

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE CONCRETOS EXPOSTOS AO ATAQUE ÁCIDO
POR VINHOTO**

ANA PAULA RIBEIRO SARMET MOREIRA SMIDERLE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2016

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE CONCRETOS EXPOSTOS AO ATAQUE ÁCIDO
POR VINHOTO**

ANA PAULA RIBEIRO SARMET MOREIRA SMIDERLE

“Dissertação apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil”.

Orientador: Prof. Guilherme Chagas Cordeiro

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

152/2016

Smiderle, Ana Paula Ribeiro Sarmet Moreira

Avaliação da durabilidade e propriedades mecânicas de concretos expostos ao ataque ácido por vinhoto / Ana Paula Ribeiro Sarmet Moreira Smiderle. – Campos dos Goytacazes, 2016.

xv, 68 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil. Campos dos Goytacazes, 2016.

Orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

Área de concentração: Estruturas.

Bibliografia: f. 64-68.

1. ATAQUE ÁCIDO 2. CINZA DA CASCA DE ARROZ 3. CONCRETO
4. DURABILIDADE 5. VINHOTO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório Engenharia Civil II. Título

CDD 624.1

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE CONCRETOS EXPOSTOS AO ATAQUE ÁCIDO
POR VINHOTO**

ANA PAULA RIBEIRO SARMET MOREIRA SMIDERLE

“Dissertação apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil”.

Aprovada em 06 de julho de 2016.

Comissão examinadora:



Prof.^a. Camila Aparecida Abelha Rocha, D. Sc. – UFF



Prof. Marcello Filgueira, D. Sc. – LAMAV/UENF



Pesq. Rancés Castillo Lara, D. Sc. – LECIV/UENF



Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D. Sc. – LECIV/UENF
(Orientador)

Agradecimentos

Agradeço Deus e Nossa Senhora por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus pais Elizabeth e Geraldo, minha vó Jeanne, Álvaro e Alice, meus irmãos, pelo amor e carinho. Agradeço de forma especial a Stivens pelo apoio e disposição em ajudar todas as vezes que precisei.

Ao meu orientador Professor Guilherme Chagas Cordeiro que, com sua empolgação e apreço pelo tema do trabalho sempre me incentivou. Pelos conselhos sempre valiosos, pela exigência para apresentar um trabalho de qualidade e pelas boas conversas.

A Rancés pela ajuda e participação nas etapas da pesquisa.

A toda minha família, de modo especial meu tio Gabriel, por estar sempre ao meu lado, pelo aprendizado contínuo que tenho com ele, meus padrinhos, tia Célia, tio Domingos e vovô Abimar e minhas primas amadas Lara e Clarice pelo incentivo e amor da vida toda.

Aos meus amigos, “As Maras” Camille, Caroline Pichulate, Iolanda (obrigada pelo abrigo!), Larissa, Luiza e Meline. Também a Caroline Pessôa, José Luiz e Jefferson.

Aos alunos da pós-graduação, principalmente, Luísa, Pedro, Diogo, Patrícia, Márcio, Zélia, Caroline Lannes e Laura, pela convivência durante o período do mestrado.

Aos que me ajudaram nas etapas do experimento, Rafael e Maria, na confecção dos concretos, Jorge, pela ajuda de todas as semanas, durante o ataque, limpando e pesando os corpos de prova com vinho comigo e Raphael pela paciência, ensinamentos e ajudas nos ensaios no LABEST.

Aos laboratórios que realizaram diversos ensaios para a pesquisa, o Laboratório de Estruturas do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ (LABEST/COPPE), o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF) e o Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI/UENF). Agradeço também aos técnicos José Renato, Milton, Vanuzia e as secretárias Flávia e Tatiana do LECIV, Alexandre e Anderson do LABEST, Michel e Gabriel do LAMAV pelas contribuições essenciais para a realização desse trabalho.

À Dona Ana, Vanilda e Seu José pela prestatividade e boas conversas na cozinha e a equipe de manutenção pela colaboração no sistema das caixas d'água.

Aos que doaram o material para confecção dos concretos: a Pedreira Itaoca / Arcoenge, o Areal Anastácia, a Geradora de Energia Elétrica de Alegrete (GEEA) / Silcca Nobre, a Cimentos Holcim e a Basf.

Às usinas pela doação de vinhoto, a Usina Canabrava, em especial ao Sr. Nilton, Sr. Lemir e aos funcionários da “piscina de vinhaça” pela disponibilidade em ajudar na coleta do material e a Coagro e seus funcionários Sra. Sílvia e Sr. Berreta.

Agradeço a ajuda financeira da Faperj/Uenf.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	<i>Objetivos</i>	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	- <i>Durabilidade do concreto</i>	4
2.2	- <i>Ataque ácido</i>	11
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	20
3.1	- <i>Obtenção e caracterização dos materiais</i>	20
3.1.1	- Cimento Portland de alta resistência inicial	21
3.1.2	- Cinza da casca do arroz	22
3.1.3	- Agregados	24
3.1.4	- Aditivo químico	25
3.1.5	- Água	25
3.2	- <i>Dosagem e mistura dos concretos</i>	25
3.3	- <i>Preparação do ambiente de exposição</i>	29
3.4	<i>Ensaio de caracterização dos concretos</i>	33
4	RESULTADOS	40
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
6	REFERÊNCIAS	64

Resumo

A durabilidade do concreto é um tema de grande importância para a Engenharia Civil, pois influencia diretamente a vida útil de uma estrutura. Neste trabalho é apresentado um estudo sobre as propriedades físicas e mecânicas de concretos submetidos ao ataque ácido por vinhoto, que é um resíduo da destilação da cana-de-açúcar na produção do etanol. Quatro tipos de concretos foram confeccionados, com duas classes de resistência à compressão distintas (40 e 55 MPa aos 28 dias) onde, em cada classe, concretos foram feitos com e sem 20% de substituição do volume original de cimento por uma cinza da casca de arroz pozolânica. Os concretos foram mantidos por 180 dias em vinhoto após 28 dias iniciais de cura em água saturada de cal. O comportamento dos concretos foi avaliado em ensaios de variação de massa, absorção d'água, resistência à compressão, módulo de elasticidade e tração por compressão diametral. Além disso, o ataque foi monitorado com ensaios de difratometria de raios X, microscopia confocal e variação de pH. Os resultados mostraram perda de massa crescente com o tempo de exposição ao vinhoto, apesar de não resultar em diminuição expressiva das propriedades mecânicas dos concretos. As misturas com cinza da casca de arroz apresentaram menores perdas de massa e de resistência mecânica comparadas aos concretos de referência da mesma classe de resistência. De forma geral, o concreto de 55 MPa com cinza da casca de arroz, com menor porosidade acessível à água e maior resistência à compressão, foi o que melhor comportamento apresentou frente ao ataque por vinhoto após os 180 dias de exposição.

Palavras-chave: ataque ácido, cinza da casca de arroz, concreto, durabilidade, vinhoto.

Abstract

The durability of concrete is an important topic for the Civil Engineering since it influences the life-cycle of structure. In this work, a study is presented on physical and mechanical properties of concretes with rice husk ash submitted to acid attack by vinasse, which is a residue from the sugar cane distillation to produce ethanol. Four concrete mixes were evaluated in two classes of compressive strength (40 and 55 MPa after a 28-day curing time), where each concrete class was produced with and without 20% (in volume) replacement of cement by a pozzolanic rice husk ash. All concretes were continuously exposed to vinasse for 180 days after a regular 28-day lime-water saturated curing. The concretes were evaluated based on tests of mass variation, water absorption, compressive strength, modulus of elasticity, and Brazilian test. Additionally, the attack was monitored through X-ray diffraction, confocal microscopy and variation of pH. The results showed a crescent loss of mass over vinasse exposure time, although no expressive decrease in mechanical properties has been observed. The mixes containing rice husk ash presented lower mass loss and mechanical properties than the reference of the same class of strength. Overall, the 55-MPa concrete with rice husk ash, which had low water absorption and high compressive strength, was the most durable mix against the attack by vinasse after 180 days of exposure.

Keywords: acid attack, rice husk ash, concrete, durability, vinasse.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Ensaio de penetração acelerada de íons cloreto de acordo com a norma ASTM C1202-12 (2012) – Cordeiro (2006).	9
Figura 2.2 – Resultados de ensaios de penetração acelerada de íons cloreto (ASTM C1202-12, 2012) em concretos de alta resistência com diferentes teores de cinza ultrafina de bagaço de cana-de-açúcar (Cordeiro, 2006).	9
Figura 2.3 – Concreto com solução de fenolftaleína (Chinchón-Payá <i>et al.</i> , 2016).	10
Figura 2.4 – Profundidade de acidificação das amostras de concreto imersas em solução de chuva ácida após 15 dias (a) e 90 dias (b) de imersão (Chen <i>et al.</i> , 2013).	10
Figura 2.5 – Cinética de degradação de amostras de concreto expostas a ácidos orgânicos de acordo com o tempo de imersão relativa à perda de massa (Adaptado de Larreur-Cayol <i>et al.</i> , 2011).	14
Figura 2.6 – Calha de escoamento de vinhoto.	14
Figura 2.7 – Perda de massa durante a imersão de 5% de ácido clorídrico em concreto com cinza da casca de arroz (Adaptado de Kannan e Ganesan (2014)).	17
Figura 2.8 – Relação entre perda de massa do concreto com o tempo de imersão (Fan <i>et al.</i> , 2010).	18
Figura 3.1 – Idades de referência para ensaios de caracterização dos concretos.	20
Figura 3.2 – Resultados das granulometrias da cinza da casca de arroz e do cimento de alta resistência inicial.	22
Figura 3.3 – Difrátograma de raios X da cinza da casca de arroz (Alvarenga, 2016).	23
Figura 3.4 – Curvas de condutividade elétrica <i>versus</i> tempo para a CCA.	24
Figura 3.5 – Resultados das granulometrias dos agregados miúdo e graúdo.	25
Figura 3.6 – Aspecto final da mistura CCA55.	27
Figura 3.7 – Ensaio de abatimento do tronco de cone do REF55.	27
Figura 3.8 – Confecção dos corpos de prova de concreto: primeira camada para adensamento dos corpos de prova sem barras de aço (a); segunda	

camada dos corpos de prova com barras de aço (b); vista superior do corpo de prova com barras de aço (c).....	28
Figura 3.9 – Corpos de prova em água saturada com cal.....	28
Figura 3.10 – Corte (a) e pintura (b) das bases dos concretos antes do ataque ácido.....	29
Figura 3.11 – Ácidos presentes no vinhoto da Usina Canabrava.....	30
Figura 3.12 – Coleta de vinhoto na Usina Canabrava (a) e Coagro (b).	31
Figura 3.13 – Esquema de exposição dos corpos de prova submetidos ao ambiente de vinhoto: vista superior.....	32
Figura 3.14 – Vista lateral do esquema de bombeamento do vinhoto entre as caixas d'água.	32
Figura 3.15 – Corpos de prova em exposição ao vinhoto.	32
Figura 3.16 – Pesagem dos corpos de prova para o ensaio de variação de massa: antes do ataque (a) e durante o ataque (b).	33
Figura 3.17 – Etapas do corpo de prova no ensaio de absorção: (a) secagem em estufa, (b) pesagem da amostra saturada e imersa em água, (c) pesagem da amostra saturada com superfície seca.....	35
Figura 3.18 – Ensaio de resistência à compressão com aquisição de dados de força e deslocamento.	36
Figura 3.19 – Ensaio de tração por compressão diametral.	37
Figura 3.20 – Preparação das barras de aço com pintura anticorrosiva (a) e posicionamento no corpo de prova (b).....	38
Figura 3.21 – Microscópio confocal a laser do Laboratório de Materiais Avançados da UENF.....	39
Figura 4.1 – Média da variação de massa dos concretos ao longo do período de exposição ao vinhoto.....	41
Figura 4.2 – Absorção d'água dos concretos nas idades de exposição de 0, 70, 120 e 180 dias em vinhoto.	42
Figura 4.3 – Porosidade dos concretos nas idades de exposição de 0, 70, 120 e 180 dias em vinhoto.	43
Figura 4.4 – Massa específica aparente dos concretos nas idades de exposição de 0, 70, 120 e 180 dias em vinhoto.	43
Figura 4.5 – Curvas típicas tensão <i>versus</i> deformação dos diferentes concretos aos 28 dias de cura com água saturada com cal.	45

Figura 4.5 – Resistências médias dos concretos de acordo com as idades de exposição ao vinhoto.....	45
Figura 4.6 – Módulo de elasticidade dos concretos ao longo do ataque.....	46
Figura 4.7 – Resistência à tração média dos concretos durante o período de exposição.....	46
Figura 4.8 – Amostra REF40 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).....	50
Figura 4.9 – Amostra REF55 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).....	51
Figura 4.10 – Amostra CCA40 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).....	52
Figura 4.11 – Amostra CCA55 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).....	53
Figura 4.12 – Imagem do programa <i>Image J</i> , CCA55 após 120 dias de ataque por vinhoto.....	54
Figura 4.13 – Espessura do ataque conforme os tempos de exposição.....	54
Figura 4.14 – REF40 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).....	55
Figura 4.15 – REF55 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).....	55
Figura 4.16 – CCA40 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).....	56
Figura 4.17 – CCA55 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).....	56
Figura 4.18 – Difratoograma de raios X do concreto REF40 ao longo do tempo de exposição.....	57
Figura 4.19 – Difratoograma de raios X do concreto REF55 ao longo do tempo de exposição.....	58
Figura 4.20 – Difratoograma de raios X do concreto CCA40 ao longo do tempo de exposição.....	58

Figura 4.21 – Difratoograma de raios X do concreto CCA55 ao longo do tempo de exposição.	59
Figura 4.22 – Rugosidade dos concretos ao longo do ataque.	60

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Classes de Agressividade Ambiental (CAA) de acordo com a NBR 6118 (2014).....	6
Tabela 2.2 – Correspondência entre a classe de agressividade e a qualidade do concreto de acordo com a NBR 6118 (2014).	7
Tabela 2.3 – Composição dos ácidos de vinhoto do caldo de cana e do melaço de cana (mg/l) – Bertron e Duchesne, 2013.....	15
Tabela 3.1 – Composição dos óxidos do cimento Portland de alta resistência inicial (Alvarenga, 2016).....	21
Tabela 3.2 – Percentual de óxidos da CCA obtido por espectroscopia de raios X (Alvarenga, 2016).	22
Tabela 3.3 – Tabela de classificação da pozolanicidade do material, proposta por	23
Tabela 3.4 – Características físicas dos agregados (Cordeiro <i>et al.</i> ,2016).....	24
Tabela 3.5 – Composição dos concretos (kg/m ³).	26
Tabela 3.6 – Concentração de sólidos totais, fixos e voláteis do vinhoto coletado na Usina Canabrava.	30
Tabela 4.1 – Resumo das resistências dos concretos aos 28 dias de cura com água saturada com cal.	44

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

ACI – *American Concrete Institute*

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de prata

Al – Alumínio

Al₂O₃ – Trióxido de alumínio

Ca – Cálcio

CaCO₃ – Calcita

CaO – Óxido de cálcio

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CCA – Cinza da casca do arroz

CCA40 – Concreto de média resistência com cinza da casca do arroz

CCA55 – Concreto de alta resistência com cinza da casca do arroz

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CP V ARI – Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado, composto de estequiometria variável

Cu – Cobre

CuSO₄ – Sulfato de cobre

C₄H₆O₆ – Ácido tartárico

Fe – Ferro

Fe₂O₃ – Trióxido de ferro

g/l – Gramas/litro

HCl – Ácido clorídrico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H₂C₂O₄ – Ácido oxálico

K – Potássio

K₂O – Óxido de potássio

m_{sat} – massa da amostra saturada

m_s – massa da amostra seca

m_{sub} – massa da amostra submersa

REF40 – Concreto de média resistência

REF55 – Concreto de alta resistência

Mg – Magnésio

MPa – Mega Pascal

NaOH – Hidróxido de sódio

NBR – Norma brasileira

pH – Potencial hidrogeniônico

Si – Silício

SiO₂ – Dióxido de silício

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

SO₃ – Sulfato

TiO₂ – Óxido de titânio

V – Volts

Ω – Ohms

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material de construção mais utilizado do mundo, com diversas aplicações em habitações, rodovias, pontes, barragens, aquedutos, obras sanitárias, plataformas de petróleo, entre outras. O cimento Portland é o principal constituinte do concreto e a produção mundial deste material em 2015 foi de 4,6 bilhões de toneladas, de acordo com a Associação Europeia de Cimento (CEMBUREAU, 2015), o que representou um aumento de 6,3% em relação ao ano anterior. No Brasil, a produção de cimento Portland em 2013 foi de 71,2 milhões de toneladas, das quais 3,5 milhões foram produzidas no estado do Rio de Janeiro (SNIC, 2014).

O clínquer, constituinte principal do cimento Portland, é produzido em um processo de elevada demanda de energia, e emite para a atmosfera uma quantidade significativa de gases intensificadores de efeito estufa, como CO₂, NO₂, etc. Para reduzir o consumo de energia e aumentar a produtividade, uma parcela do cimento pode ser substituída por materiais cimentícios suplementares (Ramezaniapour *et al.*, 2014). Materiais pozolânicos como cinza volante, sílica ativa, metacaulinita, cinza da casca de arroz tem sido utilizados em substituição parcial de clínquer e/ou cimento, na produção de concreto para minimizar os efeitos negativos causados ao meio ambiente, pela produção de cimento (Cordeiro, 2006). Os materiais pozolânicos reagem com hidróxido de cálcio para formar fases hidratadas mais estáveis, como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminatos de cálcio hidratado (Malhotra e Mehta, 1996). Alguns estudos mostraram o efeito benéfico desses materiais quando submetidos ao ataque ácido, como concretos com sílica ativa (Kovalcikova e Estokova, 2015), cinza volante (Torii e Kawamura, 1994) e cinza da casca de arroz (Chalee *et al.*, 2013; Chao-Lung *et al.*, 2011; de Sensale, 2010; Mehta e Folliard, 1995).

O conhecimento da durabilidade do concreto é fundamental para a economia e sustentabilidade das estruturas, reduz gastos com manutenção e reparo, além de prevenir manifestações patológicas precoces e na previsão do comportamento das estruturas em longo prazo (Medeiros *et al.*, 2011). A durabilidade do concreto determina sua vida útil. Fatores externos como ação de gelo e degelo, abrasão, corrosão das armaduras, ataques químicos podem deteriorar os concretos e, com isso, reduzir a “vida de serviço” das estruturas (Eglinton, 1997). O custo real de um concreto também leva em consideração sua vida útil, ou seja, um concreto durável minimiza gastos com reparos em curto e longo prazos (Glasser *et al.*, 2008).

Existem diversas situações em que o concreto é exposto a ambientes agressivos: em contenção de resíduos químicos o concreto está sujeito a ataque por sulfatos (Wang, 1994); em estruturas de esgotos sanitários ocorre corrosão por ácido sulfúrico (Joorabchian, 2010); em portos e outros ambientes marinhos os agentes agressivos são os sais de magnésio, sulfatos e cloretos; em barragem as estruturas podem sofrer lixiviação e carbonatação (Bertron, 2013); em ambientes agrícolas, como pisos de abrigos de animais ou estruturas de silagem, e na indústria de alimentos o concreto pode ser exposto a ambientes agressivos de ácidos orgânicos (Bertron e Duchesne, 2013; Gruyaert *et al.*, 2012).

Dentre os ataques agressivos ao concreto, Eglinton (1997) destaca o ataque por ácidos. Os ácidos simplesmente dissolvem os constituintes do cimento mais solúveis, destruindo sua estrutura cristalina e deixando apenas um resíduo sem coesão. Neste caso particular, o estudo foi realizado com o vinhoto, um ácido orgânico.

O vinhoto (vinhaça) é um dos subprodutos do processamento industrial para a fabricação do álcool e do açúcar: é resíduo destilado do melaço e do caldo de cana. O melaço de cana, por sua vez, é um resíduo xaroposo coletado durante o fabrico ou a refinação do açúcar e utilizado tanto como alimento para o gado como também para produção de álcool. Para cada litro de etanol são produzidos de 10 a 15 litros de vinhoto (Rosillo-Calle *et al.*, 2005).

A produção de cana-de-açúcar no Brasil foi de cerca de 665,6 milhões de toneladas durante a safra de 2015/2016. A região sudeste é a maior produtora de cana-de-açúcar dentre as regiões, com aproximadamente 65% da

produção nacional. O Estado de São Paulo possui 55% da produção nacional, enquanto o Estado do Rio de Janeiro, que já ocupou uma posição de destaque no Brasil no que se refere à produção sucroalcooleira, atualmente responde por menos de 0,2% da produção total no país (CONAB, 2016). Praticamente toda cana-de-açúcar produzida no estado é cultivada na região do Norte Fluminense e a cidade de Campos dos Goytacazes é a maior produtora dessa região. Atualmente, há três usinas em operação no município de Campos dos Goytacazes que produzem açúcar e álcool e o vinhoto é um importante efluente na cidade.

1.1 Objetivos

Inserido na temática sobre durabilidade, a presente pesquisa apresentou por objetivo estudar a degradação no concreto sujeito ao ataque por vinhoto por meio de ensaios físicos e mecânicos de longo prazo. Os objetivos específicos foram:

- investigar a influência da cinza da casca de arroz em relação ao mecanismo de degradação dos concretos expostos continuamente ao ataque por vinhoto;
- propor um tipo de concreto mais adequado para uso em destilarias de álcool.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados estudos sobre durabilidade e ataque ácido no concreto.

2.1 - Durabilidade do concreto

A NBR 6118 (2014) define durabilidade como a capacidade da estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto estrutural e pelo contratante, no início dos trabalhos de elaboração do projeto. As estruturas devem conservar a segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante o prazo correspondente à sua vida útil.

Aitcin (2000) destaca a importância do estudo da durabilidade para os engenheiros estruturais. A resistência à compressão aos 28 dias de um concreto pode ser de grande importância para os cálculos com segurança, mas não é o único fator que se deve levar em consideração. Neste caso, é necessário ter certeza que o concreto terá essa resistência durante toda a sua vida útil. Muitos concretos podem ter resistência de projeto apropriada, mas perdem sua funcionalidade quando colocados em ambientes aos quais não foram definidos no projeto.

Sabe-se que ocorrem reações físico-químicas no concreto ao longo de toda sua existência, porém, gradativamente, essas reações ficam mais lentas. A hidratação de compostos anidros residuais, as trocas iônicas entre fases sólida e líquida, os fenômenos de dissolução e recristalização e a migração de íons, por exemplo, são reações que ocorrem cada vez mais lentamente. Essas reações em condições normais de temperatura e umidade não caracterizam danos e contribuem para a durabilidade do material. Porém, esses equilíbrios químicos podem sofrer influência do meio externo, como a ação de agentes agressivos, que em contato com o concreto pode gerar dano ao material com degradação de maior ou menor importância (Ollivier e Vichot, 2014).

O ataque químico ao concreto envolve, basicamente, dois fenômenos principais: (a) dissolução e hidrólise de compostos hidratados e (b) precipitação

dos compostos, com caráter nocivo ou não. A dissolução dos hidratos gera aumento da porosidade do concreto e, conseqüentemente, aumenta a sua permeabilidade e difusividade, acarretando diminuição do módulo de elasticidade e resistência mecânica do concreto. A precipitação dos compostos químicos pode gerar expansão e fissuração no material.

Os meios agressivos mais comuns ao concreto são águas puras, sulfatos, água do mar, águas servidas e meios ácidos (Ollivier e Vichot, 2014; Alexander *et al.*, 2013). O pH, a dureza e o teor de dióxido de carbono são os parâmetros ligados à agressividade de uma água natural. Em geral, os concretos são muito pouco suscetíveis ao ataque por água pura, ocorrendo apenas uma erosão superficial. O ataque por sulfatos ocorre quando o concreto entra em contato com solos sulfatados, águas subterrâneas, águas marítimas e águas residuais. Esse ataque é fortemente dependente dos cátions associados e seus mecanismos são regidos em função dos cátions. Os mecanismos de degradação são lixiviação de íons de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 ou CH^1) e C-S-H e a formação de sais como etringita, trissulfoaluminato de cálcio hidratado, que precipitados geram expansões e fissurações no concreto. Em ambientes marinhos, ocorre uma multiplicidade de fatores agressivos como a diversidade das condições ambientais (imersão total, amplitude das marés, aspersão, maresia), as reações químicas devido aos diferentes íons presentes na água do mar (ação conjunta dos cloretos, sulfatos e carbonatos) e as agressões físicas e mecânicas simultâneas (umedecimento e secagem, gelo, ações mecânicas das ondas, erosão). A dissolução e lixiviação do cálcio nos compostos do concreto, a precipitação de produtos expansivos, de compostos insolúveis mais ou menos protetores (CaCO_3 , Mg(OH)_2) e a troca de bases ($\text{Ca}^{++} \leftrightarrow \text{Mg}^{++}$) com formação de brucita insolúvel são os principais mecanismos de degradação dos ambientes marinhos. No caso de águas servidas tem-se a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que pode sofrer oxidação e formar o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e dar origem a degradação do concreto, além das sulfo-bactérias, que utilizam hidrogênio sulfurado em seu metabolismo e o liberam na forma de ácido sulfúrico, gerando, mecanismos de ataque tanto ácido – dissolução da cal do hidróxido de cálcio e do C-S-H, como

¹ Notação utilizada na “Química do Concreto”: C – CaO; S – SiO_2 ; H – H_2O ; A – Al_2O_3 ; F – Fe_2O_3 .

sulfático – formação de etringita, que pode ser expansiva (Ollivier e Vichot, 2014). O ataque ácido é tratado mais detalhadamente no item 2.2.

A durabilidade das estruturas também é altamente dependente das características do concreto e da espessura e qualidade do concreto do cobrimento da armadura (NBR 6118, 2014). De acordo com a Tabela 2.1, são consideradas quatro classes de agressividade ambiental. Conhecida a classe ambiental, utilizando a Tabela 2.2, os requisitos mínimos para assegurar a qualidade do concreto nessa classe podem ser determinados.

Tabela 2.1 – Classes de Agressividade Ambiental (CAA) de acordo com a NBR 6118 (2014).

Classe de agressividade ambiental	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural Submersa	Insignificante
II	Moderada	Urbana ^{a,b}	Pequeno
III	Forte	Marinha ^a Industrial ^{a,b}	Grande
IV	Muito forte	Industrial ^{a,c} Respingos de maré	Elevado

^a Pode-se admitir microclima com uma classe de agressividade mais branda (uma classe acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).

^b Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (uma classe acima) em obras em regiões de clima seco, com umidade média relativa do ar menor ou igual a 65%, partes protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos ou regiões onde raramente chove.

^c Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Tabela 2.2 – Correspondência entre a classe de agressividade e a qualidade do concreto de acordo com a NBR 6118 (2014).

Concreto ^a	Tipo ^{b,c}	Classe de agressividade			
		I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	CA	≤ 0,65	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,45
	CP	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,50	≤ 0,45
Classe do concreto (NBR 8953, 2015)	CA	≥ C20	≥ C25	≥ C30	≥ C40
	CP	≥ C25	≥ C30	≥ C35	≥ C40

^a O concreto empregado na execução das estruturas deve cumprir com os requisitos estabelecidos na NBR 12655 (2015).
^b CA corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto armado.
^c CP corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto protendido.

O revestimento age como uma barreira física contra agentes agressivos e garante o meio alcalino para que a armadura tenha sua proteção química e não sofra corrosão. A NBR 8890 (2008), por exemplo, fixa requisitos exigíveis para fabricação e aceitação de tubos de concreto destinados à condução de águas pluviais, esgotos sanitários e efluentes industriais. A norma estabelece dois grupos definidos de acordo com o diâmetro nominal dos tubos de concreto. O revestimento mínimo especificado das armaduras para tubos com diâmetro superior a 600 mm nessa norma é de 30 mm para a parte interna do tubo e 20 mm para a parte externa.

Conforme Cascudo (1997), a corrosão de armaduras em concreto é um caso específico de corrosão eletroquímica em meio aquoso, em que o eletrólito apresenta características de resistividade elétrica consideravelmente mais altas do que as dos eletrólitos típicos (meio aquoso comum, não confinado a uma rede de poros, como é o caso do concreto). Para o desenvolvimento da corrosão é necessário que existam eletrólito, oxigênio e diferença de potencial entre anodo e catodo (Cordeiro, 2006).

O modelo de corrosão proposto por Tuutti (1982) divide o processo de deterioração em duas partes. A primeira consiste no período de iniciação em que ocorre a perda da película passiva causada principalmente pela ação deletéria dos cloretos ou pela frente de carbonatação ou pela ação simultânea dos dois fatores e o período de propagação. Uma vez despассивada a armadura, ela fica vulnerável à corrosão. Inicia-se, então, a propagação do fenômeno (segunda parte), desde que haja os elementos para tanto. Os

elementos básicos para a fase de propagação são: (i) eletrólito (fase líquida contida nos poros do concreto, essencial uma vez que há o movimento de elétrons de regiões anódicas para regiões catódicas da armadura e o circuito eletroquímico é fechado pelo movimento iônico através do mencionado eletrólito); (ii) diferença de potencial (essencial porque dela depende a formação de pilha eletroquímica); (iii) e oxigênio. Agentes agressivos, como íons sulfetos, íons cloretos, dióxido de carbono, nitritos, gás sulfídrico, cátion amônio, óxidos de enxofre, fuligem, etc., podem contribuir sensivelmente para acelerar a corrosão, uma vez que os agentes aumentam de forma significativa a condutividade elétrica do eletrólito (Cascardo, 1997).

Com o processo de corrosão, ocorre um acúmulo de produtos sólidos na interface concreto-metal. O produto de corrosão formado, denominado vulgarmente como ferrugem (hidróxido de ferro), absorve água e aumenta de volume de 2,5 a 6 vezes mais que o volume do aço utilizado em concreto, gerando altas tensões no concreto da vizinhança da ferrugem, acarretando fissuração e fragmentação do concreto (Cascardo, 1997).

De acordo com Oueslati e Duchesne (2012), outro fator que influencia a durabilidade dos concretos, com ou sem aditivos, é o tempo de cura anterior à exposição dos materiais aos ambientes agressivos. O aumento do tempo de cura em condições de laboratório é benéfico para todas as misturas aumentando a capacidade resistente e diminuindo a perda de massa e a profundidade da zona alterada, no caso de ataque ácido.

Um dos ensaios mais utilizados em todo o mundo na avaliação da qualidade do concreto frente à corrosão é o ensaio de penetração acelerado de íons cloreto. Esse ensaio, definido na norma americana ASTM C1202-12 (2012), consiste em uma metodologia simples e de fácil execução que permite avaliação qualitativa do concreto. A Figura 2.1 mostra um ensaio de penetração acelerada em andamento e a Figura 2.2 apresenta resultados do ensaio para concretos de alta resistência com diferentes teores de cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar. A mistura do concreto de referência foi classificada como “baixa” penetração enquanto os concretos com aditivo mineral foram classificados como de “muito baixa” penetração iônica. Não houve diferença expressiva entre os três concretos com cinza ultrafina (Cordeiro, 2006).

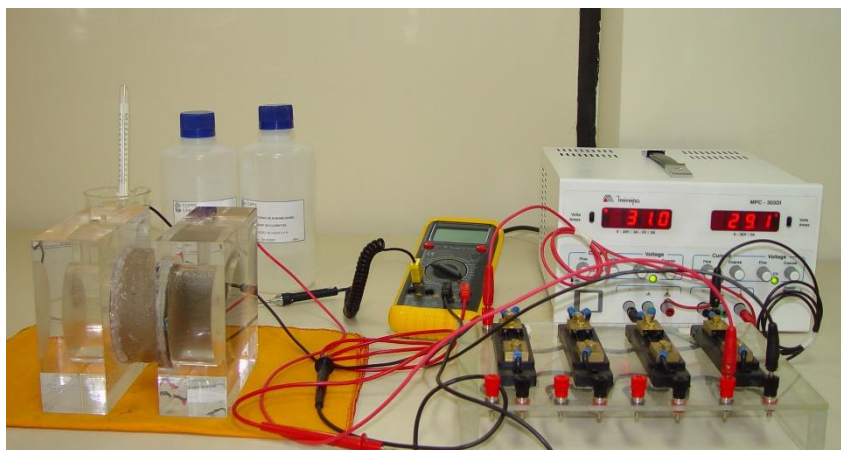


Figura 2.1 – Ensaio de penetração acelerada de íons cloreto de acordo com a norma ASTM C1202-12 (2012) – Cordeiro (2006).

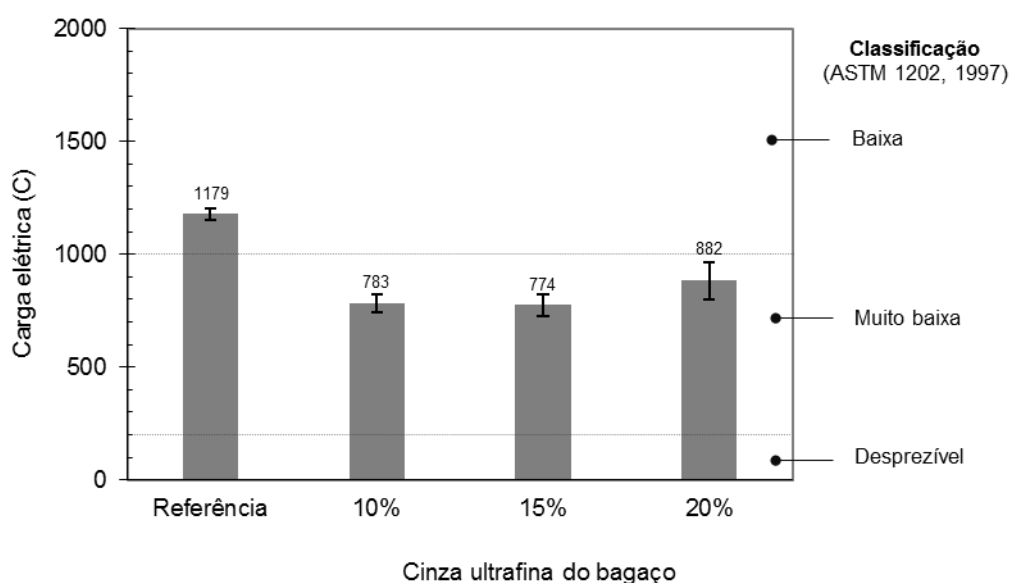


Figura 2.2 – Resultados de ensaios de penetração acelerada de íons cloreto (ASTM C1202-12, 2012) em concretos de alta resistência com diferentes teores de cinza ultrafina de bagaço de cana-de-açúcar (Cordeiro, 2006).

A fenolftaleína é um composto orgânico de fórmula $C_{20}H_{14}O_4$ amplamente utilizado como um indicador de pH. O indicador fenolftaleína pode ser usado para indicação de lixiviação da portlandita ($Ca(OH)_2$ ou CH). Tradicionalmente, é usado para determinação da profundidade de carbonatação (Figura 2.3). O método consiste em borrifar uma solução de fenolftaleína no concreto, que faz com que o concreto fique incolor quando apresenta valores de pH inferiores enquanto para valores superiores de pH, acima de 10,5, apresenta uma coloração magenta ou roxa, confirmando a presença de $Ca(OH)_2$.

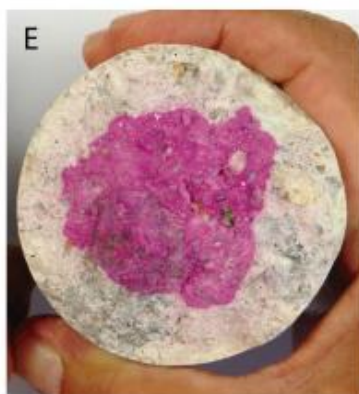


Figura 2.3 – Concreto com solução de fenolftaleína (Chinchón-Payá *et al.*, 2016).

Além da carbonatação, onde a redução da portlandita está associada à formação de carbonato de cálcio, outros fenômenos envolvem a diminuição ou mesmo o desaparecimento da portlandita do concreto. O ataque ácido, por exemplo, pode ser monitorado pela descalcificação progressiva do concreto, que ocorre da superfície para o interior. Por exemplo, Chen *et al.* (2013) avaliaram o mecanismo de deterioração de materiais cimentícios atacados em um ambiente simulando chuva ácida. Testes com fenolftaleína foram feitos a fim de medir a profundidade de acidificação dos materiais cimentícios. A Figura 2.4 mostra a diferença entre amostras de concreto imersas em solução ácida com emprego de indicador fenolftaleína (1%).

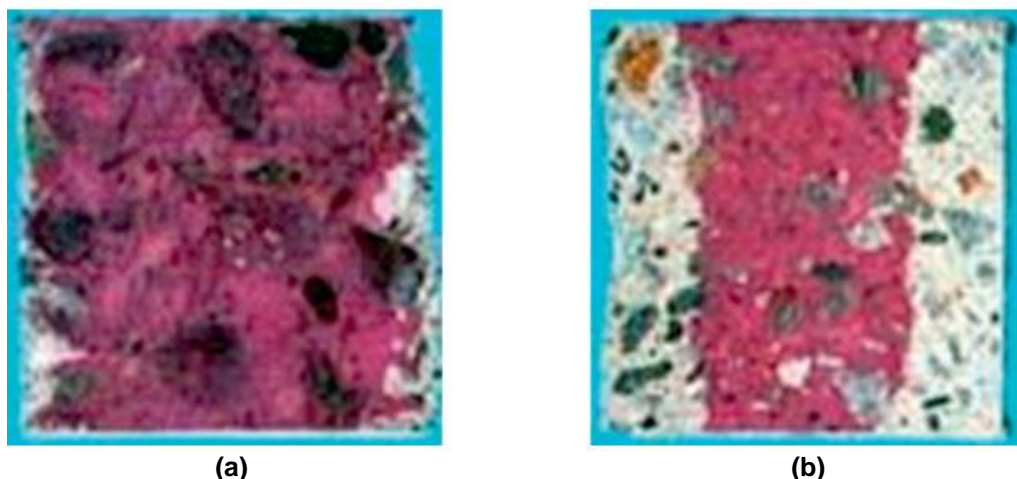


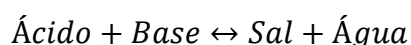
Figura 2.4 – Profundidade de acidificação das amostras de concreto imersas em solução de chuva ácida após 15 dias (a) e 90 dias (b) de imersão (Chen *et al.*, 2013).

O ensaio de microscopia confocal a laser é outra técnica usada na avaliação da durabilidade do concreto. Ele permite a determinação da rugosidade da superfície do material. Sabe-se que materiais a base de cimento são compostos heterogêneos, porosos e rugosos com microestruturas muito

complicadas. Durante suas vidas de serviço, esses materiais são expostos a diversos ambientes que podem ser agressivos ou não e a degradação do material cimentício normalmente começa da superfície para o interior do material. Os principais fatores que permitem a penetração de agentes agressivos são a porosidade e a rugosidade do material. Santos e Júlio (2013) citam que os parâmetros mais utilizados para medição de rugosidade em três dimensões são H_{mm} , R_a e R_q , onde H_{mm} é o número definido entre a maior e menor medida de altura, também conhecido como rugosidade pico-vale, R_a representa a média aritmética dos valores absolutos de rugosidade enquanto R_q é o valor médio quadrático da rugosidade. O parâmetro R_a é o mais utilizado.

2.2 - Ataque ácido

Os ataques químicos podem ser classificados de acordo com a *ACI Committee 201* (ACI 201.2R-08, 2008), como: ataque ácido, ataque alcalino, carbonatação, ataque por cloretos, lixiviação e ataque por sulfatos. O ataque ácido representa um tema preocupante devido à propagação de danos de estruturas de concreto em todo o mundo em decorrência da ação deletéria de ácidos orgânicos e inorgânicos. Como a matriz cimentícia é básica, pode-se escrever a reação ácido/base, de forma geral, como:



Gruyaert *et al.* (2012) e Bertron *et al.* (2005a) explicam o mecanismo de reação das fases hidratadas de concreto em contato com soluções ácidas. Quando os ácidos entram em contato com a matriz cimentícia, o hidróxido de cálcio, que é a fase mais vulnerável no sentido de ataque ácido, produz sais solúveis em água. Quando há lixiviação desses sais, ocorre aumento da porosidade, queda de resistência mecânica e, posteriormente, pode ocorrer corrosão das armaduras da estrutura. Com o aumento da porosidade, o pH nos poros diminui e os hidratos do cimento gradualmente tornam-se instáveis. O resultado final é uma desintegração total do material.

Bertron *et al.* (2005b) identificaram que a composição química do cimento é um dos parâmetros que influenciam a durabilidade do concreto analisando o comportamento dos elementos constituintes da pasta (Ca, Si, Al,

Fe e Mg) em soluções ácidas. Em um relevante estudo conduzido pelo grupo foram feitas quatro pastas de cimento, sendo uma de referência com 100% de cimento Portland e as demais seguindo as seguintes proporções: 32% de cimento e 68% de escória de alto forno; 90% de cimento e 10% de sílica ativa, e 50% de cimento e 50% de cinza volante. A estabilidade química aparente dos principais elementos foi avaliada pela introdução de uma taxa de dissolução, definida para um determinado elemento e um dado aglomerante, dividindo a proporção em massa de elemento libertado em solução após 6 h pela massa inicial do elemento na amostra. Os resultados mostraram taxas mais baixas de dissolução para silício, alumínio e ferro, de acordo com a composição da zona alterada de monólitos imersos em solução agressiva sem agitação. Isso confirma que as quantidades de Si, Al e Fe são parâmetros favoráveis para avaliar a resistência química das pastas. Também foi confirmado que o cálcio apresentou a maior taxa de dissolução entre todos os elementos, resultado já conhecido. Além disso, os resultados mostraram uma alta taxa de dissolução para magnésio, cujos valores já são limitados em cimentos. A comparação da variação do pH das soluções contendo ácidos e as pastas mostrou a ordem decrescente de resistência química: cimento com escória, cimento Portland com cinza volante, com sílica ativa e, por fim, a pasta de referência.

Os ácidos podem ser inorgânicos e orgânicos. A diferença entre eles é feita, principalmente, com base na presença do carbono (C) como elemento químico principal do composto e pela capacidade de formar cadeias curtas ou longas, características estas que estão presente em qualquer substância orgânica. Os ácidos inorgânicos são de origem mineral e dividem-se em hidrácidos, quando não apresentam oxigênio em sua combinação, e oxiácidos, quando esse átomo faz parte de sua estrutura. Concretos utilizados onde esses ácidos são fabricados, armazenados ou usados requerem uma proteção contra esse tipo de ataque. Entre os ácidos inorgânicos, somente o ácido sulfúrico ocorre naturalmente em solos e águas subterrâneas.

Os ácidos orgânicos, por sua vez, são aqueles que têm suas origens na natureza. Eles são muito mais numerosos do que os ácidos inorgânicos e seus efeitos sobre concreto são muito mais difíceis de prever (Eglinton, 1997). De forma geral, os ácidos orgânicos, que são ácidos fracos, se dissociam parcialmente em água e reagem com os compostos hidratados e anidros do

cimento para formar, principalmente, sais de cálcio. Esses sais podem proteger a matriz de cimento ou aumentar a intensidade de sua degradação, dependendo da sua solubilidade (Gruyaert *et al.*, 2012).

Um ácido fraco é caracterizado por uma zona tampão (*buffer*, em inglês), ou seja, quando o pH da solução é próximo ao valor da constante de dissociação, uma adição de base provoca uma ligeira variação do pH. Deste modo, para um ácido fraco, a concentração de ácido é mais significativa do que o pH da solução (Bertron e Duchesne, 2013).

Os ácidos orgânicos reagem de maneira diferente com as fases hidratadas e anidras da pasta de cimento (hidróxido de cálcio, C-S-H, aluminatos hidratados, C₃S e C₂S) para resultar em sais mais ou menos solúveis (Bertron e Duchesne, 2013). Bertron *et al.* (2005b) estudaram o efeito do pH no ataque químico de ácidos orgânicos em pastas de cimento endurecidas para simular esterco líquido. Foram confeccionadas duas pastas: uma de referência CEM I (com 100% de cimento Portland comum) e uma CEM III, que contém 32% de cimento Portland comum e 68% de escória de alto forno. As soluções foram os ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e valérico em concentrações de 2 g/l e 9,6 g/l de NaOH para levar o pH para 4 e 6, respectivamente. O cimento com escória apresentou comportamento superior ao de referência com base em análises de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por absorção atômica (medida de pH e dos cátions Ca, Si, Al, Fe e Mg).

Larreur-Cayol *et al.* (2011) estudaram a agressividade de diferentes ácidos orgânicos em amostras de concreto (Figura 2.5). A agressividade do ácido oxálico na matriz de cimento foi nula. O ácido tartárico (C₄H₆O₆), nas primeiras idades, se mostrou similar ao oxálico (H₂C₂O₄). Somente após 60 dias que começou a se observar perda de massa em decorrência da ação do ácido tartárico. Os ácidos mais agressivos a matriz cimentícia foram o cítrico e o acético, que resultaram em variação de massa do concreto nas primeiras idades. O ácido cítrico foi o mais agressivo, a zona alterada das amostras foi progressivamente e rapidamente dissolvida e as amostras foram completamente dissolvidas depois de 100 dias de imersão.

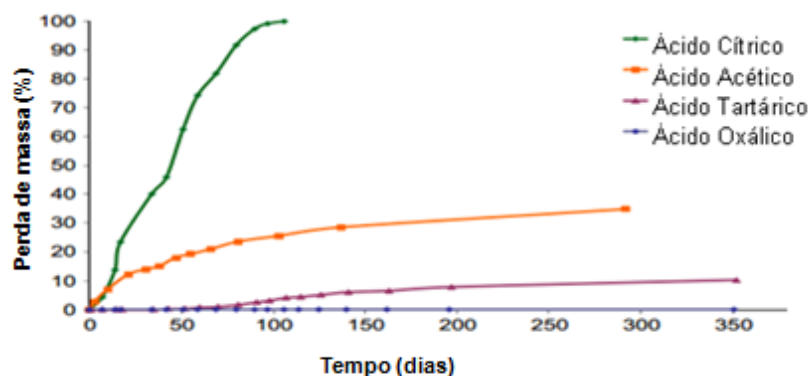


Figura 2.5 – Cinética de degradação de amostras de concreto expostas a ácidos orgânicos de acordo com o tempo de imersão relativa à perda de massa (Adaptado de Larreur-Cayol *et al.*, 2011).

Outro exemplo de ácido orgânico é o vinhoto, que é um efluente da indústria de destilaria e fermentação da cana-de-açúcar e que tem pH em torno de 4,5, conforme Bertron e Duchesne (2013). Os ácidos encontrados no vinhoto são, principalmente, láctico, glicólico, málico, cítrico e aconítico. Conforme a Tabela 2.3, o ácido láctico é o principal ácido encontrado no vinhoto, com concentrações entre 1,7 e 6,3 g/l dependendo da amostra. Os ácidos cítrico, glicólico e aconítico também são representativos (Bertron e Duchesne, 2013). Nas destilarias de álcool, onde gerado uma quantidade entre 10 a 15 litros para cada litro de etanol produzido (Rossilo–Calle, 2005), o vinhoto é normalmente transportado por dutos e calhas de concreto, como mostrado no exemplo da Figura 2.6. Essas estruturas são rotineiramente reparadas ou substituídas pela ação agressiva do vinhoto. De acordo com a CONAB (2016), a produção de etanol total da safra 2015/2016 foi de 30,5 bilhões de litros. Dessa forma, uma quantidade estimada em 305 bilhões de litros de vinhoto foi produzida durante esse período.



Figura 2.6 – Calha de escoamento de vinhoto.

Tabela 2.3 – Composição dos ácidos de vinhoto do caldo de cana e do melão de cana (mg/l) – Bertron e Duchesne, 2013.

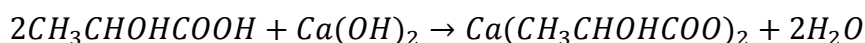
Ácido	Caldo de cana	Melão de cana				
		1	2	3	4	5
Oxálico	7,5	66	97,5	29	21	-
Glicólico	NM	1560	1900	930	1860	-
Málico	NM	NM	62,5	NM	NM	1068
Xiquímico	1	96,5	81	72,5	72,3	-
Lático	1680	7240	6260	4460	3700	3880
Cítrico	ND	570	2000	338	383	353
Cis-aconítico	62,4	24	480	350	345	2101
Trans-aconítico	217	28	845	734	784	5896
Fumárico	NM	NM	14	43	41	-

ND – não detectável; NM – não mensurável.

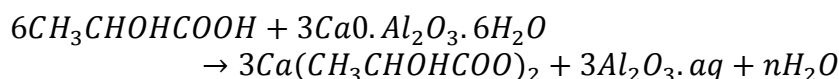
As reações de compostos cimentícios com os ácidos láctico e acético, que são os principais constituintes do vinhoto (Bertron e Duchesne, 2013), são descritas a seguir:

▪ **Ácido láctico**

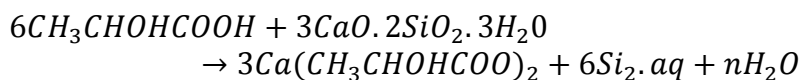
Hidróxido de cálcio:



Aluminato de cálcio hidratado:

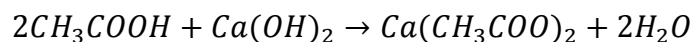


C-S-H:

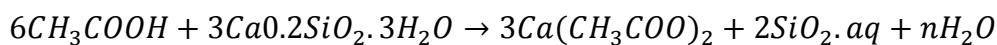


▪ **Ácido acético**

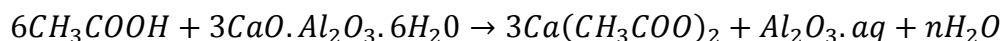
Hidróxido de cálcio:



Aluminato de cálcio hidratado:



C-S-H:



A fim de demonstrar o efeito benéfico de materiais cimentícios suplementares com respeito à durabilidade, são descritos a seguir alguns estudos com diferentes materiais pozolânicos expostos a ambiente ácido.

Oueslati e Duchesne (2012) estudaram os efeitos da substituição de cimento por escória de alto forno e metacaulim nas propriedades de argamassas imersas em ácido acético (pH igual a 4). Argamassas com substituição parcial de 80% de escória de alto forno e argamassas com substituição parcial de 20% de metacaulim em massa de cimento ficaram íntegras após dois meses de imersão, enquanto a argamassa de referência, sem substituição, sofreu fissuração. O tempo de cura prolongado foi benéfico em todas as amostras por diminuir significativamente a porosidade, a perda de massa e a profundidade da zona alterada e aumentar a resistência à compressão. Concluiu-se que as substituições do cimento Portland, tanto a escória de alto forno quanto o metacaulim, oferecem incremento de resistência ao ataque de ácidos orgânicos. A substituição de cimento por escória de alto forno apresentou menor perda de massa e profundidade da zona alterada enquanto a argamassa com substituição parcial de metacaulim obteve maior resistência à compressão após a imersão no ácido.

Estudos de Chatveera e Lertwattanaruk (2011) investigaram a durabilidade de concretos convencionais com alta relação água-aglomerante com base em ensaios de retração por secagem, retração autógena, profundidade de carbonatação e perda de massa em concretos expostos a ataques por ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄). Neste estudo, o cimento do concreto de referência foi substituído por 20% e 40% de cimento por cinza da casca do arroz preta (78% de sílica). Os resultados demonstraram que a substituição de 20% de cimento por esse material aumentou a durabilidade do concreto expostos aos ataques ácidos.

Kannan e Ganesan (2014) estudaram as propriedades de durabilidade de concreto auto adensável contendo cinza da casca de arroz, metacaulim e a combinação de cinza da casca de arroz e metacaulim (1:1). Os resultados das amostras expostas a 5% de ácido clorídrico mostraram que a menor perda de massa foi obtida na substituição de 20% de cinza da casca de arroz, conforme a Figura 2.7.

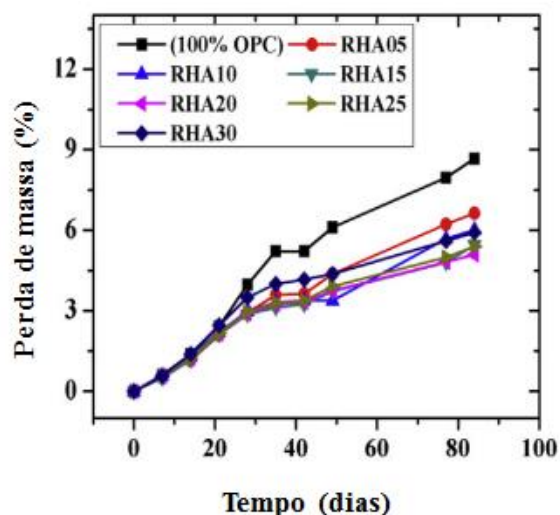


Figura 2.7 – Perda de massa durante a imersão de 5% de ácido clorídrico em concreto com cinza da casca de arroz (Adaptado de Kannan e Ganesan (2014)).

Ramasamy (2012) estudou as propriedades de durabilidade de concretos com cinza da casca de arroz. O autor atribuiu o aumento de resistência ao ataque ácido no concreto contendo cinza da casca de arroz comparado ao concreto de controle (sem cinza) à redução da permeabilidade dos concretos com cinza. Além disso, o autor enfatizou que a reação pozolânica desencadeada pela cinza, e que resultou na conversão do hidróxido de cálcio (atacado pelo ácido) em C-S-H, aumentou a resistência do concreto ao ataque ácido.

O pH varia dependendo do tipo de concreto (sem ou com pozolanas), conforme os resultados de Gruyaert *et al.* (2012), que indicaram que o concreto sem adições tem maior capacidade de neutralização, sugerindo, assim, redução nas reações de descalcificação do CH, CaCO_3 e C-S-H durante períodos de tempo maiores. Por outro lado, concretos com escória de alto forno apresentaram maior resistência química ao ataque ácido.

Fan *et al.* (2010) estudaram as propriedades do concreto em um ambiente simulado de chuva ácida por 180 dias com ensaio de compressão, módulo de elasticidade, profundidade da corrosão, perda de massa, entre outros, que foram estatisticamente analisadas. Através de observações visuais, os pesquisadores observaram que as amostras condicionadas em ambiente mais ácido foram as que mais sofreram deterioração. A Figura 2.8 apresenta os resultados de variação de massa da amostra de concreto em relação ao tempo de imersão na solução. A série 1 é a referência e foi exposta em água pura (pH

7,0). As séries 2 a 4 foram expostas a ambiente com pH variando de 3,5, 2,5 e 1,5, respectivamente. Foi observado um pequeno ganho de massa nas amostras imersas em água e soluções ácidas com valores de pH de 3,5 e 2,5. Também foi observado um pequeno acréscimo na resistência à compressão das amostras na fase inicial de imersão. Contudo, quando o tempo de imersão chegou ao valor crítico (45 dias), a resistência das amostras sofreu redução. O tempo crítico foi determinado pela acidez da solução. Quanto maior a acidez, menor tempo crítico de ataque. O mesmo aconteceu com o módulo de elasticidade.

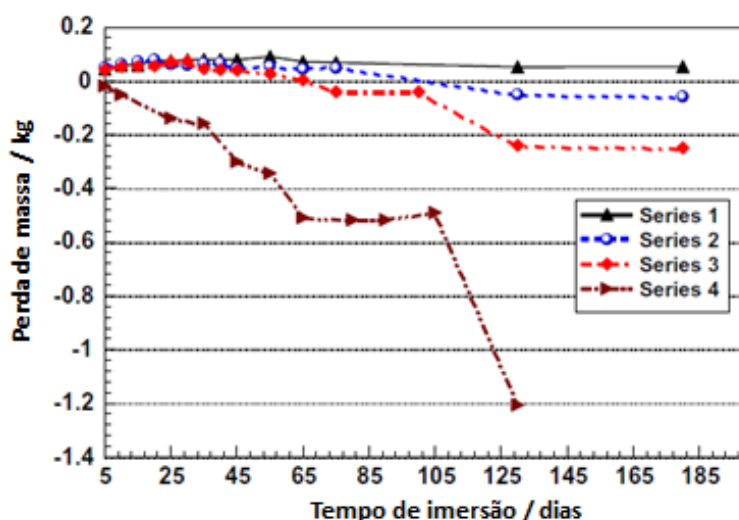


Figura 2.8 – Relação entre perda de massa do concreto com o tempo de imersão (Fan *et al.*, 2010).

Diversas pesquisas utilizaram o teor de 20% de substituição de cimento por cinza da casca de arroz. Chao-Lung *et al.* (2011) constataram que o teor de substituição é adequado para que o concreto apresente resistência à compressão equivalente ao concreto sem substituição de cimento por cinza da casca de arroz, sem efeitos adversos nas propriedades de durabilidade. Os autores afirmaram que é possível obter concretos com cinza da casca de arroz com propriedades comparáveis ou melhores que concretos sem esse material. Cordeiro (2006) observou melhoria em durabilidade (menor penetração de íons cloreto, menor absorção de água e refinamento de poros) em concretos com essa taxa de substituição (20%) de cimento por cinza da casca de arroz em comparação com concretos de referência. Cordeiro (2006) destacou, ainda, que as variações das características da cinza da casca de arroz são função da composição química da casca e das condições de queima adotadas. Com base

nos estudos apresentados, nesse trabalho foi utilizado esse teor de substituição de 20% do volume de cimento por cinza da casca de arroz em dois dos quatro tipos de concreto que foram confeccionados.

Diante da fundamentação apresentada, esta pesquisa visa estudo que forneça dados mais concisos, no que tange à durabilidade de concretos sujeitos ao ataque por um tipo específico de ácido orgânico. A pesquisa considerou diferentes ensaios experimentais para caracterizar os tipos de concretos sujeitos continuamente ao vinhoto. Acredita-se, com isto, dar uma contribuição importante ao estado da arte sobre a durabilidade de sistemas cimentícios sujeitos ao ataque ácido.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desenvolvido nessa pesquisa contou com as seguintes etapas:

- aquisição e caracterização dos materiais;
- dosagem, moldagem, cura por 28 dias em água saturada com cal e caracterização mecânica dos concretos;
- manutenção em vinhoto por 180 dias;
- caracterização durante e após ataque por meio de ensaios de resistência à compressão, módulo de elasticidade, resistência à tração por compressão diametral, variação de massa, absorção de água, inspeção visual para verificação de corrosão em barras de aço, variação de pH, difratometria de raios X e microscopia confocal a laser.

Foram produzidos quatro tipos de concreto para comparação do ataque ácido por vinhoto, sendo dois concretos de resistência à compressão convencional (resistência característica de aproximadamente 40 MPa) e outros dois de alta resistência (acima de 55 MPa). Para cada classe de resistência, um tipo teve 20% de substituição parcial do volume de cimento por cinza da casca do arroz (CCA). A Figura 3.1 apresenta a idade em que os concretos foram ensaiados.

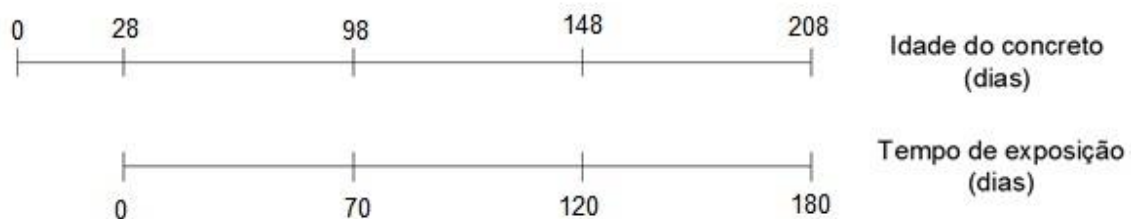


Figura 3.1 – Idades de referência para ensaios de caracterização dos concretos.

3.1 - Obtenção e caracterização dos materiais

Os materiais utilizados nos concretos foram: cimento Portland CP V, areia quartzosa, brita granítica, cinza da casca do arroz, aditivo

superplastificante e água. A seguir são apresentadas as principais características físicas e químicas desses materiais.

3.1.1 - Cimento Portland de alta resistência inicial

Um cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI – Holcim, Cantagalo-RJ) foi selecionado para a produção dos concretos. A Tabela 3.1 mostra a composição química do cimento determinada por espectroscopia de raios X por Alvarenga (2016), que utilizou um cimento do mesmo lote de produção. O CP V apresentou densidade igual a 3100 kg/m³ e finura Blaine igual a 473 m²/kg. O resultado da granulometria está apresentado na Figura 3.3.

Tabela 3.1 – Composição dos óxidos do cimento Portland de alta resistência inicial (Alvarenga, 2016).

Composto	Massa (%)
CaO	74,4
SiO ₂	13,3
Al ₂ O ₃	4,0
SO ₃	3,2
Fe ₂ O ₃	2,3
K ₂ O	1,1
MnO	0,1
Perda ao fogo	1,6

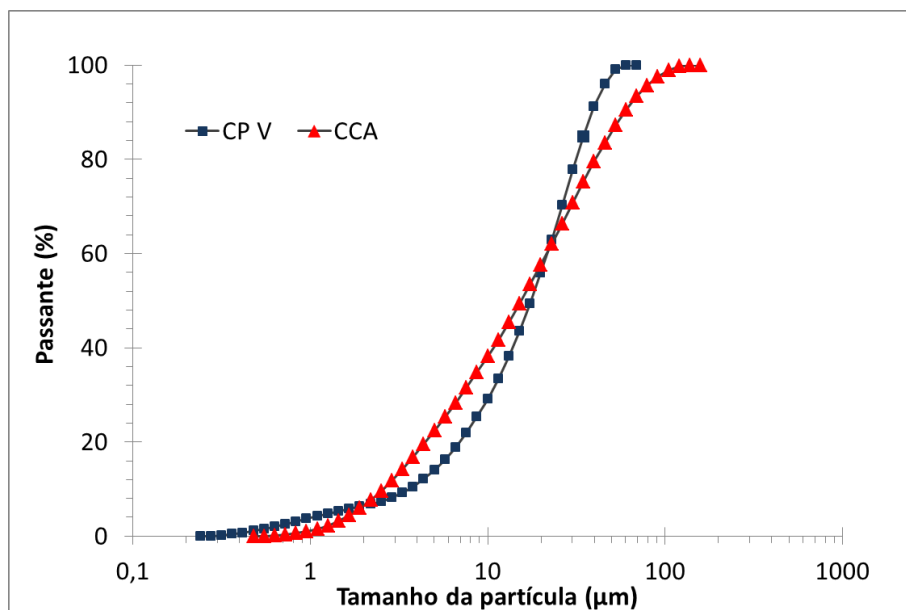


Figura 3.2 – Resultados das granulometrias da cinza da casca de arroz e do cimento de alta resistência inicial.

3.1.2 - Cinza da casca do arroz

Nesse trabalho foi utilizada uma cinza da casca de arroz (CCA) comercial (CCA Silcca Nobre, Alegrete-RS). Os ensaios de espectroscopia e difratometria de raios X indicaram alto teor de sílica amorfa presente na cinza (Alvarenga, 2016), conforme mostram a Tabela 3.2 e a Figura 3.3, respectivamente. A análise de difratometria de raios X foi feita no difratômetro BRUKER D8 Focus, do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ, com tubo de Cu-K α (40 kV/40 mA), coleta entre 8 e 60° (2 θ), velocidade do goniômetro de 0,02°/passo e tempo de contagem de 1 s por passo.

Tabela 3.2 – Percentual de óxidos da CCA obtido por espectroscopia de raios X (Alvarenga, 2016).

Óxido	Massa (%)
SiO ₂	91,9
K ₂ O	2,2
SO ₃	1,4
CaO	0,8
MnO	0,3
Fe ₂ O ₃	0,1
Perda ao fogo	3,3

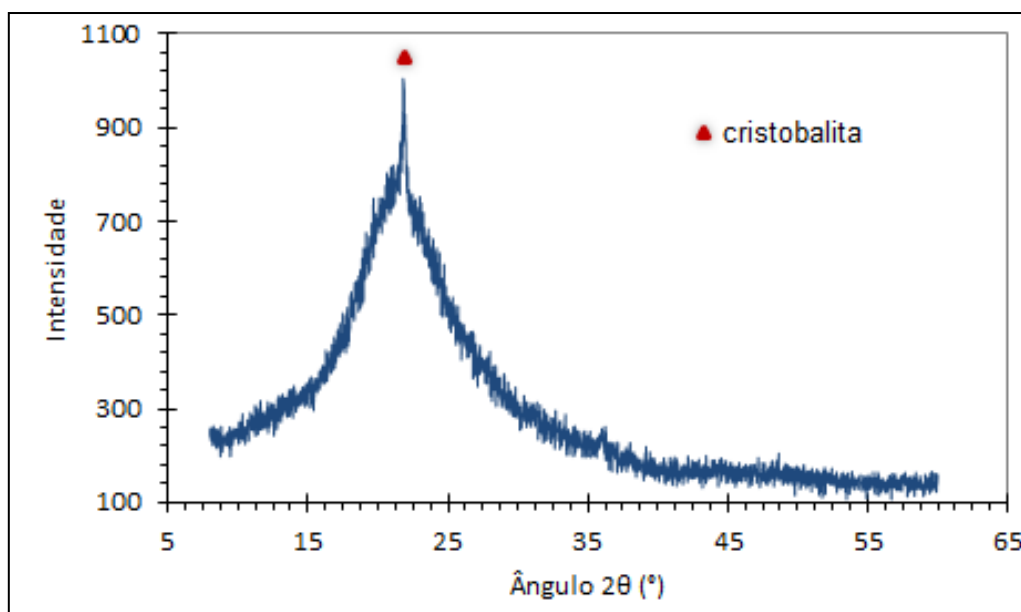


Figura 3.3 – Difratograma de raios X da cinza da casca de arroz (Alvarenga, 2016).

A Figura 3.4 apresenta o resultado das leituras da condutividade elétrica para a CCA realizadas durante 20 min, conforme a técnica proposta por Luxán *et al.* (1989), o método monitora a variação da condutividade elétrica no intervalo de 2 minutos da inclusão da cinza à mistura. Conforme descrito por Lúxan *et al.* (1989), o ensaio consiste na adição de 98,7 mg de hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ em 70 g de água destilada com temperatura de $40 \pm 1^\circ\text{C}$. Com o auxílio de um agitador magnético, a solução se estabiliza em 20 minutos, para então a inclusão de 1,75 g da cinza da casca de arroz.

A classificação proposta por Luxán *et al.* (1989) é apresentada na Tabela 3.3, onde ΔC é a variação de condutividade no intervalo de tempo de 2 minutos após a inclusão da cinza à solução alcalina.

Tabela 3.3 – Tabela de classificação da pozolanicidade do material, proposta por Lúxan *et al.* (1989).

Classificação do material	Varição da condutividade (ΔC)
Não pozolânico	$\Delta C < 0,4$
Pozolanicidade moderada	$0,4 < \Delta C < 1,2$
Alta pozolanicidade	$\Delta C > 1,2$

Pode-se observar que a condutividade elétrica diminuiu devido a menor quantidade de íons cálcio Ca^{+2} e hidroxilas $(\text{OH})^-$ na solução. A cinza ensaiada apresentou uma variação de condutividade de 0,56 mS/cm aos 2 minutos

(Alvarenga, 2016), o que a classifica como uma cinza de pozolanicidade moderada de acordo com a Tabela 3.3.

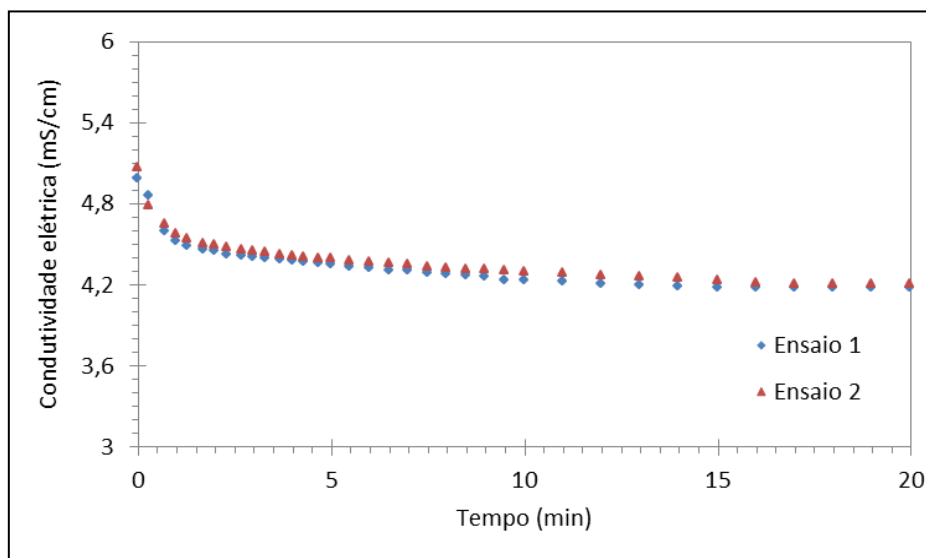


Figura 3.4 – Curvas de condutividade elétrica versus tempo para a CCA.

O ensaio de granulometria da CCA foi realizado em granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000 do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE (UFRJ) com amostra dispersa em água deionizada e tempo de dispersão de 30 minutos. Pela Figura 3.2 é possível observar que o tamanho característico D_{50} é igual a $15,5 \mu\text{m}$ e que a distribuição do tamanho das partículas da cinza é similar a do cimento Portland utilizado na pesquisa.

3.1.3 - Agregados

O agregado miúdo selecionado foi uma areia quartzosa média obtida no leito do Rio Paraíba do Sul, em Campos dos Goytacazes/RJ. O agregado graúdo utilizado foi uma brita “0” oriunda de rochas de granito fornecido pela pedreira Itaoca, localizada no distrito de Ibitioca, Campos dos Goytacazes. A Figura 3.5 apresenta as curvas granulométricas dos agregados graúdo e miúdo. A Tabela 3.4 apresenta as características físicas dos agregados empregados na pesquisa.

Tabela 3.4 – Características físicas dos agregados (Cordeiro et al.,2016).

Material	Densidade (kg/m ³)	Módulo de finura
Areia	2660	2,49
Brita	2670	4,93

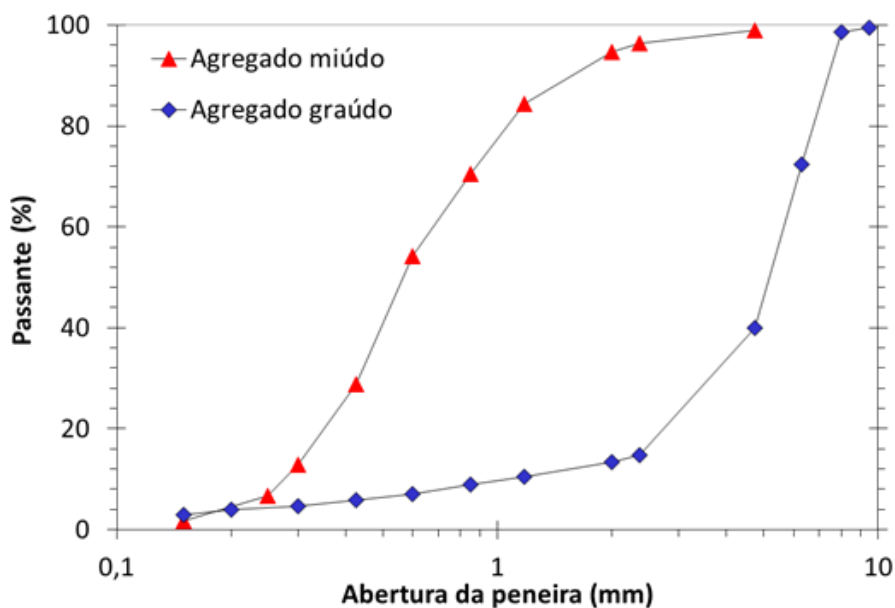


Figura 3.5 – Resultados das granulometrias dos agregados miúdo e graúdo.

3.1.4 - Aditivo químico

Um aditivo superplastificante com base em cadeia de éter carboxílico Glenium 51 (BASF, São Paulo-SP), com teor de sólidos de 32,6% e densidade de 1210 kg/m³ foi utilizado para confecção dos corpos de prova.

3.1.5 - Água

O fornecimento de água foi proveniente da concessionária Águas do Paraíba, empresa responsável pela rede de abastecimento do Município de Campos dos Goytacazes/RJ.

3.2 - Dosagem e mistura dos concretos

Dois concretos de referência foram dosados para valores de resistência à compressão, aos 28 dias, aproximadamente iguais a 40 e 55 MPa com o auxílio do programa computacional Betonlab Pro 3, que utiliza o Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) desenvolvido por De Larrard (1999). O Programa Betonlab Pro 3 consiste de um otimizador de misturas e apresenta ótima correlação com propriedades do concreto nos estados fresco e endurecido, como abatimento do tronco de cone, resistência à compressão e módulo de elasticidade. Os parâmetros de entrada no programa foram obtidos na pesquisa de Alvarenga (2016) e maiores detalhes sobre procedimentos de

dosagem com uso do MEC podem ser obtidos em Cordeiro (2006) e Barroso (2011).

A partir dos dois concretos de referência, denominados REF40 e REF55, foram dosados dois outros concretos com a substituição de 20% do volume de cimento por um volume equivalente de CCA. Esses dois novos concretos foram denominados de CCA40 e CCA55. Os valores de relação água-aglomerante utilizados nos concretos REF40 e CCA40 e REF55 e CCA55 foram mantidos constantes em 0,59 e 0,44, respectivamente. A Tabela 3.5 apresenta a composição dos quatro concretos em kg/m³. A única alteração na composição dos concretos CCA40 e CCA55 foi a dosagem de superplastificante para o ajuste da consistência dos concretos, além da substituição de cimento por CCA, obviamente.

Tabela 3.5 – Composição dos concretos (kg/m³).

Materiais	REF40	CCA40	REF55	CCA55
Cimento Portland	387,40	309,92	511,60	409,28
Cinza da casca de arroz	-	52,24	-	68,98
Areia	832,93	832,93	719,77	719,77
Brita	893,70	893,70	905,20	905,20
Água	229,25	213,69	225,81	210,62
Superplastificante	0,867	1,733	1,467	2,067

A mistura dos concretos foi feita em misturador de eixo vertical planetário (Figura 3.6), com capacidade máxima de 120 litros, previamente umedecido, conforme a sequência descrita abaixo:

1º etapa: mistura por trinta segundos do cimento (ou cimento e cinza previamente misturados) com a brita;

2º etapa: mistura por um minuto, incluindo metade da água e o total de superplastificante;

3º etapa: mistura por três minutos acrescentando a areia e o restante da água;

4º etapa: parada do misturador por um minuto e raspagem de suas paredes;

5º etapa: mistura por mais um minuto.



(a) (b)
Figura 3.6 – Aspecto final da mistura CCA55.

Após 10 min do final da mistura, o abatimento do tronco de cone foi determinado de acordo com os procedimentos da NBR NM 67 (1998). A Figura 3.7 apresenta um exemplo da determinação do valor de abatimento para o concreto REF55. Os resultados dos ensaios no estado fresco mostraram que os valores do abatimento foram de 165 mm para o REF40, 120 mm para o CCA40 e REF55 e 95 mm para o CCA55.



Figura 3.7 – Ensaio de abatimento do tronco de cone do REF55.

Após a mistura, os concretos foram moldados em cilindros metálicos em duas camadas (Figura 3.8). Em cada camada foi realizado adensamento em mesa vibratória por 1 min. Os corpos-de-prova foram mantidos nos moldes por 24 h em ambiente úmido. Para cada tipo de mistura, foram produzidos 33 corpos de provas cilíndricos de 7,5 cm de diâmetro e 15 cm de altura para verificação de perda de massa (8 corpos de prova), absorção d'água (6 corpos de prova), resistência à compressão(16 corpos de prova), difratometria de raios

X e microscopia confocal a laser (3 corpos de prova) e 13 corpos de prova cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura para ensaios de resistência à tração por compressão diametral (8 corpos de prova) e corrosão (5 corpos de prova).

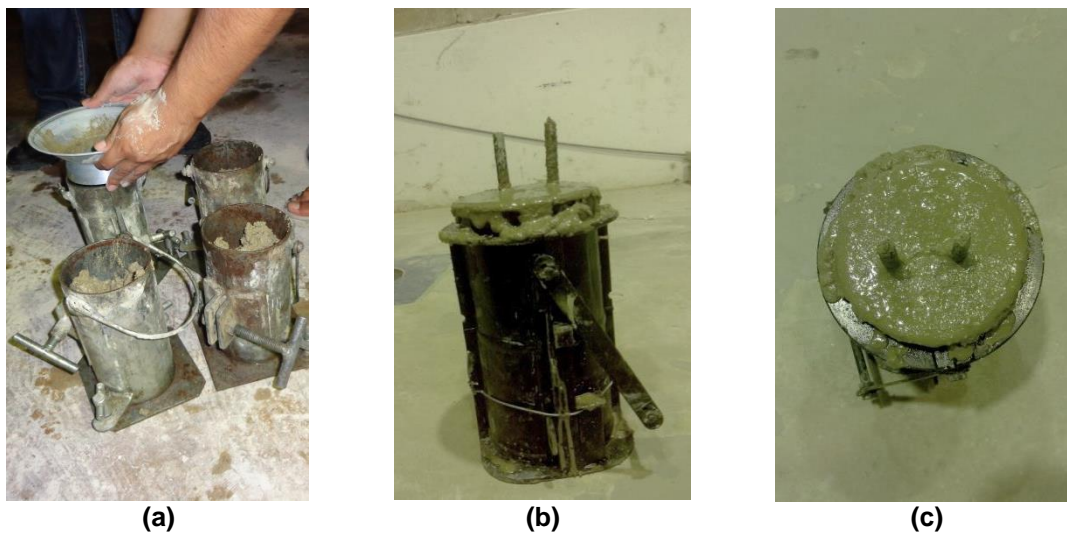


Figura 3.8 – Confeção dos corpos de prova de concreto: primeira camada para adensamento dos corpos de prova sem barras de aço (a); segunda camada dos corpos de prova com barras de aço (b); vista superior do corpo de prova com barras de aço (c).



Figura 3.9 – Corpos de prova em água saturada com cal.

Os corpos de prova foram cortados, faceados ou preparados de acordo com os tipos de ensaios que foram realizados (Figura 3.10 (a)). Para ensaio de absorção total, os corpos de prova de 7,5 de diâmetro e 15 cm de altura foram cortados em três partes. Os corpos de prova de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura para resistência à tração por compressão diametral foram cortados pela metade. Os corpos de prova dos ensaios de compressão foram faceados com torno mecânico e tiveram suas bases pintadas com duas demãos de verniz epóxi Rheopox para evitar a degradação das superfícies e assim, mantê-las

planas, evitando problemas na execução do ensaio após o ataque por vinhoto. As superfícies pintadas estão mostradas na Figura 3.10 (b).

Depois de um período de secagem da tinta de, no mínimo, 5 dias, os concretos passaram para o ambiente de ataque. Cabe ressaltar que após a cura de 28 dias em água saturada com cal (Figura 3.9) foram feitos ensaios para obter os dados de referência, ou seja, os dados iniciais, antes do ataque por vinhoto. Esses resultados estão descritos com o tempo zero.



Figura 3.10 – Corte (a) e pintura (b) das bases dos concretos antes do ataque ácido.

3.3 - Preparação do ambiente de exposição

O vinhoto, primeiramente, foi coletado na usina Canabrava em Campos dos Goytacazes/RJ. A medição do pH de uma amostra de vinhoto foi realizada utilizando um eletrodo combinado de vidro acoplado a um potenciômetro. O valor do pH dessa amostra foi de 3,47. A Tabela 3.6 apresenta a caracterização dos sólidos totais, fixos e voláteis desse vinhoto. Uma titulação potenciométrica de neutralização foi realizada para determinar os tipos de ácidos presentes no vinhoto. Em agitação constante, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/l numa amostra de 20 ml de vinhoto. A partir do ensaio de titulação foram encontrados os ácidos succínico, cítrico, málico e maleico presentes em sua composição, como mostra a Figura 3.11, usando como referência os valores obtidos por Alexander *et al.* (2013).

Com o término da safra na usina Canabrava, o vinhoto da parte final do experimento foi coletado na Usina Coagro, localizada no mesmo município, e que apresentou um vinhoto com as mesmas características do coletado

inicialmente, o que não comprometeu a continuidade do ataque. É importante destacar, ainda, que todos os concretos foram atacados simultaneamente e que a mudança de vinhoto ocorreu para os quatro concretos avaliados.

Tabela 3.6 – Concentração de sólidos totais, fixos e voláteis do vinhoto coletado na Usina Canabrava.

Parâmetros	Concentração	
	(mg/L)	(%)
Sólidos totais	33,8	100,0
Sólidos fixos	10,1	29,9
Sólidos voláteis	23,7	70,1

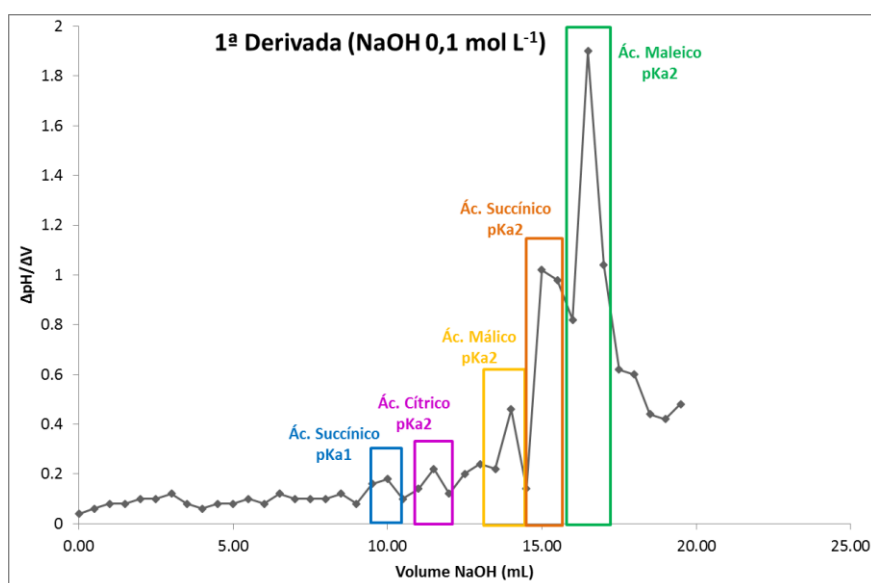


Figura 3.11 – Ácidos presentes no vinhoto da Usina Canabrava.

É importante salientar que o vinhoto foi coletado periodicamente nas usinas assim que o pH do vinhoto contido no experimento alcançava 5,8. O vinhoto foi coletado recém-saído do processo industrial (Figura 3.12), com temperaturas superiores a 80°C. Após o esfriamento do vinhoto coletado na usina, o vinhoto antigo, com pH de 5,8, foi retirado e descartado para então ser colocado o vinhoto novo a fim de que o pH se mantivesse ácido durante todo o período de exposição.



(a) (b)
Figura 3.12 – Coleta de vinhoto na Usina Canabrava (a) e Coagro (b).

Um sistema foi projetado com o objetivo de simular o ataque do vinhoto no concreto (Figura 3.13 e Figura 3.14). Os corpos de prova foram divididos em quatro caixas d'água, conforme ilustra a Figura 3.13, de acordo com os quatro tipos de misturas de concreto confeccionados. O dimensionamento das caixas d'água foi tal que o volume do vinhoto ocupasse três vezes o volume total dos corpos de prova (caixas d'água com volume de 150 litros).

O esquema de bombeamento foi feito semanalmente, da seguinte maneira: o vinhoto circulava sempre entre duas caixas d'água, ou seja, entre a caixa d'água com capacidade de 500 l e outra caixa d'água de 150 l que continha os corpos de prova de uma determinada classe de concreto, enquanto as caixas d'água restantes ficavam com as válvulas de entrada de vinhoto fechadas. Depois de um tempo de aproximadamente 2 min, fechava-se a válvula dessa caixa d'água e o bombeamento na caixa d'água seguinte começava. Esse procedimento foi repetido até completar as quatro caixas d'água do experimento. Na Figura 3.14 pode-se observar o esquema de bombeamento do vinhoto. Todos os corpos de prova ficaram continuamente imersos em vinhoto durante todo o período de avaliação, conforme a Figura 3.15.

O monitoramento do pH do vinhoto foi realizado semanalmente a fim de verificar as reações do ácido com o concreto. O aumento do pH do vinhoto, neste caso, foi resultante da neutralização com os produtos hidratados do concreto. A troca por vinhoto novo ocorreu sempre quando o pH atingia o limite de 5,9.



Figura 3.13 – Esquema de exposição dos corpos de prova submetidos ao ambiente de vinhoto: vista superior.



Figura 3.14 – Vista lateral do esquema de bombeamento do vinhoto entre as caixas d'água.



Figura 3.15 – Corpos de prova em exposição ao vinhoto.

3.4 Ensaios de caracterização dos concretos

A avaliação do desempenho dos concretos, antes, durante e após a exposição ao vinhoto em diferentes idades, foi feita por meio de ensaios de laboratório. Os ensaios foram divididos em três grupos, a saber:

- propriedades físicas: variação de massa e absorção de água;
- propriedades mecânicas: resistência à compressão, módulo de elasticidade e tração por compressão diametral;
- propriedades de durabilidade: inspeção visual de corrosão das barras de aço e indicador fenolftaleína.

Além dos testes macroscópicos, ensaios analíticos de difratometria de raios X e microscopia confocal a laser foram realizados para avaliar as possíveis alterações estruturais e microestruturais nos concretos ao longo do período de exposição.

Os corpos de prova foram monitorados semanalmente para verificação da variação de massa. Para esse ensaio, oito amostras cilíndricas de cada tipo de concreto foram lavadas, secas em estufa a 60°C por 7 dias e sua massa seca foi determinada (Figura 3.16 (a)). Depois de colocadas em ambiente agressivo (vinhoto), as amostras foram retiradas semanalmente do ambiente de ataque, lavadas e pesadas saturadas com a superfície seca em uma balança Geahka BK6000 com precisão de $\pm 0,01$ g, como ilustra a Figura 3.16 (b).

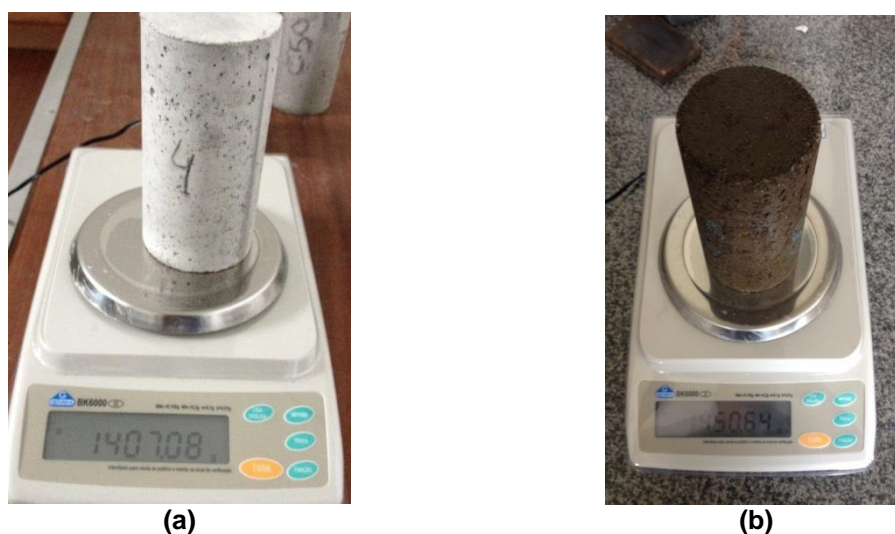


Figura 3.16 – Pesagem dos corpos de prova para o ensaio de variação de massa: antes do ataque (a) e durante o ataque (b).

A variação de massa é indicada na Equação 3.1.

$$\Delta M = \frac{M_{SSSi} - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Onde:

ΔM é a variação de massa, em porcentagem;

M_{SSSi} é a massa do corpo de prova saturada com superfície seca no tempo, $7 \leq i \leq 180$ dias;

M_S é a massa inicial seca em estufa, antes do ataque.

No ensaio de absorção d'água (NBR 9778, 2009) foram calculadas a massa específica aparente, a porosidade aparente e a absorção total dos concretos endurecidos de acordo com as Equações 3.2, 3.3 e 3.4, respectivamente. Para uma validação estatística de todos os dados obtidos dos ensaios de absorção d'água dos concretos, empregou-se a Análise de Variância, através do programa computacional Assistat 7.7 Beta (2015), onde se empregou o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade e considerou-se o experimento como um delineamento inteiramente casualizado (DIC). A Figura 3.17 ilustra as etapas do ensaio de absorção que consiste na pesagem do material saturado imerso em água, saturado com superfície seca e material seco em estufa. As amostras foram retiradas da cura ou do ambiente de vinhoto, lavadas e colocadas em água deionizada por sete dias para pesagem da massa saturada e imersa em água e massa saturada. Após esses procedimentos, as amostras se mantiveram em estufa com temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ por uma semana para a obtenção da massa seca dos materiais.

$$\delta = \frac{m_S}{m_S - m_I} \quad \text{(Equação 3.2)}$$

$$P = \frac{m_T - m_S}{m_T - m_I} \cdot 100 \quad \text{(Equação 3.3)}$$

$$A = \frac{m_T - m_S}{m_S} \cdot 100 \quad \text{(Equação 3.4)}$$

Sendo:

δ : massa específica do material;

P: porosidade;

A: absorção d'água;

m_T : massa saturada em água;
 m_S : massa seca;
 m_I : massa saturada e imersa em água.

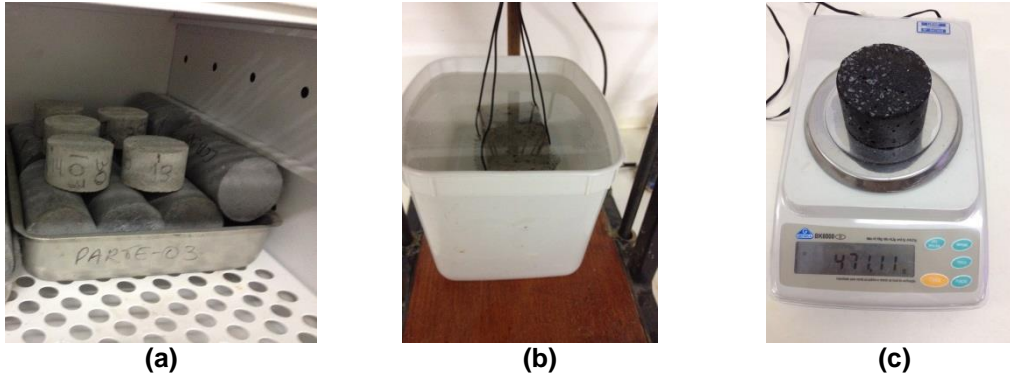


Figura 3.17 – Etapas do corpo de prova no ensaio de absorção: (a) secagem em estufa, (b) pesagem da amostra saturada e imersa em água, (c) pesagem da amostra saturada com superfície seca.

A fim de avaliar o efeito da exposição contínua dos diferentes tipos de concreto nas propriedades mecânicas foram realizados ensaios de resistência à compressão e de tração por compressão diametral. Os concretos foram avaliados após o período de cura de 28 dias (idade de 0 dia) e nas idades fixadas do período de exposição (70, 120 e 180 dias). Cabe ressaltar que a resistência à compressão foi realizada nas idades, 0, 120 e 180 dias em três amostras para cada tempo de exposição. Foram realizados, ao menos, três ensaios para a média dos valores de resistência à compressão, módulo de elasticidade e tração por compressão diametral nas idades estudadas. Os resultados dos ensaios mecânicos foram validados estatisticamente por meio de uma Análise de Variância dos dados obtidos, através do programa computacional Assistat 7.7 Beta (2015), onde também foi empregado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade e foi considerado o experimento como um delineamento inteiramente casualizado (DIC).

A NBR 5739 (2007) descreve os procedimentos para o ensaio de resistência à compressão dos corpos de prova cilíndricos de concreto (Figura 3.18). Também foi determinado o módulo de elasticidade das amostras (NBR 8522, 2008) e resistência à tração por compressão diametral (Figura 3.19) ou Ensaio Brasileiro, conforme a NBR 7222 (2011). Os ensaios de resistência à compressão e tração por compressão diametral foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu UH-F500kNI do Laboratório de Engenharia Civil na UENF nas idades de 0 e 70 dias de exposição. Nas idades

de 120 e 180 dias, os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu UH-F1000kNI do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ com velocidade de ensaio de 0,5 mm/min, que foi a mesma taxa utilizada anteriormente. Transdutores elétricos foram utilizados para leitura dos deslocamentos longitudinais dos corpos de prova durante os ensaios. A partir dos valores de deslocamento e de força gravados durante o ensaio pelo sistema de aquisição Lynx (programa AQDados), os valores de resistência à compressão e de módulo de elasticidade foram calculados com o emprego das Equações 3.5 e 3.6. A resistência à tração por compressão diametral foi calculada com a Equação 3.7 a partir da força de ruptura e dos parâmetros geométricos dos corpos de prova.

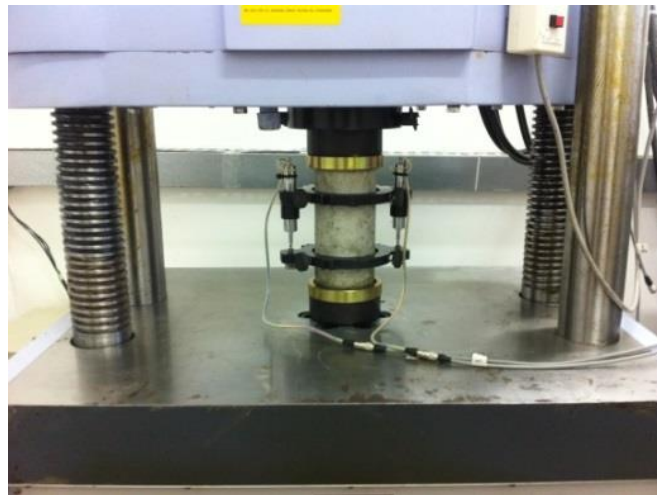


Figura 3.18 – Ensaio de resistência à compressão com aquisição de dados de força e deslocamento.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{(Equação 3.5)}$$

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{(Equação 3.6)}$$

Onde:

σ : tensão do concreto;

F: força aplicada;

A: área da seção transversal do corpo de prova;

E: módulo de elasticidade;

σ_1 : tensão correspondente a uma deformação em torno de $50 \mu\varepsilon$;

σ_2 : tensão correspondente a, aproximadamente, 40% da tensão máxima;

ε_1 : deformação de 50 $\mu\varepsilon$;

ε_2 : deformação correspondente à tensão σ_2 .



Figura 3.19 – Ensaio de tração por compressão diametral.

$$\sigma_t = \frac{2F_t}{\pi\phi L} \quad \text{(Equação 3.7)}$$

Onde:

F_t : força de ruptura;

ϕ : diâmetro médio do corpo de prova;

L : espessura média do corpo de prova.

A durabilidade dos concretos foi avaliada através de inspeção visual nos concretos com barras de aço em seu interior e indicador fenolftaleína. Para verificação de corrosão nos corpos de prova com barras de aço, foi realizada a limpeza das barras, antes da concretagem, com as seguintes etapas:

- imersão em aguarrás por 12 h;
- eliminação de resíduos de gordura e produtos de corrosão com acetona e esponja de aço;
- secagem das barras com flanela limpa.

Após a limpeza, as barras de aço, com aproximadamente 25 cm de comprimento, foram pintadas com três demãos de tinta anticorrosiva, deixando apenas 5 cm da barra sem tintura (Figura 3.20 (a)). A parte sem tintura ficou na parte central do corpo de prova, conforme o corte esquemático do corpo de prova apresentado na Figura 3.20 (b).

As prescrições da NBR 8890 (2008) foram adaptadas a essa pesquisa para confecção dos corpos de prova para verificação de corrosão e os moldes com as barras (simulando armaduras) foram montados com o correto posicionamento das barras de modo a obter cobrimentos de 20 e 30 mm.

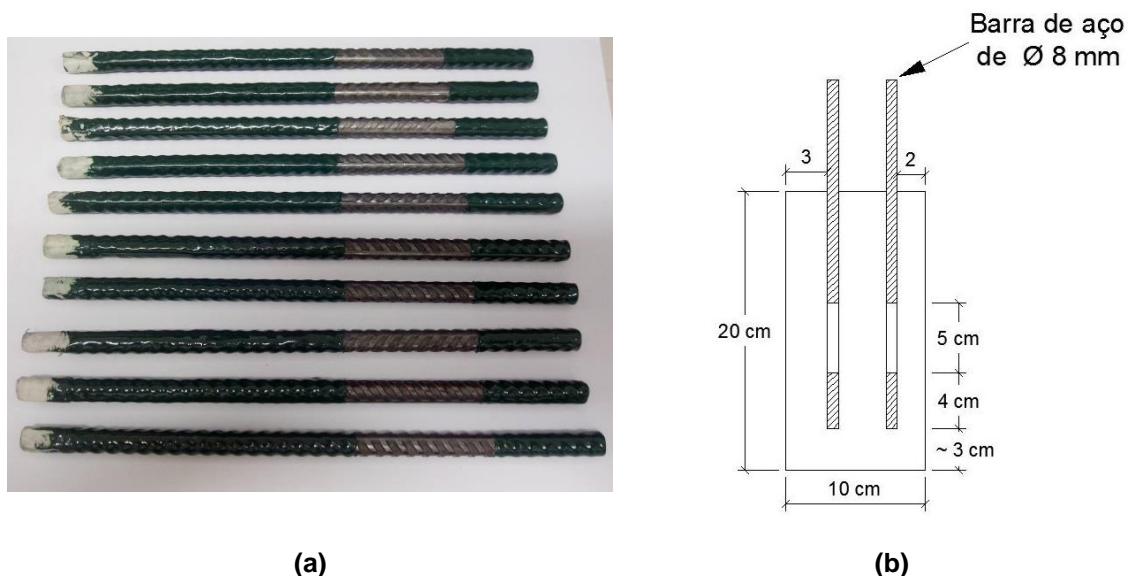


Figura 3.20 – Preparação das barras de aço com pintura anticorrosiva (a) e posicionamento no corpo de prova (b).

A fim de visualizar a alteração do pH dos corpos de prova ao longo do período de ataque por vinhoto e a lixiviação da portlandita, foi utilizado o método tradicional com borrifamento de solução de fenolftaleína (1% em etanol 60%). Assim, com o programa Image J, foi possível calcular a espessura da região degradada de cada concreto.

A difratometria de raios X foi utilizada, inicialmente, para a identificação das fases cristalinas dos concretos. Estas análises qualitativas foram feitas no difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, com radiação de cobre do Laboratório de Materiais Avançados da UENF. As condições experimentais adotadas foram: $15^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$, tempo de aquisição de 1 s, passo de $0,02^\circ$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram retiradas da parte externa dos corpos de prova, ou seja, da superfície exposta ao vinhoto. A razão de uma faixa angular estreita foi monitorar a presença de portlandita na extremidade dos corpos de prova pela intensidade do pico isolado em $4,9 \text{ \AA}$ ($18,09^\circ$ para radiação de cobre).

A microscopia confocal a laser (Figura 3.21) teve como objetivo avaliar a rugosidade da superfície dos corpos de prova. Para tal, o microscópio confocal

LEXT Olympus OLS4000 do Laboratório de Materiais Avançados da UENF com aumento de 108 vezes foi utilizado. As amostras inicialmente foram lixadas para a determinação da variação de rugosidade antes do período de exposição ao vinhoto (tempo zero). Após a realização do ensaio, as amostras foram colocadas cuidadosamente no vinhoto, sendo retiradas para execução do ensaio nas idades determinadas e recolocadas no vinhoto para a continuidade do ataque. O parâmetro analisado nesse ensaio foi a rugosidade (Ra), que representa a média aritmética dos valores absolutos de rugosidade.



Figura 3.21 – Microscópio confocal a laser do Laboratório de Materiais Avançados da UENF.

4 RESULTADOS

A variação de massa dos concretos REF40, REF55, CCA40 e CCA55 durante 180 dias de exposição pode ser observada na Figura 4.1. O REF40 foi o tipo de concreto que sofreu perda de massa mais acentuada dentre os concretos confeccionados. O concreto CCA55, por sua vez, foi o mais resistente ao ataque por vinhoto. Os concretos com classe de resistência menor (REF40 e CCA40) sofreram perda de massa desde o início do ataque, como é possível observar pela tendência decrescente das curvas, diferente das curvas dos concretos de resistências maiores (REF55 e CCA55) que, inicialmente, mantiveram suas massas constantes. Esse comportamento pode ser justificado pela inserção de líquido nas amostras depois da manutenção em vinhoto por estes ainda não estarem completamente saturados. Após 45 dias de ataque em vinhoto, porém, todas as misturas apresentaram perda de massa.

De modo geral, os concretos com substituição de cimento por CCA apresentaram menor perda de massa quando comparados aos de referência. Isso pode ser atribuído à influência da CCA na microestrutura do concreto. A substituição de cimento por CCA diminuiu a perda de massa durante o ataque ácido também em outros estudos, como em Kannan e Ganesan (2014), de Sensale (2010) e Chatveera e Lertwattanak (2011). O mesmo comportamento foi observado nas misturas REF40 e CCA40 que, após o período inicial de imersão, o concreto de referência REF40 apresentou perdas de massa consideravelmente maiores que a observada para o CCA40. A mesma afirmação pode ser feita em relação ao REF55 e CCA55, ressaltando que esses concretos têm menor relação água/aglomerante e, como esperado, apresentaram menores valores de perda de massa.

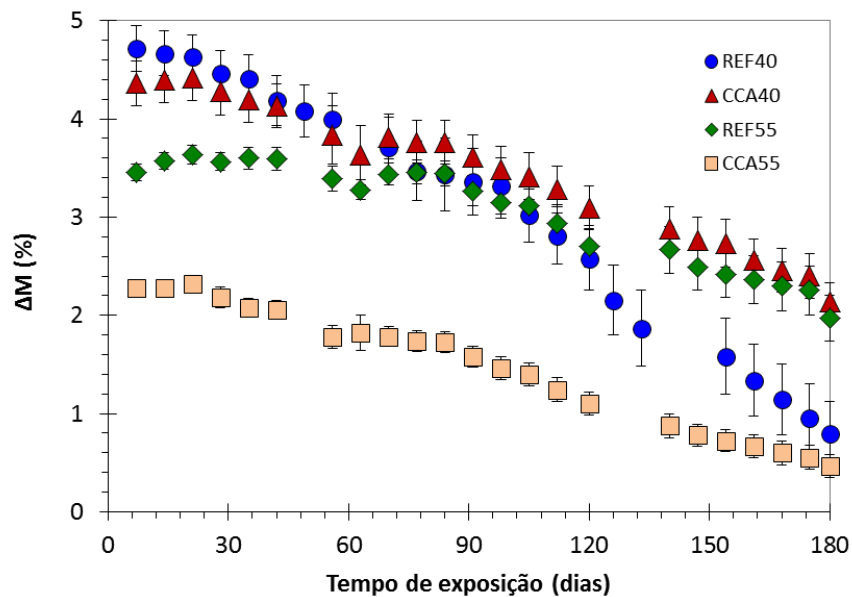


Figura 4.1 – Média da variação de massa dos concretos ao longo do período de exposição ao vinhoto.

As Figura 4.2, Figura 4.3 e Figura 4.4 apresentam os resultados dos ensaios de índices físicos dos concretos nas idades de 0, 70, 120 e 180 dias. Pode-se observar que REF40 e REF55 apresentaram um acréscimo significativo de absorção d'água e porosidade em relação às misturas CCA40 e CCA550, respectivamente, antes e no final do período do ataque por vinhoto, ou seja, nas idades de 0 e 180 dias. Oueslati e Duchesne (2012) também observaram que a substituição de cimento Portland por materiais cimentícios suplementares é benéfica a resistência ao ataque ácido porque diminui o teor de cálcio da pasta do concreto endurecida reduzindo a porosidade do material degradado. À medida que o tempo de exposição aumentou, a absorção e porosidade aumentaram. O aumento da absorção nos concretos pode ser atribuído à lixiviação contínua de portlandita pela solução ácida. Cabe ressaltar que a presença de material particulado no vinhoto (ver Tabela 3.6) pode ter promovido uma colmatação de poros, o que justifica a redução da absorção após 120 dias de exposição observada para as misturas de referência.

A porosidade aparente do REF40 foi 27% maior que a do CCA40 antes do ataque por vinhoto. Aos 70 dias de manutenção em vinhoto, o REF40 apresentou porosidade 15% superior ao CCA40. Aos 120 dias, a porosidade do REF40 não apresentou diferença significativa em relação ao CCA40 e no final do ataque pode-se notar que o valor de porosidade aparente do REF40 foi 6% superior comparado ao CCA40. Para a classe de resistência maior, o REF55

apresentou aumento de 135% que o valor encontrado para o CCA55 na idade zero. Aos 70 dias, o REF55 apresentou porosidade 33% maior que a do CCA55 e, aos 120 dias, o REF55 apresentou 19% a mais de porosidade que o CCA55. Ao final do tempo de exposição, aos 180 dias, o REF55 foi 19% superior que o CCA55. Esses resultados confirmam a literatura que a cinza produz um efeito benéfico nos ensaios de índices físicos, como observado previamente por Kannan e Ganesan (2014) e Ramasamy (2012).

Os valores de massa específica aparente dos concretos não apresentaram diferenças notáveis em relação ao tempo de exposição. Os concretos de referência, ao final dos 180 dias apresentaram valores bem próximos de massa específica, com valores iguais a 2460 kg/m³ para o REF40 e 2470 kg/m³ para REF55. O mesmo ocorreu com os concretos com substituição de cimento por CCA, onde ambos CCA40 e CCA55 apresentaram valores de massa específica aparente igual a 2440 kg/m³.

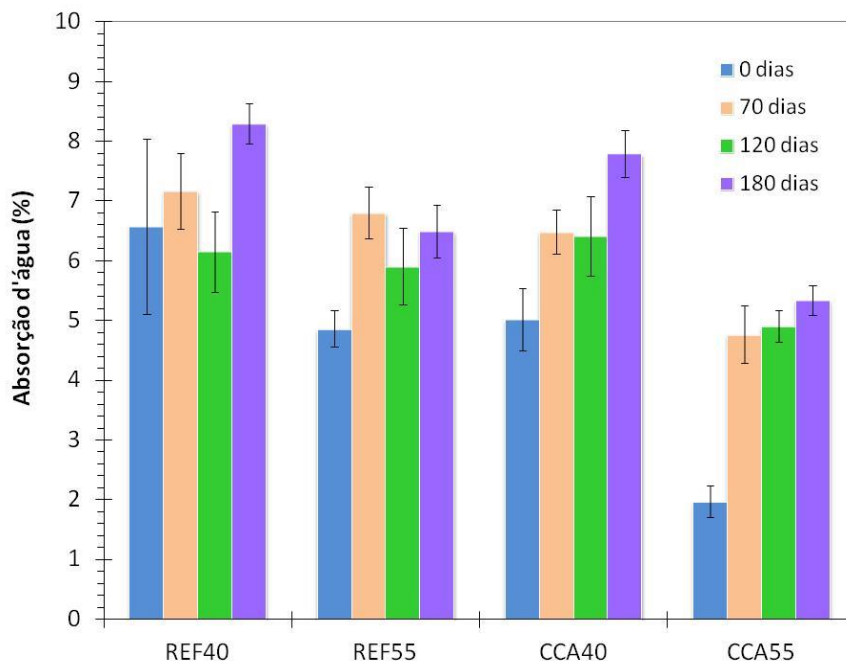


Figura 4.2 – Absorção d'água dos concretos nas idades de exposição de 0, 70, 120 e 180 dias em vinhoto.

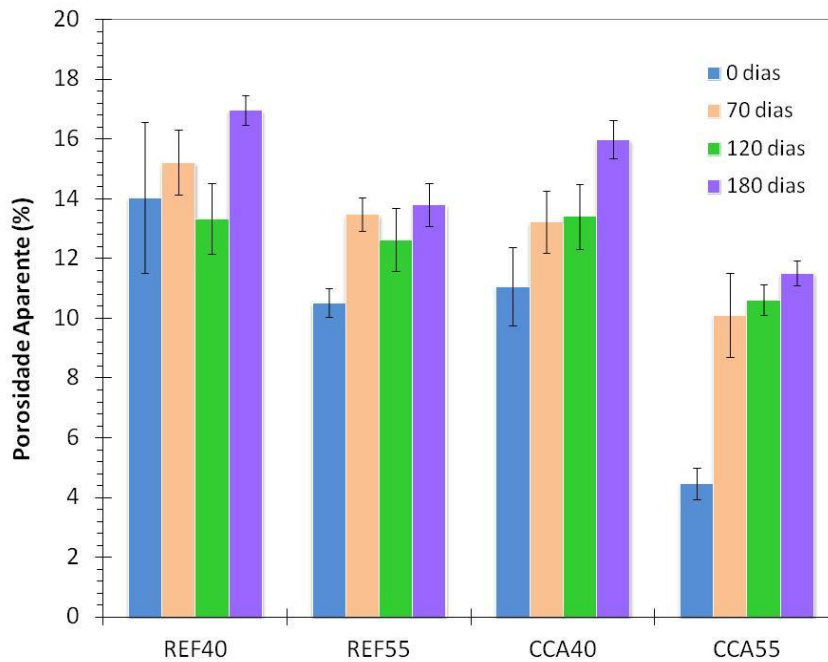


Figura 4.3 – Porosidade dos concretos nas idades de exposição de 0, 70, 120 e 180 dias em vinhoto.

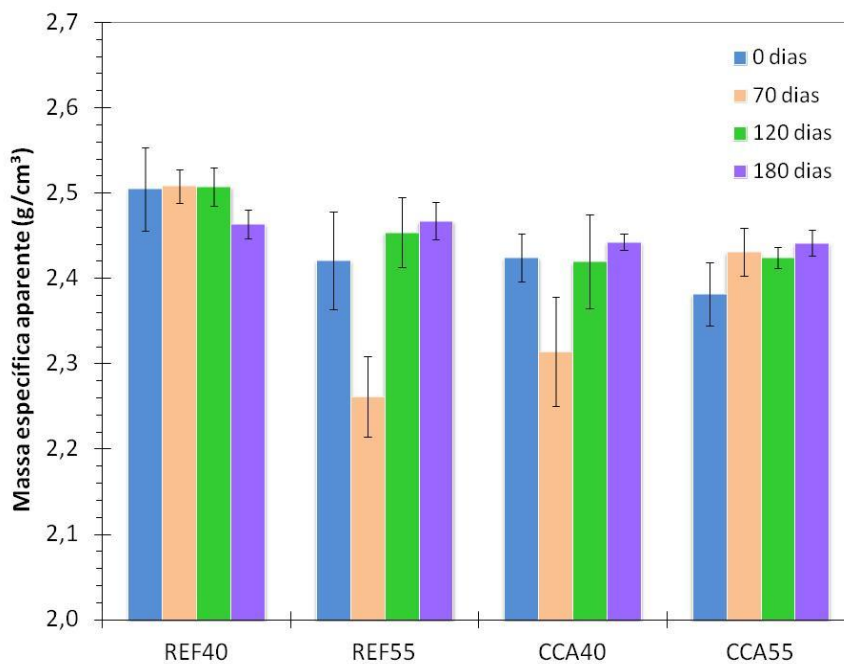


Figura 4.4 – Massa específica aparente dos concretos nas idades de exposição de 0, 70, 120 e 180 dias em vinhoto.

A Tabela 4.1 apresenta um resumo dos valores médios de resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência à tração por compressão diametral dos concretos e a Figura 4.5 mostra as curvas típicas de tensão *versus* deformação dos concretos antes do início do ataque por vinhoto. Constatou-se que não houve alteração significativa nas propriedades

mecânicas (resistência à compressão, módulo de elasticidade e tração por compressão diametral) entre o REF40 e CCA40 de acordo com a Análise de Variância ao nível de 5% de probabilidade. Os concretos REF55 e CCA55 tiveram diferenças mais expressivas. O CCA55 apresentou resistência à compressão, aproximadamente, 20% maior que o REF55, indicando o efeito da CCA nas propriedades mecânicas, ressaltando que a substituição de 20% de cimento por CCA e o teor de superplastificante foram as diferenças na confecção desses concretos. O módulo de elasticidade e a resistência por compressão diametral também tiveram influência da CCA e o CCA55 apresentou maiores valores comparados ao REF55.

As Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8 mostram os valores resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência à tração, respectivamente, conforme o tempo de exposição em ambiente agressivo.

Tabela 4.1 – Resumo das resistências dos concretos aos 28 dias de cura com água saturada com cal.

Misturas	Resistência média à compressão (MPa)	CV (%)	Módulo de elasticidade médio (GPa)	CV (%)	Resistência média à tração (MPa)	CV (%)
REF40	40,49	7,24	21,06	2,88	3,08	5,78
REF55	57,58	10,38	25,20	10,60	3,13	12,91
CCA40	41,68	5,65	21,60	5,65	2,91	8,02
CCA55	69,51	3,71	27,01	3,71	3,95	9,54

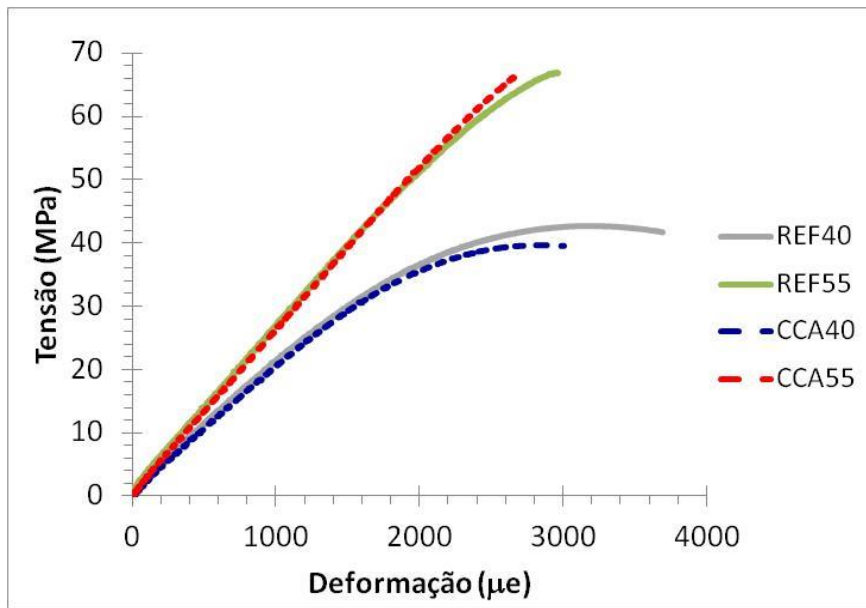


Figura 4.5 – Curvas típicas tensão *versus* deformação dos diferentes concretos aos 28 dias de cura com água saturada com cal.

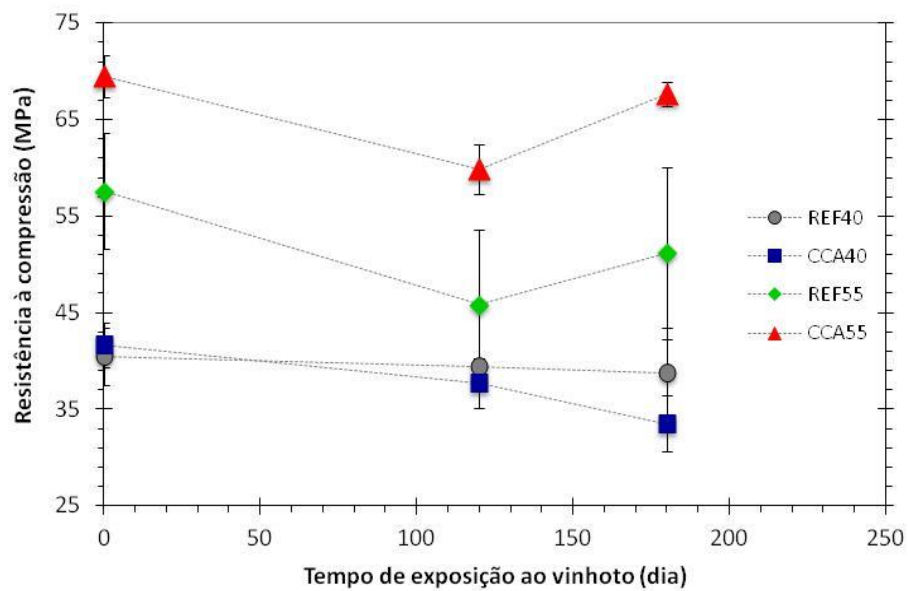


Figura 4.6 – Resistências médias dos concretos de acordo com as idades de exposição ao vinhoto.

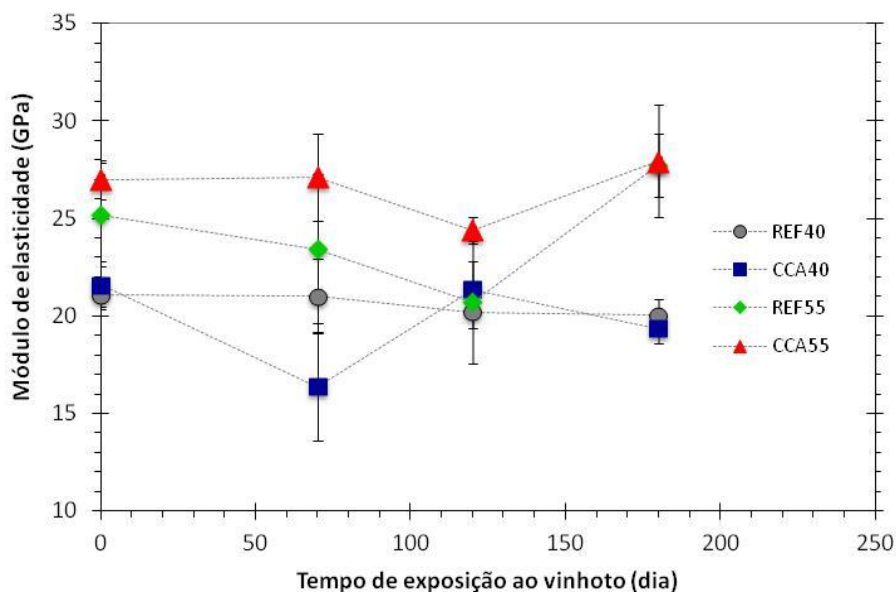


Figura 4.7 – Módulo de elasticidade dos concretos ao longo do ataque.

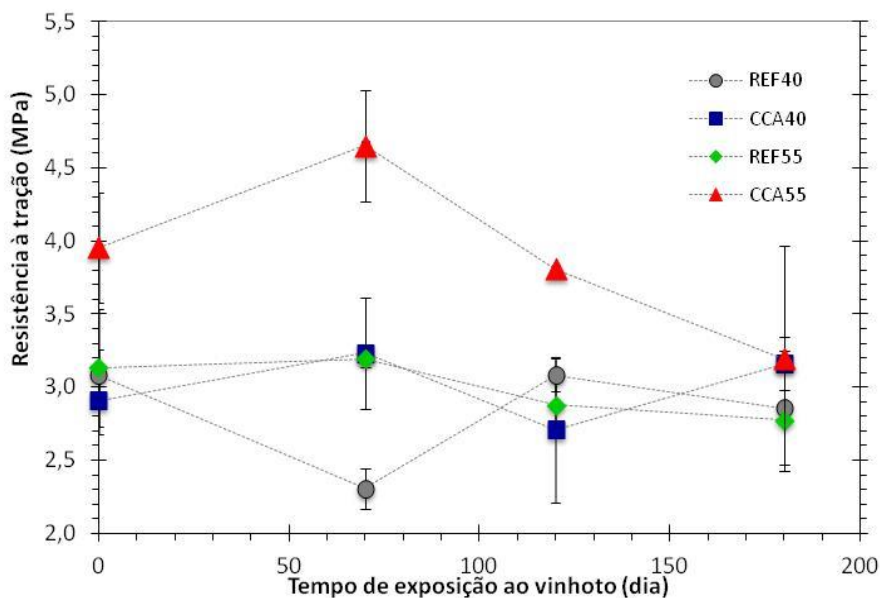


Figura 4.8 – Resistência à tração média dos concretos durante o período de exposição.

Observou-se que não houve alteração significativa de resistência média à compressão para nenhum dos tempos de exposição dos concretos de referência. No caso do CCA40, houve diminuição significativa apenas aos 180 dias de exposição, enquanto o CCA55 apresentou uma diminuição aos 120 dias de ataque de, aproximadamente, 14% em relação ao início do experimento. Porém, comparando o início e o final do ataque, não ocorreu alteração significativa de resistência à compressão.

Ao final do ataque, após os 180 dias de exposição, a diminuição da resistência foi mais evidente no CCA40, que ficou com resistência média de 33,5 MPa, ou seja, 24% menor que a apresentada antes do ataque por vinhoto.

O CCA55 foi o concreto que apresentou maior valor de resistência à compressão dos concretos estudados (21% maior que o REF55 na idade inicial). O CCA55, aos 120 dias de exposição, diminuiu 16% da sua resistência inicial. Aos 180 dias de ataque, verificou-se que houve uma recuperação nas resistências desses concretos, diferente do ocorrido nos concretos de classe de resistência menores. Comparando os valores de resistência à compressão no início e no final do ataque por vinhoto, ocorreu uma diminuição de 13% do valor no REF55 e apenas 3% no CCA55.

Quanto ao módulo de elasticidade, o REF40 e CCA40 apresentaram valores similares antes e após o período de exposição. O REF40 apresentou uma pequena variação de módulo de elasticidade nas idades de ataque estudadas. Ocorreu uma perda do módulo de elasticidade de, aproximadamente, 5% no final do ataque comparado ao valor inicial, antes do início do ataque por vinhoto. Apesar da CCA em sua composição, ocorreu uma diminuição maior do módulo de elasticidade no CCA40 comparado com o REF40. O valor da perda de módulo do CCA40 foi da ordem de 12%. Para a classe de resistência maior, houve um comportamento diferente e ambos os concretos aumentaram seus módulos de elasticidade após o período de 180 dias. Apesar da diminuição na idade de 120 dias, os concretos terminaram o ciclo do ataque com ganho de módulo. A maior diferença foi no REF55, com um aumento de 10% no módulo ao final do ataque. O CCA55 aumentou 3% entre o início e o fim do tempo de manutenção em vinhoto.

De forma geral, não houve variação expressiva entre os valores de resistência à compressão e de módulo de elasticidade iniciais e ao final do período de exposição por vinhoto. Esses resultados poderiam demonstrar que o tempo de imersão no vinhoto não chegou ao valor crítico, que significa que o tempo de imersão de 180 dias pode ter sido insuficiente. Fan *et al.* (2010) explicaram que somente após o tempo de imersão chegar ao valor crítico as resistências à compressão e valores de módulo de elasticidade tendem a diminuir. O tempo crítico decresce com o aumento da acidez.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral mostraram que cada tipo de concreto teve um comportamento diferente. Inicialmente o REF40 apresentou resistência à tração por compressão diametral 6% maior que o CCA40. Para ambos os concretos houve uma alternância na resistência conforme as idades de realização do ensaio. Em 70 dias de ataque, o REF40 diminuiu 25% de sua resistência em relação à idade zero. O CCA40 aumentou 11% da resistência no mesmo período. Aos 120 dias o REF40 voltou ao valor inicial de resistência, enquanto o CCA40 obteve valor 7% menor que a idade zero. Ao final do período de exposição, o REF40 apresentou diminuição do valor de resistência, 7% a menos que o valor antes do ataque. O CCA40 teve aumento em relação à idade zero de 8% na resistência a tração por compressão diametral.

Bie *et al.* (2015) estudaram argamassas com diferentes teores de substituição de cimento por CCA e seus resultados mostraram que a resistência à tração na flexão em cada argamassa apresentou efeito diferente.

As Figura 4.9 a Figura 4.12 mostram a zona degradada através do indicador fenolftaleína nas idades de 70, 120 e 180 dias de ataque por vinhoto nos diferentes tipos de concreto. Com o programa *Image J* (Figura 4.13), pode-se obter as espessuras do ataque por vinhoto nos corpos de prova com indicador fenolftaleína e, a partir desses resultados, foi possível verificar os avanços do ataque ácido durante o tempo de exposição em vinhoto, conforme a Figura 4.14, nos diferentes tipos de concretos. As espessuras de ataque foram calculadas considerando inicialmente o diâmetro da base do molde (75 mm de diâmetro) e o diâmetro da parte rosa do concreto após a aplicação da fenolftaleína, obtido no programa *Image J*. Observou-se o aumento contínuo da espessura degradada em todos os concretos, o que corroborou os resultados de variação de massa.

A espessura do ataque foi mais notada no início do período de manutenção em vinhoto. O REF40 e o CCA40 apresentaram, respectivamente, 1,1 mm (Figura 4.9 (b)) e 1,4 mm (Figura 4.11 (b)) de espessura degradada ao longo de sua circunferência aos 70 dias de ataque. Na idade de 120 dias, as espessuras foram de 1,7 mm (Figura 4.9 (c)) e 2,2 mm (Figura 4.11 (c)) para esses concretos. Ao final do período de exposição, como apresentado na Figura 4.9 (d), o REF40 perdeu, em média, 2,3 mm de sua espessura ao longo

da sua circunferência original, antes do ataque e conforme a Figura 4.11 (d), o CCA40 diminuiu a espessura em 4,2 mm. Esse foi o maior valor encontrado em todos os concretos.

Os concretos REF55 e CCA55 tiveram menores valores de espessura de ataque por vinhoto que os concretos de 40 MPa. Isso confirma os resultados de porosidade e variação de massa. Aos 70 dias de ataque o REF55 obteve 0,3 mm de espessura danificada pelo ataque por vinhoto (Figura 4.10 (b)) e o CCA55 1,0 mm conforme a Figura 4.12 (b). O REF55 apresentou, de acordo com a Figura 4.10 (c), 1,7 mm de espessura da borda degradada e o CCA55 1,6 mm. No final do ataque, o concreto de referência, REF55, teve 3,2 mm de degradação superficial enquanto o CCA55 obteve 2,6 mm. A espessura degradada da CCA, neste caso, apresentou um valor 19% menor que a espessura degradada do REF55, aos 180 dias.

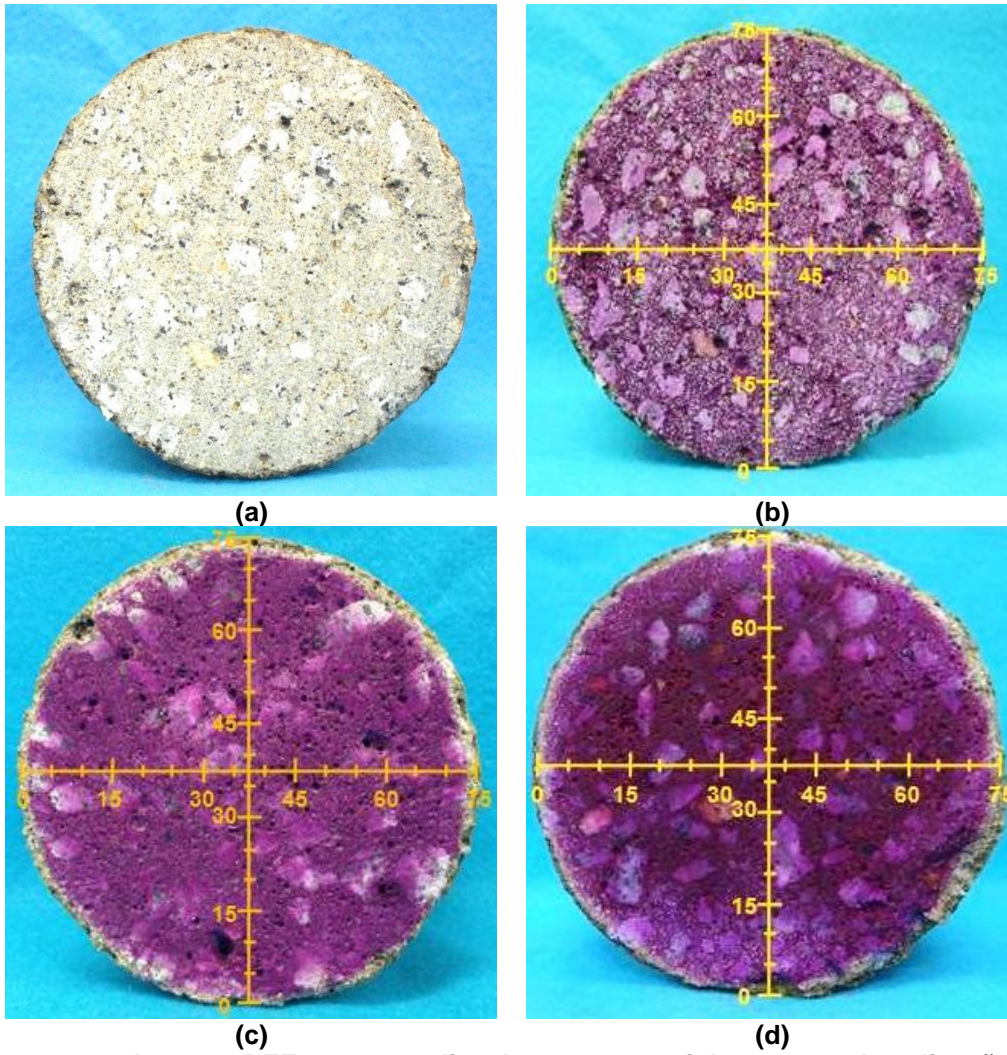


Figura 4.9 – Amostra REF40 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).

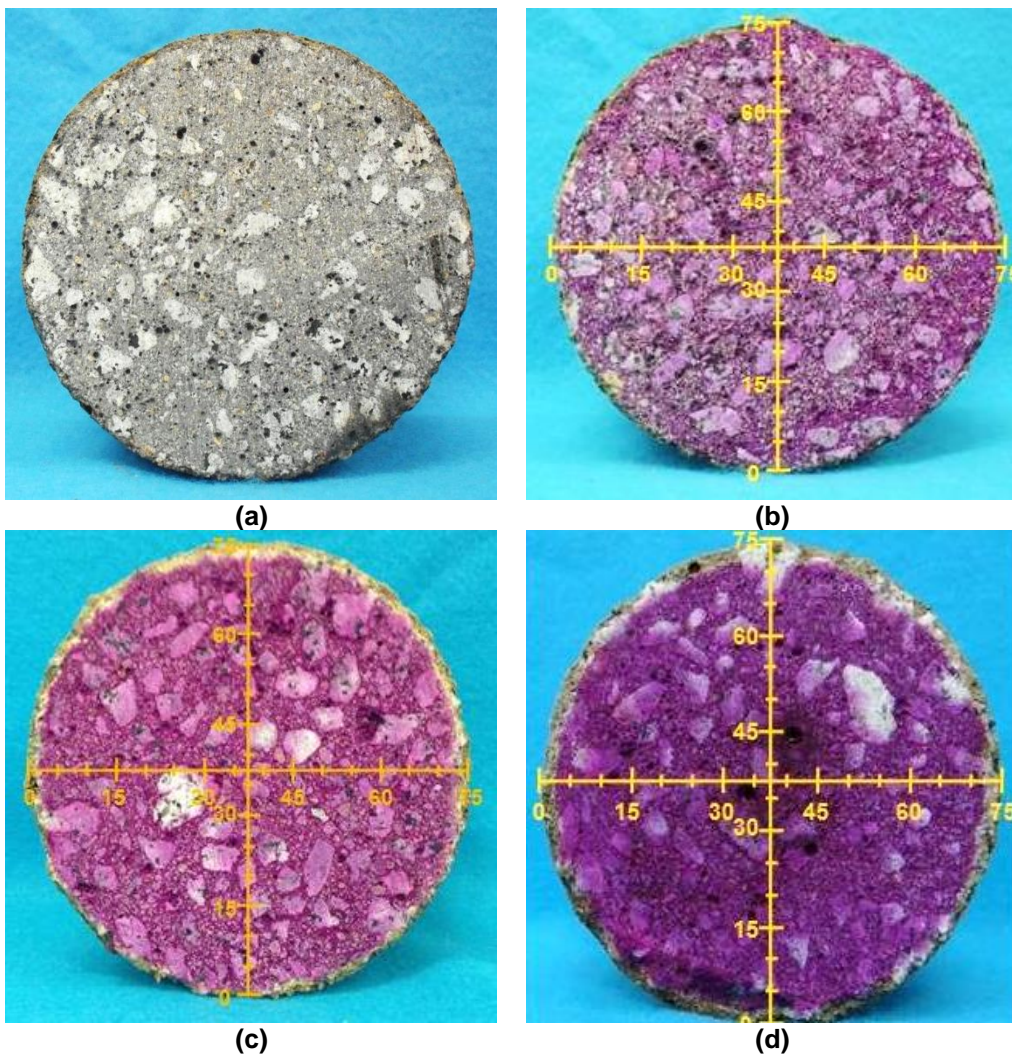


Figura 4.10 – Amostra REF55 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).

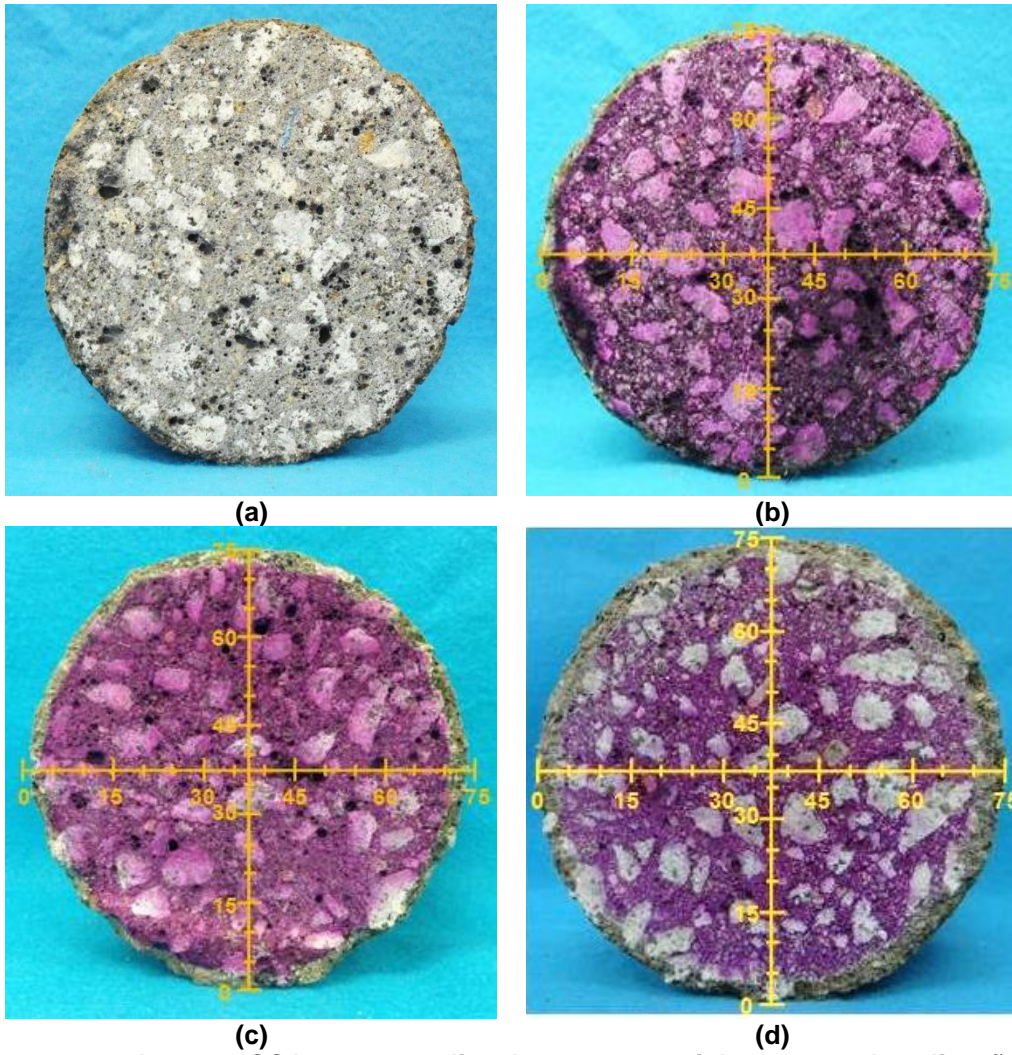


Figura 4.11 – Amostra CCA40 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).

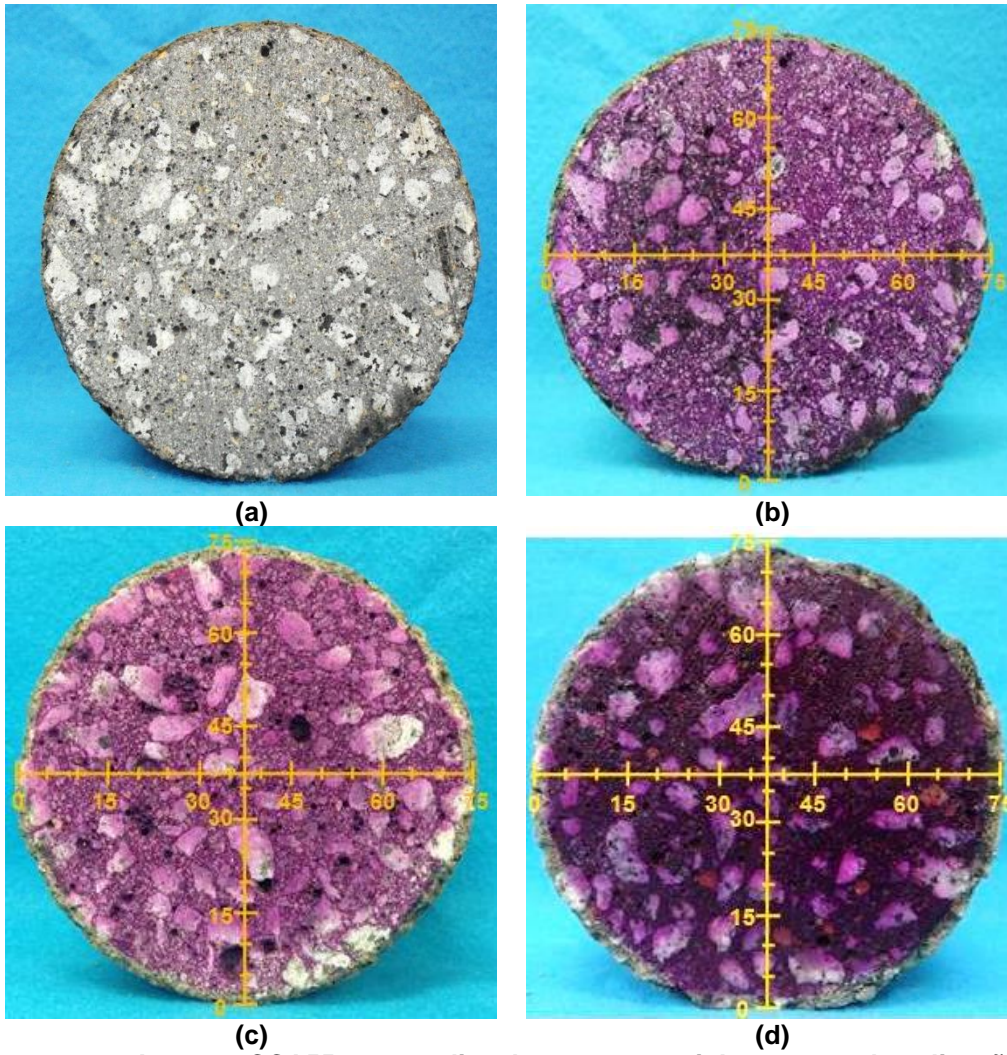


Figura 4.12 – Amostra CCA55 com 70 dias de ataque em vinhoto antes da aplicação do indicador fenolftaleína (a), zona degradada após a aplicação do spray com 70 dias de ataque (b), com 120 dias (c) e 180 dias (d).

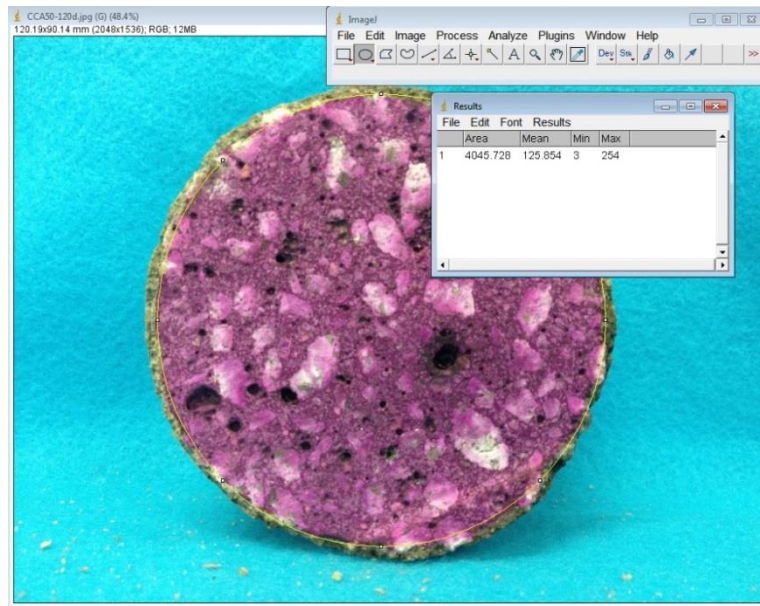


Figura 4.13 – Imagem do programa *Image J*, CCA55 após 120 dias de ataque por vinhoto.

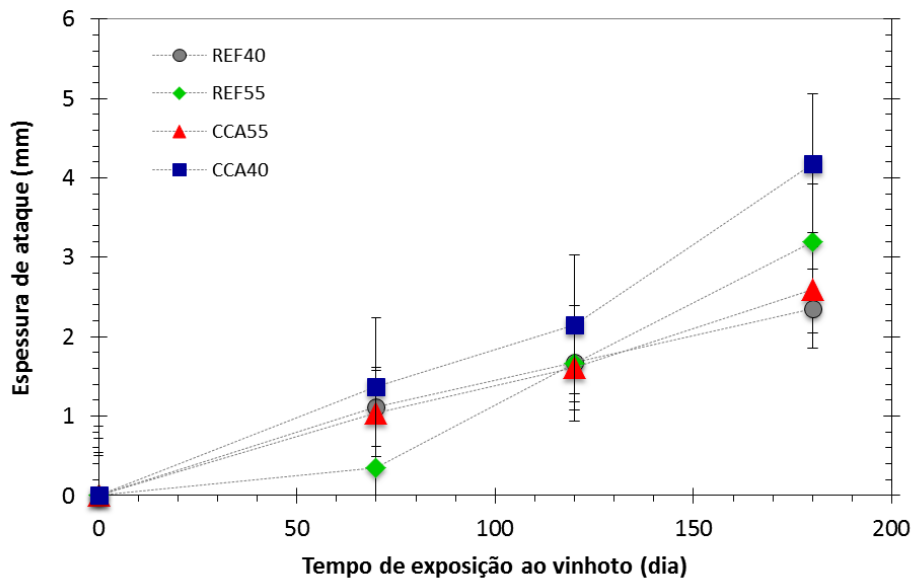


Figura 4.14 – Espessura do ataque conforme os tempos de exposição.

Todos os corpos de prova com barra de aço foram rompidos por compressão diametral para verificação de possíveis pites de corrosão, porém em nenhuma amostra foi verificado o início do processo de corrosão. As Figura 4.15 a Figura 4.18 apresentam o aspecto das barras de aço nos corpos de prova de todas as amostras. Elas confirmaram os resultados do indicador fenolftaleína. O concreto se manteve íntegro no seu interior e a espessura do ataque foi menor que o cobrimento das barras de aço, portanto sem danos a elas.

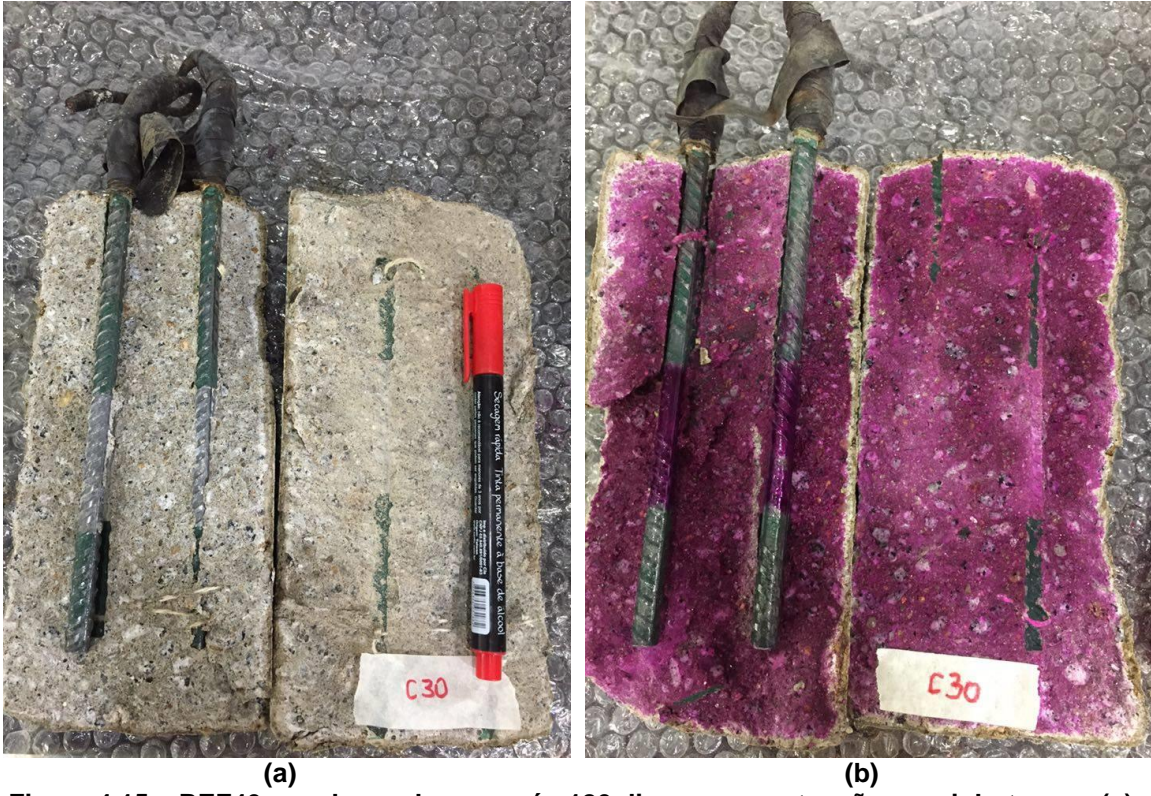


Figura 4.15 – REF40 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).

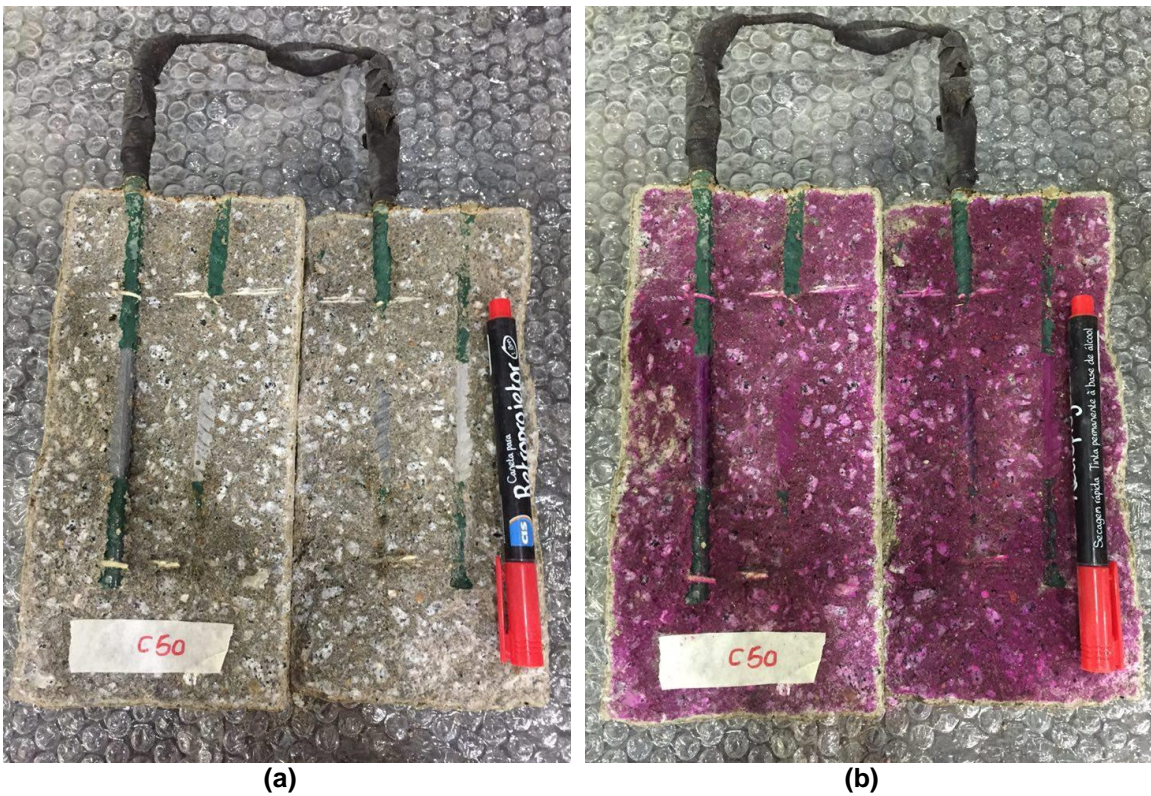


Figura 4.16 – REF55 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).

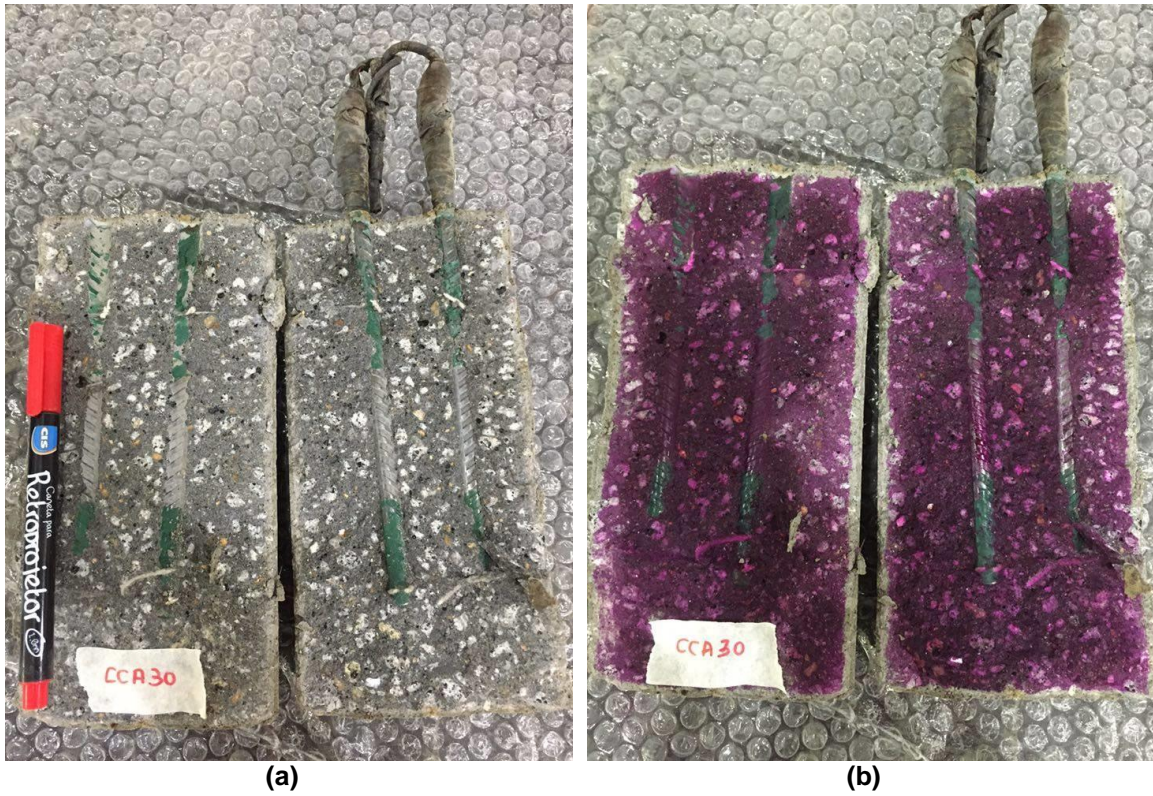


Figura 4.17 – CCA40 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).

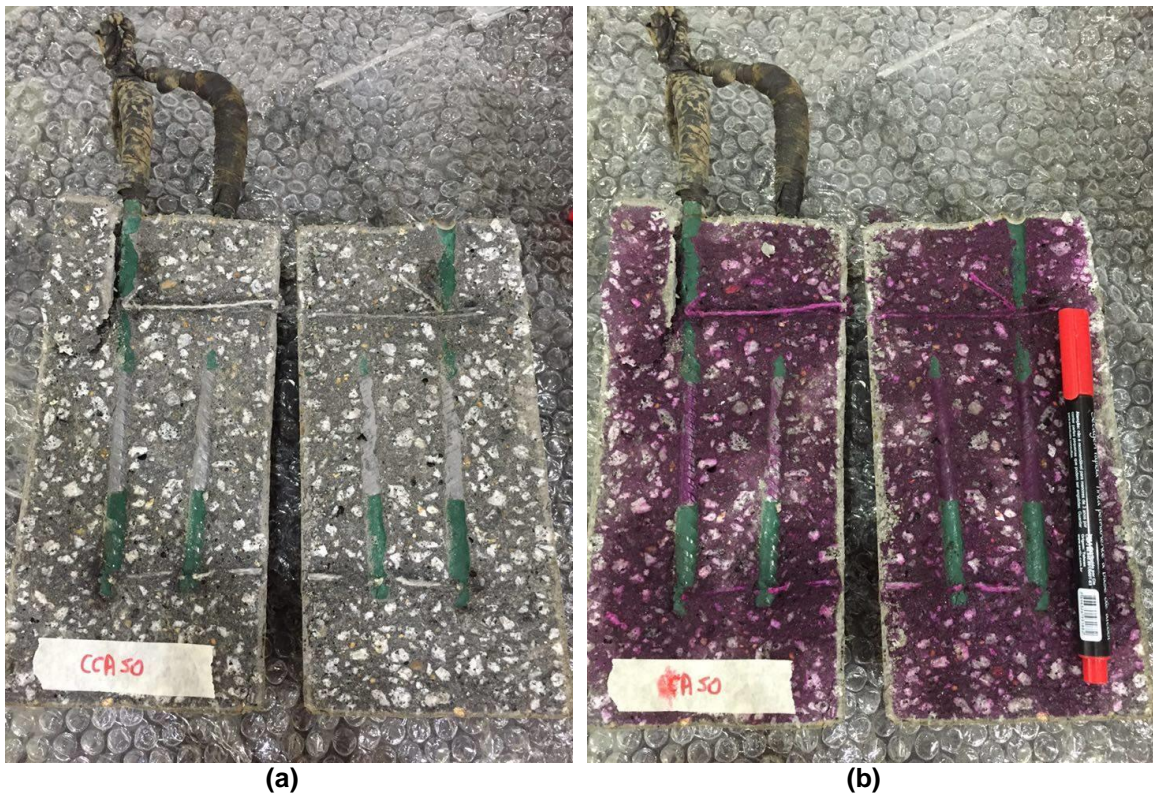


Figura 4.18 – CCA55 com barra de aço após 180 dias em manutenção em vinhoto sem (a) e com indicador fenolftaleína (b).

As Figura 4.19 aFigura 4.22 mostram os difratogramas de raios X dos concretos REF40, REF55, CCA40 e CCA55, respectivamente, ao longo do período de ataque por vinhoto. Uma sensível redução na intensidade do pico referente à portlandita foi observada para os concretos CCA e é indicativa da menor quantidade de cimento utilizada nesses concretos, além de um consumo de hidróxido pelas reações pozolânicas da cinza. Com 70 dias de ataque, a ausência de portlandita $[Ca(OH)_2]$ na parte externa do concreto é um indicativo do progresso da lixiviação contínua desse composto pelo vinhoto, em um processo contínuo.

Todos os concretos apresentaram o mesmo comportamento, com a perda progressiva lixiviação da portlandita devido ao ataque por vinhoto. Para os concretos de referência, a redução da intensidade foi nítida após 70 dias de exposição, e aos 120 dias a presença do hidróxido não foi detectada. Para os concretos com CCA, por sua vez, a redução de intensidade foi maior aos 70 dias em comparação com as misturas de referência. Esses resultados confirmam a avaliação do ataque pela alteração do pH (Figura 4.9 a Figura 4.12), pois na análise por fenolftaleína o ataque alcançou cerca de 2 mm da parte externa dos corpos de prova de todos os concretos.

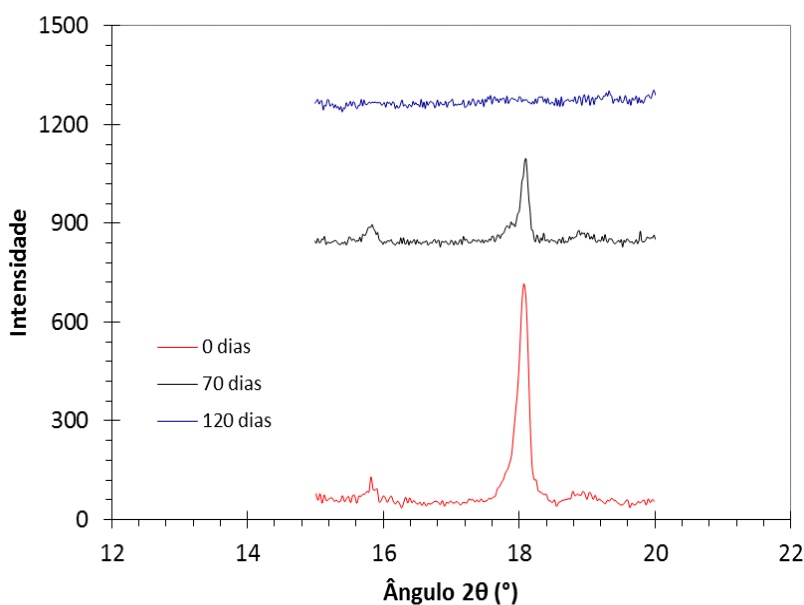


Figura 4.19 – Difratograma de raios X do concreto REF40 ao longo do tempo de exposição.

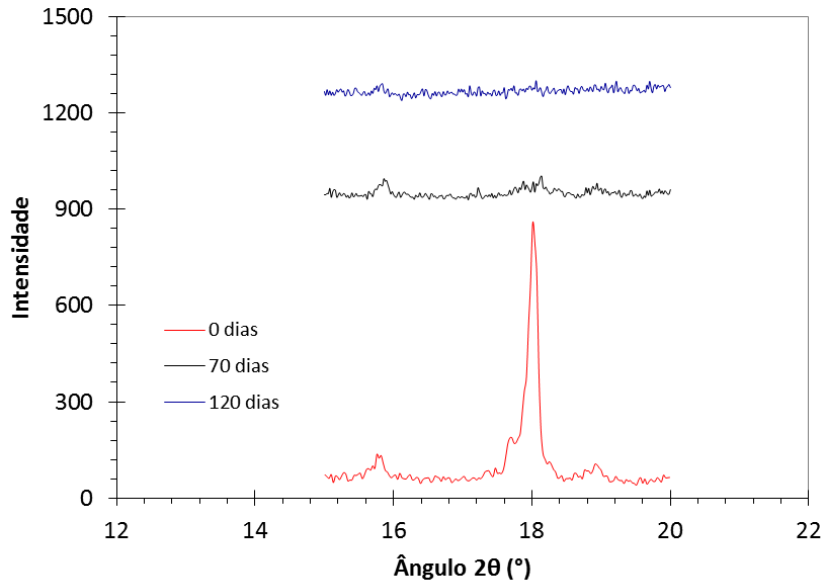


Figura 4.20 – Difratoograma de raios X do concreto REF55 ao longo do tempo de exposição.

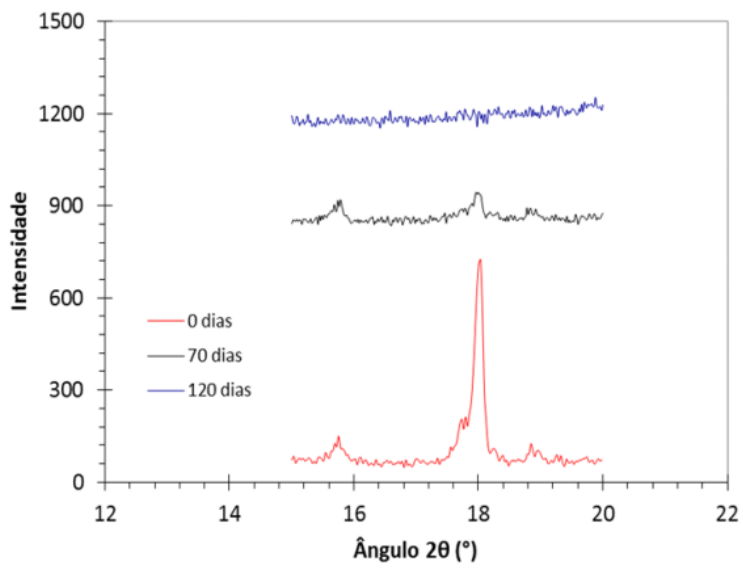


Figura 4.21 – Difratoograma de raios X do concreto CCA40 ao longo do tempo de exposição.

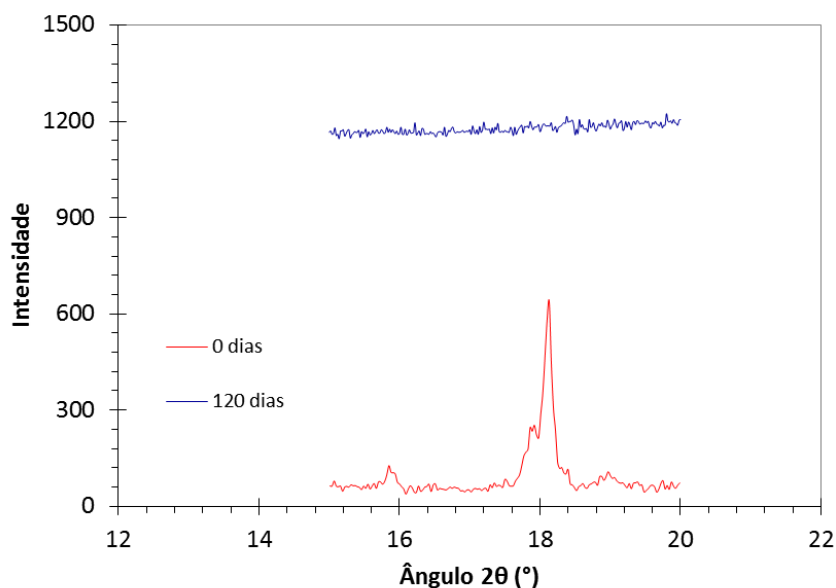


Figura 4.22 – Difratograma de raios X do concreto CCA55 ao longo do tempo de exposição.

A rugosidade média dos concretos ao longo do ataque é apresentada na Figura 4.23. As amostras foram lixadas antes do ataque. Os concretos de referência tiveram um comportamento diferente dos concretos com CCA. Os primeiros foram mais afetados no início do ataque. Os concretos com CCA tiveram valores maiores à medida que o tempo de exposição aumentou. Pela comparação com a idade inicial, pode-se observar a diferença entre o comportamento dos concretos de mesma classe de resistência. Aos 70 dias, o REF40 aumentou o valor de rugosidade em 92%, enquanto o CCA40 aumentou 63%. Na idade de 120 dias, o valor do REF40 representou 78% e o CCA40 105% a mais que seus respectivos valores antes do ataque. Na última idade de manutenção em vinhoto, o REF40 aumentou 45% e o CCA40 92% que seus respectivos valores na idade inicial. O REF55 e o CCA55 tiveram, respectivamente, aumento de 80% e 53% aos 70 dias de exposição comparados com os valores antes de começar o ataque ácido por vinhoto. Aos 120 dias, o REF55 aumentou em 96% e o CCA55 em 74%. Finalizando as idades do ataque, o REF55 teve valor de rugosidade de 40% e o CCA55 77% a mais que os seus valores antes do ataque. De acordo com os estudos de Apedo *et al.* (2015), o aumento da porosidade do concreto torna a superfície mais rugosa, o que não foi verificado nesses concretos.

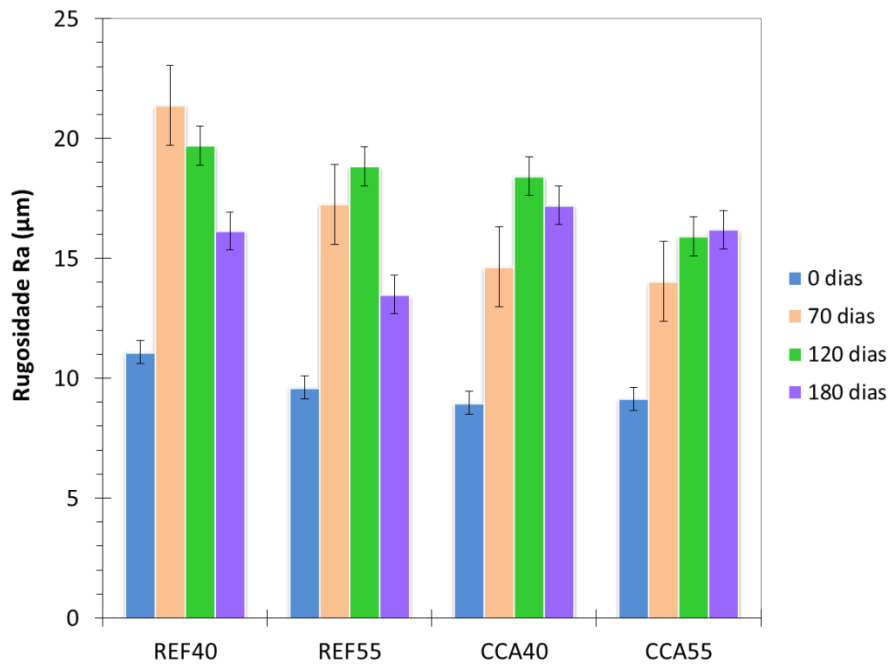


Figura 4.23 – Rugosidade dos concretos ao longo do ataque.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o período de exposição ao ataque por vinhoto e conforme os resultados apresentados pode-se concluir que:

- A substituição parcial de cimento por CCA, no teor de 20% em volume, foi benéfica para diminuição da porosidade, assim como para a redução da variação de massa dos concretos de mesma classe de resistência, além da reação pozolânica da CCA que converte o CH a ser possivelmente atacado pelo ácido em C-S-H, aumentando a resistência do concreto ao ataque ácido;

- A perda de massa foi mais acentuada no REF40, enquanto o CCA55 foi a composição que se verificou com menor variação de massa. Isso foi devido à lixiviação da portlandita;

- O REF55 e o CCA55 não apresentaram perda de massa no início do ataque. Isso pode ser explicado pelo fato dos concretos apresentarem menores valores de porosidade e, com isso, precisarem de mais tempo para ficar completamente saturados. Nas primeiras semanas do ataque ocorreu inserção de líquido proveniente do vinhoto.

- A absorção d'água aumentou com o aumento do tempo de exposição dos concretos no ambiente ácido. O CCA55 foi o concreto com menores valores de absorção;

- A CCA foi benéfica para diminuição da porosidade dos concretos. Os CCA40 e CCA55 apresentaram valores mais baixos que o REF40 e REF55, respectivamente;

- Os resultados obtidos de resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência à tração mostraram mudanças pouco expressivas nas propriedades mecânicas dos concretos aos 180 dias de exposição ao vinhoto; embora a perda de massa tenha sido identificada e foi relacionada com a lixiviação de portlandita;

- Os resultados das propriedades mecânicas confirmaram que ocorreu degradação de uma pequena região externa do concreto, com a manutenção de um núcleo íntegro, conforme visto através do indicador fenolftaleína. Contudo, a redução de volume do concreto pode ser altamente danosa ao longo do tempo, tendo em vista a contínua degradação e da redução do cobrimento da armadura.

- Nenhuma barra de aço apresentou indício de corrosão;

- Ocorreu lixiviação de portlandita em todos os concretos e aos 120 dias a presença do hidróxido não foi detectada em nenhuma amostra coletada da parte externa do corpo de prova exposto;

- A rugosidade dos concretos foi mais afetada nos primeiros dias de manutenção em vinhoto. No decorrer do processo de ataque químico o aumento de rugosidade foi menos severo que o inicial;

- O uso da CCA em substituição parcial de cimento nos concretos foi benéfica nas diversas propriedades estudadas nesta pesquisa. Os concretos com substituição de cimento por CCA apresentaram melhores propriedades comparados com os concretos REF, de mesma classe de resistência. Esse comportamento foi verificado antes, durante e ao final do período de exposição dos concretos no vinhoto;

- O CCA55, com menor porosidade e maior resistência à compressão, foi o mais durável ao ataque por vinhoto, sendo, portanto o mais adequado para o uso de destilarias de álcool.

As sugestões para trabalhos futuros são citadas a seguir:

- Realização de ensaios por um período de tempo maior com a exposição dos concretos ao vinhoto;

- Realização de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar as microestruturas dos diferentes concretos;

- Análise termogravimétrica (TGA) das amostras;

- Realização de ensaios de penetração acelerada de íons cloreto para avaliação da qualidade do concreto frente à corrosão;

- Utilização de outros teores de CCA e outras classes de resistência do concreto para confirmar os resultados obtidos para os concretos estudados nessa pesquisa.

6 REFERÊNCIAS

- Alexander, M., Bertron, A., De Belie, N., 2013. Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. State-of-the-Art Report, RILEM TC211 - PAE. Volume 10.
- Alvarenga, L.M.S.C., 2016. Influência do emprego de resíduo da britagem de granito e de cinza da casca de arroz nas propriedades reológicas e mecânicas do concreto. Dissertação de Mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes, 98p.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2008, "ACI Committee 201.2R-08. "Guide to durable concrete". *ACI Manual of Concrete Practice*, Detroit: American Concrete Institute, 53 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride: ASTM C1202-12, 2012.
- Apedo, K. L., Munzer, C., Montgomery, P., Serres, N., Fond, C., Feugeas, F., 2015. Cement paste surface roughness analysis using coherence scanning interferometry and confocal microscopy. *Materials Characterization*, 100, pp.108–119.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone: NBR NM 67. Rio de Janeiro, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. NBR 6118. Rio de Janeiro , 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. NBR 8522. Rio de Janeiro, 2008
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Tubo de concreto de seção circular para águas pluviais e esgotos sanitários - Requisitos e métodos de ensaios. NBR 8890. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. NBR 12655. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. NBR 9778. Rio de Janeiro, 2005. Versão Corrigida 2:2009.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Concreto e argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. NBR 7222. Rio de Janeiro, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.
- Aitcin, P., 2000. Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow. *Cement and Concrete research*, 30, pp.1349–1359.
- 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 de Mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes, 122p.
- Bie, R., Song, X., Liu, Q., Ji, X., Chen, P., 2015. Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement. *Cement and Concrete Composites*, 55, pp.162-168.
- De Belie, N., Verselder, H.J., De Blaere, B., 1996. Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids. *Cement and Concrete Research*, 26(11), pp.1717–1725.
- Bertron, A., 2013. General introduction in part 1. In Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. State-of-the-Art Report, RILEM TC211 - PAE. Volume 10. pp. 3-6.
- Bertron, A., Duchesne, J., 2013. Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents. In Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. State-of-the-Art Report, RILEM TC211 - PAE. Volume 10. pp. 131-173.
- Bertron, A., Duchesne, J., Escadeillas, G., 2005a. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research*, 35(1), pp.155–166.
- Bertron, A., Duchesne, J., Escadeillas, G., 2005b. Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. *Cement and Concrete Composites*, 27, pp.898–909.
- Cascudo, O., 1997. O controle da corrosão de armaduras em concreto. inspeção e técnicas eletroquímicas. Pini, p. 237. 1ª edição.
- CEMBUREAU - European Cement Association, 2015. Activity report., D/2016/5457/May.
- Chalee, W., Sasakul, T., Suwanmaneechotc, P., Jaturapitakkul, C., 2013. Utilization of rice husk–bark ash to improve the corrosion resistance of

- concrete under 5-year exposure in a marine environment. *Cement and Concrete Composites*, 37, pp.47–53.
- Chao-Lung, H., Anh-Tuan, B. Le, Chun-Tsun, C., 2011. Effect of rice husk ash on the strength and durability characteristics of concrete. *Construction and Building Materials*, 25(9), pp.3768–3772.
- Chatveera, B., Lertwattanaruk, P., 2011. Durability of conventional concretes containing black rice husk ash. *Journal of environmental management*, 92(1), pp.59–66.
- Chen, M., Wang, K., Xie, L., 2013. Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack. *Engineering Failure Analysis*, 27, pp.272-285.
- Chinchón-Payá, S., Andrade, C., Chinchón, S., 2016. Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein. *Cement and Concrete Research*, 82, pp.87–91.
- Conab, 2016 – acompanhamento da safra brasileira - V.2 – safra 2015/16 – N.4 http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_14_09_06_31_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_15-16.pdf Consultado em 28 de abril de 2016.
- Cordeiro, G.C., 2006. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 445 p.
- Cordeiro, G.C., Alvarenga, L.M.S.C., Rocha, C.A.A., 2016. Rheological and mechanical properties of concrete containing crushed granite fine aggregate. *Construction and Building Materials*, 111, pp 766-773.
- De Larrard, F. “Concrete mixture proportioning: a scientific approach”. 1ª ed. London: E&FN Spon. 1999.
- De Sensale, G., 2010. Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 32(9), pp.718–725.
- Eglinton, M., 1997. Resistance of concrete to destructive agencies. In *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*. Nova York: Elsevier Science & Technology Books, 1997. pp. 299-342.
- Fan, Y.F., Hu, Z.Q., Zhang, Y.Z., Liu, J.L., 2010. Deterioration of compressive property of concrete under simulated acid rain environment. *Construction and Building Materials*, 24, pp 1975–1983.
- Glasser, F.P., Marchand, J., Samson, E., 2008. Durability of concrete - Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. *Cement and Concrete Research*, 38, pp.226–246.

- Gruyaert, E., Van den Heede, P., Maes, M., De Belie, N., 2012. 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*, 42(1), pp.173–185.
- Joorabchian, S.M., 2010. Durability of concrete exposed to sulfuric acid attack. Dissertação de Mestrado. Ryerson University. Toronto, Canadá. 122p.
- Kannan, V., Ganesan, K., 2014. Chloride and chemical resistance of self compacting concrete containing rice husk ash and metakaolin. *Construction and Building Materials*, 51, pp.225–234.
- Kovalcikova, M., Estokova, A., 2015. Influence of silica fume on durability of cement based materials exposed to chlorides. In: Proceedings of REHVA Annual Conference 2015 “Advanced HVAC and Natural Gas Technologies” Riga, Latvia, May 6-9. 2015.
- Larreur-Cayol, S., Bertron, A., Escadeillas, G., 2011. Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters. *Cement and Concrete Research*, 41(8), pp.882–892.
- Lo, Y., Lee, H. M, 2002. Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. *Building and Environment*, 37, pp.507–514
- Luxán, M.P., Madruga, F., Saavedra, J., 1989. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. *Cement and Concrete Research*, 19, pp.63–68.
- Medeiros, M.H.F., Andrade, J.J. de O., Helene, P., 2011. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. IBRACON, p.37.
- Malhotra, V. M., Mehta, P.K., 1996. Pozzolanic and cementitious materials . Amsterdam Gordon and Breach Publishers, p. 191. 1º Edição.
- Mehta, P.K., Folliard, K.J., 1995. Rice husk ash - A unique supplementary cementing material: durability aspects. In: Second ACI/CANMET International Symposium on Advances in Concrete Technology, Las Vegas, United State of America, pp. 531-541.
- Ollivier, J., Vichot, A., 2014. Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. IBRACON, p. 615. 1ª edição em português. Título em francês: La durabilité des bétons - Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées - França
- Oueslati, O., Duchesne, J., 2012. The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids. *Cement and Concrete Research*, 42(1), pp.205–214.

- Ramasamy, V., 2012. Compressive strength and durability properties of rice husk ash concrete. , *KSCE Journal of Civil Engineering* (2012) 16, pp.93-102.
- Ramezaniapour, A.M., Esmaeili, Kh., Ghahari, S. A., Ramezaniapour, A. A., 2014. Influence of initial steam curing and different types of mineral additives on mechanical and durability properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 73, pp.187–194.
- Rossilo–Calle, F.; Bajay, S.V.; Rothman, H (Org). *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. 1. ed. Campinas, SP: editora da UNICAMP, 2005.
- Santos, P.M.D., Júlio, E.N.B.S., 2013. A state-of-the-art review on roughness quantification methods for concrete surfaces. *Construction and Building Materials*, 38, pp.912–923.
- SNIC, 2014. *Produção nacional de cimento por regiões e estados - 2013*.
- Torii, K., Kawamura, M, 1994. Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 24 (2), pp.361-370.
- Tuutti, K., 1982. *Corrosion of steel in concrete*, CBI Research Report no. 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden.
- Wang, J.G., 1994. Sulfate attack on hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 24(4), pp.735–742.