram maiores valores de resistência do que o concreto com CBCA2 em todas as idades. O mesmo ocorreu para o teor de 15%, onde o valor de resistência se sobressaiu com a utilização da CBCA1, com exceção aos 28 dias onde os concretos com CBCA1 e CBCA2 apresentaram valores semelhantes pela ANOVA.

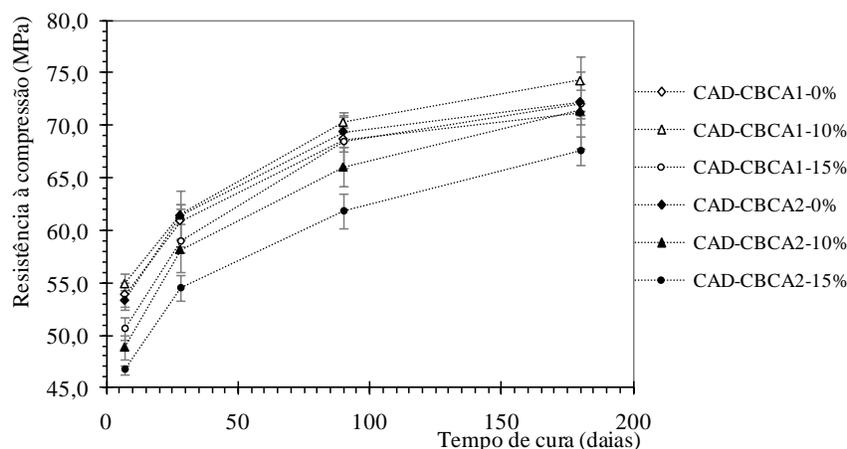


Figura A.4 - Resistência à compressão dos concretos de alto desempenho.

Os concretos de alto desempenho apresentaram baixa quantidade de vazios e poros mais fechados, como visto na Tabela A.6. Tais características tornam esses concretos mais sensíveis a quaisquer mudanças que advêm de adições minerais. Por meio dos dados da Tabela 5.6 pode-se observar melhor o efeito físico nos concretos de alto desempenho, proporcionado pela incorporação da CBCA1 (de 2,7 μm) aos 7 dias de idade e o efeito pozolânico proveniente da CBCA2 (de 6,6 μm).

Além disso, quando se somam as parcelas do ganho de resistência das misturas de concretos produzidos (Figura A.5) verifica-se, ao final do tempo de cura, que o concreto CAD-CBCA1-0% apresentou um acréscimo de resistência após 180 dias de 17,32 MPa, valor próximo ao CAD-CBCA2-0% que foi de 18,86 MPa. Os concretos com 10% de CBCA apresentaram ganho de resistência de 19,30 MPa e de 22,55 MPa, para o CAD-CBCA1-10% e CAD-CBCA2-10%, respectivamente. Contribuições semelhantes de resistência foram obtidas para 15% de cinza ultrafina, com valores de 21,43 MPa e 20,90 MPa para CAD-CBCA1-15% e CAD-CBCA2-15%. Tais valores mostram que após 7 dias de cura, ambas as cinzas ultrafinas participaram na cinética de reação dos concretos promovendo ganhos de resistência maiores que seus respectivos concretos de referência. Esse comportamento mostra que aparentemente a cinza de menor tamanho proporcionou ganhos devido aos efeitos fíler e de nucleação, em conjunto com uma atividade pozolânica baixa, proveniente dos 6,6% de sílica amorfa encontrada em sua composição.

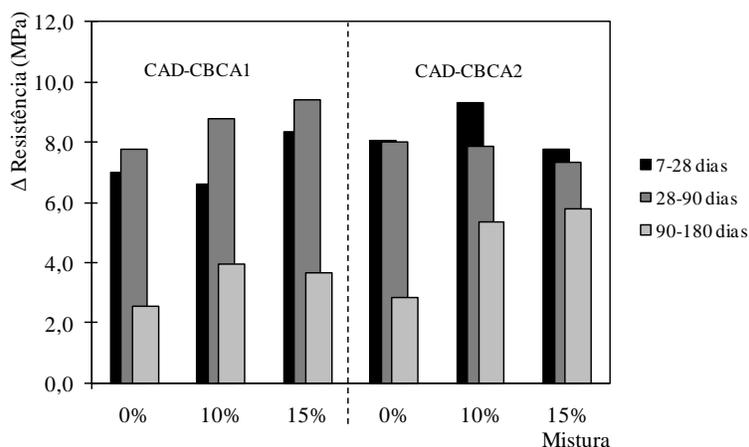


Figura A.5 – Parcela de aumento de resistência das misturas de CAD durante a idade de cura.

Por outro lado, os resultados para a CBCA2 mostram claramente o efeito de diluição da resistência devido à substituição parcial do cimento aos 7 dias de idade. Essa perda de resistência inicial foi compensada em idades posteriores com essa cinza, onde a soma dos ganhos de resistência no tempo foi maior ao valor observado para o concreto de referência. Este comportamento pode ser função da atividade pozolânica apresentada pela CBCA2, dada pela quantidade de sílica amorfa presente em torno de 27,4%.

Os valores do módulo de elasticidade e deformações de pico (Tabela A.6) dos concretos de alto desempenho confeccionados com a CBCA1 e CBCA2 foram semelhantes aos seus respectivos concretos de referência, em ambos os teores. Os valores médios de módulo de elasticidade foram de 33,2 GPa e 31,3 GPa, para os concretos dosados com CBCA1 e CBCA2, respectivamente. Na comparação entre teores, apenas os concretos com o teor de 10% de substituição não apresentaram diferenças estatísticas.

No que diz respeito à resistência à tração por compressão diametral na idade de 28 dias de cura, os concretos CAD-CBCA1_10% e CAD-CBCA1_15% apresentaram valores médios semelhantes ao do concreto CAD-CBCA1_0%, ficando em torno de 5,4 MPa. Pela ANOVA observou-se que, com a utilização da CBCA2, os valores obtidos para o CAD-CBCA2_10% e CAD-CBCA2_15% foram também bem similares comparados com o CAD-CBCA2_0%, com valor em torno de 4,6 MPa. Comparando os mesmos teores dos

concretos produzidos pela ANOVA ($p < 0,1$), as resistências à tração em todos os concretos produzidos para CBCA2 foram inferiores à CBCA1.

Os concretos contendo CBCA1 apresentaram menor índice de vazios do que o concreto de referência, porém essa redução só foi significativa com o teor de 10%, diferentemente dos concretos contendo a CBCA2 em que os índices de vazios foram semelhantes. As absorções capilares das misturas dosadas para a CBCA1 apresentaram valores semelhantes ao do CAD-CBCA1-0%. Para os concretos dosados com CBCA2, os índices de vazios foram semelhantes ao do CAD-CBCA-0% e houve redução da absorção capilar para os concretos com cinza.

Embora os valores dos índices de vazios dos concretos dosados com CBCA1 tenham sido maiores do os valores apresentados para as misturas com CBCA2, os primeiros apresentaram uma estrutura de poros mais refinada, com uma menor conectividade capilar do que os concretos com CBCA2. Os resultados de índices físicos da Tabela A.6, quando associados aos dados de resistência à compressão, podem indicar que os concretos dosados para a cinza 1 apresentam tamanhos de poros menores que os concretos dosados para cinza 2. Isso pode ter influenciado na resistência à compressão mostrando mais uma vez que o efeito físico é preponderante para a CBCA1.