

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAMELA ALBINO CAMPOS

MATRIZ CIMENTÍCIA CONTENDO SÍLICA DE CASCA DE ARROZ E HIDRÓXIDO
DE CÁLCIO: MICROESTRUTURA, CARBONATAÇÃO E CORROSÃO

CURITIBA

2020

PAMELA ALBINO CAMPOS

MATRIZ CIMENTÍCIA CONTENDO SÍLICA DE CASCA DE ARROZ E HIDRÓXIDO
DE CÁLCIO: MICROESTRUTURA, CARBONATAÇÃO E CORROSÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Construção Civil, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, área de concentração em Materiais e Estruturas, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros

Coorientador: Prof. Dr. Juarez Hoppe Filho

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C198m Campos, Pamela Albino
Matriz cimentícia contendo sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio: microestrutura, carbonatação e corrosão [recurso eletrônico] Pamela Albino Campos. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, 2020.

Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros.
Coorientador: Juarez Hoppe Filho.

1. Hidróxido de cálcio. 2. Cimento Portland. 3. Concreto. 4. Corrosão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. III. Hoppe Filho, Juarez. IV. Título.

CDD: 620.136

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL - 40001016049P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **PAMELA ALBINO CAMPOS** intitulada: **Matriz cimentícia contendo sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio: microestrutura, carbonatação e corrosão**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Junho de 2020.

Assinatura Eletrônica

16/06/2020 02:05:42.0

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

20/08/2020 14:07:27.0

EDNA POSSAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINOAMERICANA)

Assinatura Eletrônica

12/06/2020 15:37:19.0

RICARDO PIERALISI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3110 - E-mail: ppgccc@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 43299

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 43299

AGRADECIMENTOS

Sobretudo, ao maior cientista, dono de toda sabedoria. A quem criou esse grande quebra-cabeça que, aos poucos, vamos tentando montar: Deus.

Ao meu esposo, Matheus Cechim, pelo apoio, incentivo e compreensão. Obrigada por todas as noites e fins de semana que me ajudou no que pode, sempre se fazendo presente. Você sabe que tem muito de você em cada etapa desse trabalho.

À minha família, pelo amor incondicional, apoio, incentivo e confiança depositados em mim ao longo da vida.

Ao professor Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros, pela orientação, conhecimentos compartilhados, compreensão e disponibilidade ao longo desse trabalho.

Ao professor Dr. Juarez Hoppe Filho, por quem tenho um imenso carinho e admiração. Obrigada por ter me iniciado na pesquisa, orientando minha iniciação científica, e permanecido no desenvolvimento desse trabalho. Seus ensinamentos, atenção, disposição e empenho foram fundamentais nessa pesquisa.

A todos que me ajudaram na etapa de dosagem: Paulo, Eloise, Stephanie, Hélio, Jessica A., Rodolfo, Ana Paula e, em especial, à Jéssica Cechim, que sempre me ajudou prontamente.

Aos técnicos do laboratório de Engenharia Civil da UFPR: Janaíra, Ricardo e César.

Ao professor, Wellington Mazer, por tornar possível a realização de alguns ensaios na UTFPR.

A todos os professores do PPGECC pelos conhecimentos transmitidos.

Às instituições que incentivaram essa pesquisa por meio de doações: Itambé, Diferrão e Diprotec.

À Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura e pela minha formação acadêmica.

Obrigada!

RESUMO

A casca de arroz é um subproduto abundante na região sul do Brasil que, quando moída e submetida à queima em temperatura controlada, tem sua reatividade potencializada, originando a adição pozolânica denominada sílica de casca de arroz (SCA). Sua reação ocorre pela fixação de hidróxido de cálcio da matriz cimentícia oriundo da hidratação do cimento. A utilização de SCA como substituição parcial ao cimento Portland reduz a quantidade de clínquer consumido, promove o refinamento dos poros e reduz a probabilidade de algumas ações deletérias, aumentando a durabilidade do concreto. Entretanto, a redução do teor remanescente de portlandita pode favorecer a carbonatação que, em estruturas de concreto armado, podem desencadear a corrosão, gerando prejuízos financeiros e risco à segurança dos usuários. Diante disso, o objetivo desse estudo consiste em analisar a influência da adição de hidróxido de cálcio (CH) na etapa de dosagem do concreto como tentativa de repor a portlandita consumida pela SCA, reduzir a suscetibilidade à carbonatação de misturas com essa adição e verificar a influência desses materiais em parâmetros eletroquímicos utilizados no monitoramento da formação da película passivadora e em processos de corrosão. O estudo foi conduzido utilizando 3 teores de substituição, em massa, do cimento por SCA: 5%, 10% e 15%; enquanto o CH foi utilizado em adição à massa dos materiais aglomerantes (cimento + SCA) nos teores de 5%, 10% e 15%. A combinação dos teores resultou na produção de 12 misturas distintas, além de uma mistura de referência. No estudo em concreto, as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos que mostraram que, em geral, a presença de SCA e CH não interferiu nas resistências à tração e à compressão aos 91 dias. Quando comparados ao concreto de referência, concretos com SCA apresentaram maior suscetibilidade à carbonatação em câmara acelerada. Contudo, concretos com a incorporação de CH apresentaram reduções no avanço da frente de carbonatação. Os resultados comprovam que é possível mitigar a aceleração da carbonatação proveniente do uso de SCA com a adição de CH, apresentando frentes de carbonatação semelhantes ao concreto referência quando utilizado CH no teor de 15% para todos os teores de SCA testados. As amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos permaneceram em cura submersa ao longo de todo o período de análise e não apresentaram uma tendência clara de comportamento devido a presença de SCA e CH, tendo a película passivadora formada já nos primeiros 28 dias em todas as proporções. O estudo em pasta contendo SCA evidenciou que houve um aumento das porosidades, causadas pela redução de cimento presente nesses sistemas. O ensaio de titulação indicou que o teor de hidróxido de cálcio remanescente apresentado pela amostra referência foi reestabelecido nos sistemas quando o uso de CH e SCA ocorreu em igualdade de teor. Dentre as proporções estudadas, a proporção com 15% de SCA e 15% de CH merece destaque, visto que apresentou o menor consumo de cimento sem acarretar em prejuízos à resistência mecânica, à resistência carbonatação, ao volume de poros do sistema, à formação da película passivadora e ao teor de hidróxido de cálcio remanescente.

Palavras-chave: Sílica de casca de arroz, Hidróxido de cálcio, Carbonatação, Parâmetros eletroquímicos.

ABSTRACT

Rice husk is an abundant by-product in the southern region of Brazil, which, when ground and subjected to burning at a controlled temperature, has its reactivity enhanced, giving rise to the pozzolanic addition called rice husk ash (RHA). Its reaction occurs by fixing calcium hydroxide of the cementitious matrix arising from the hydration of the cement. The use of RHA as a partial replacement for Portland cement reduces the amount of clinker consumed, promotes pore refinement and reduces the likelihood of some harmful actions, increasing the durability of the concrete. However, the reduction of the remaining portlandite content can favor the carbonation that, in reinforced concrete structures, can trigger corrosion, generating financial losses and risk to the safety of users. Therefore, the objective of this study is to analyze the influence of the addition of calcium hydroxide (CH) in the concrete dosing step in an attempt to replace the portlandite consumed by RHA, to reduce the susceptibility to carbonation of mixtures with this addition and to verify the influence of these materials on electrochemical parameters used in monitoring the formation of passive film and in corrosion processes. The study was conducted using 3 contents of mass substitution of cement for SCA: 5%, 10% and 15%; while CH was used in addition to the mass of the binder materials (cement + RHA) in the contents of 5%, 10% and 15%. The combination of the contents resulted in the production of 12 different mixtures, in addition to a reference mixture. In the concrete study, the samples were subjected to mechanical tests that showed that, in general, the presence of RHA and CH did not interfere with the tensile and compressive strengths at 91 days. When compared to reference concrete, concretes with RHA were more susceptible to carbonation in an accelerated chamber. However, concrete with the incorporation of CH showed reductions in the advance of the carbonation front. The results prove that it is possible to mitigate the acceleration of carbonation resulting from the use of RHA with the addition of CH, presenting carbonation fronts similar to the reference concrete when CH content of 15% is used for all tested RHA contents. The samples submitted to electrochemical tests remained in submerged curing throughout the analysis period and did not show a clear trend of behavior due to the presence of SCA and CH, with the passive film formed in the first 28 days in all proportions. The study in paste containing SCA showed that there was an increase in porosity, caused by the reduction of cement present in these systems. The titration test indicated that the remaining calcium hydroxide content presented by the reference sample was reestablished in the systems when the use of CH and SCA occurred in equal content. Among the studied proportions, the proportion with 15% SCA and 15% CH deserves to be highlighted, since it presented the lowest cement consumption without causing damage to the mechanical resistance, carbonation resistance, the volume of pores in the system, the formation of passivating film and the remaining calcium hydroxide content.

Keywords: Rice husk ash. Calcium hydroxide. Carbonation. Electrochemical parameters.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRODUÇÃO DE CO ₂ POR TONELADA DE CIMENTO AO LONGO DOS ANOS.....	18
FIGURA 2 – MORFOLOGIA TÍPICA DA CINZA DE CASCA DE ARROZ	23
FIGURA 3 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	30
FIGURA 4 – INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A/AG NO COEFICIENTE DE CARBONTAÇÃO AO LONGO DO TEMPO PARA A AMOSTRA REFERÊNCIA E COM CINZA VOLANTE	35
FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE CO ₂ NO COEFICIENTE DE CARBONTAÇÃO	36
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UMIDADE DOS POROS DO CONCRETO	38
FIGURA 7 – INFLUÊNCIA DA UMIDADE RELATIVA NA CARBONTAÇÃO	39
FIGURA 8 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CARBONATAÇÃO	40
FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NO COEFICIENTE DE DIFUSÃO ...	41
FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CURA NO COEFICIENTE DE CARBONTAÇÃO	42
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA CÂMARA DE SAZONAMENTO MÉTODO NORIE	45
FIGURA 12 – DIAGRAMA DE POURBAIX DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO PARA UM SISTEMA Fe-H ₂ O A 25 °C.....	50
FIGURA 13 – CORRELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E RESISTIVIDADE.....	55
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.....	59
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO MIÚDO.....	61
FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA AGREGADO GRAÚDO	61
FIGURA 17 – COMBINAÇÃO DAS PROPORÇÕES, EM MASSA, DOS CONCRETOS MOLDADOS	62
FIGURA 18 – AMOSTRA DE PASTA SEGREGADA APÓS MISTURA EM ARGAMASSADEIRA UTILIZANDO ADITIVO	63
FIGURA 19 – PASTAS MOLDADAS PARA ENSAIOS MICROESTRUTURAIS.....	64
FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DE ENSAIOS REALIZADOS EM PASTA.....	65

FIGURA 20 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAR MEV E EDS	66
FIGURA 21 – VISTA DAS AMOSTRAS NO INTERIOR DO EQUIPAMENTO	66
FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DE PROCEDIMENTOS REALIZADOS	70
FIGURA 23 – ENSAIO DE COMPRESSÃO E TRAÇÃO NA FLEXÃO	71
FIGURA 24 – CÂMARA DE CARBONATAÇÃO ACELERADA	73
FIGURA 25 – ROTINA REALIZADA NO ENSAIO DE CARBONATAÇÃO	74
FIGURA 26 – REGIÕES DE LEITURAS DE CARBONATAÇÃO.....	74
FIGURA 27 – ESQUEMA DO CORPO DE PROVA UTILIZADO NO MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS DE CORROSÃO	75
FIGURA 28 – COMPARAÇÃO DO ANTES E DEPOIS DA LIMPEZA DAS BARRAS	76
FIGURA 29 – IDENTIFICAÇÃO E ARMAZENAMENTO DAS BARRAS DE AÇO	77
FIGURA 30 – ÁREA EXPOSTA FINAL DA BARRA DE AÇO.....	77
FIGURA 31 – PROCEDIMENTO DE SOLDA DO FIO AO TERMINAL ELÉTRICO ..	78
FIGURA 32 – LIGAÇÃO DO FIO COM A BARRA E PROTEÇÃO DA BARRA DE AÇO COM FITA.....	78
FIGURA 33 – BARRA DE AÇO COM A PROTEÇÃO FINALIZADA	78
FIGURA 34 – SENSOR DO GECOR 10 UTILIZADO PARA DETERMINAR POTENCIAL E VELOCIDADE DE CORROSÃO	79
FIGURA 35 – ENSAIO UTILIZANDO O GECOR 10 EM ANDAMENTO.....	80
FIGURA 36 – POROSIDADE DA SÉRIE 5SCA	82
FIGURA 37 – POROSIDADE DA SÉRIE 10SCA	82
FIGURA 38 – POROSIDADE DA SÉRIE 15SCA	83
FIGURA 39 – POROSIDADE DA PASTA AOS 28 E 91 DIAS.....	84
FIGURA 40 – IMAGENS DE MEV PARA O TRAÇO REFERÊNCIA AOS 28 E 91 DIAS	87
FIGURA 41 – IMAGENS DE MEV PARA A SÉRIE 5SCA AOS 28 E 91 DIAS	87
FIGURA 42 – IMAGENS DE MEV PARA A SÉRIE 10SCA AOS 28 E 91 DIAS	88
FIGURA 43 – IMAGENS DE MEV PARA A SÉRIE 15SCA AOS 28 E 91 DIAS	90
FIGURA 44 – TEOR EXPERIMENTAL DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO PARA TODAS AS PROPORÇÕES.....	95
FIGURA 45 – TEOR DE CH REMANESCENTE AOS 91 DIAS PARA TRAÇOS COM SOMENTE SCA.....	96

FIGURA 46 – COMPORTAMENTO DO TEOR DE CH PARA AS SÉRIE 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS	99
FIGURA 47 – QUANTIDADE DE Ca(OH)_2 CONSUMIDA AOS 91 DIAS EM FUNÇÃO DO TRAÇO	99
FIGURA 48 – TEOR DE ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA PARA AS SÉRIES 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS	103
FIGURA 49 – TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO TEÓRICO E EXPERIMENTAL PARA AS SÉRIES 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS	106
FIGURA 50 – TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EXPERIMENTAL PARA AS SÉRIES 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS	108
FIGURA 51 – COMPORTAMENTO DOS TEORES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO COM A VARIAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.....	109
FIGURA 52 – CONSUMO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO POR AMOSTRA	111
FIGURA 53 – CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE HIDRÓXIDO OBTIDOS PELO ENSAIO DE TITULAÇÃO E TERMOGRAVIMETRIA	113
FIGURA 54 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO AOS 28 DIAS	113
FIGURA 55 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO AOS 91 DIAS	114
FIGURA 56 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS.....	115
FIGURA 57 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM PORCENTAGEM RELATIVA AO TRAÇO REFERÊNCIA AOS 28 DIAS	116
FIGURA 58 – REDUÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO X REDUÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO DAS SÉRIES AOS 28 DIAS	117
FIGURA 59 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 91 DIAS.....	119
FIGURA 60 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO RELATIVA AO CONCRETO REFERÊNCIA AOS 91 DIAS	120
FIGURA 61 – REDUÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO X REDUÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO DAS SÉRIES AOS 91 DIAS	121
FIGURA 62 – PROFUNDIDADE CARBONATADA NOS TRAÇOS SEM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	125
FIGURA 63 – AVANÇO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO NA SÉRIE DE 5% DE SCA	127
FIGURA 64 – AVANÇO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO NA SÉRIE DE 10% DE SCA	127

FIGURA 65 – AVANÇO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO NA SÉRIE DE 15% DE SCA	128
FIGURA 66 – DENSIDADE DE CORRENTE NA SÉRIE DE 5% DE SCA.....	130
FIGURA 67 – DENSIDADE DE CORRENTE NA SÉRIE DE 10% DE SCA.....	130
FIGURA 68 – DENSIDADE DE CORRENTE NA SÉRIE DE 15% DE SCA.....	131
FIGURA 69 – POTENCIAL DE CORROSÃO NA SÉRIE DE 5% DE SCA	132
FIGURA 70 – POTENCIAL DE CORROSÃO NA SÉRIE DE 10% DE SCA	133
FIGURA 71 – POTENCIAL DE CORROSÃO NA SÉRIE DE 15% DE SCA	133
FIGURA 72 – DENSIDADE DE CORROSÃO X POTENCIAL DE CORROSÃO.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Requisitos químicos para materiais pozolânicos	21
Tabela 2 – Requisitos físicos para materiais pozolânicos	21
Tabela 3 – Qualidade do concreto baseado na permeabilidade à água.....	32
Tabela 4 - Fatores condicionantes da velocidade de penetração da frente de carbonatação e as características afetadas	34
Tabela 5 – Concentração de CO ₂ utilizada por alguns autores	37
Tabela 6 – Faixa de valores de teor de umidade adotados por alguns autores.....	39
Tabela 7 – Parâmetros de classificação da velocidade de corrosão propostos por alguns autores	53
Tabela 8 – Parâmetros de velocidade de corrosão utilizado por alguns autores.....	54
Tabela 9 – Parâmetros de resistividade elétrica na probabilidade de corrosão segundo a CEB 192	56
Tabela 10 – Caracterização física e química do cimento	58
Tabela 11 – Características químicas e físicas da sílica de casca de arroz	58
Tabela 12 – Minerais presentes no difratograma da sílica de casca de arroz	59
Tabela 13 – Análise química do hidróxido de cálcio puro analítico	60
Tabela 14 – Caracterização do material utilizado como agregado miúdo	60
Tabela 15 – Caracterização do material utilizado como agregado graúdo	61
Tabela 17 – Material utilizado na dosagem das pastas.....	64
Tabela 18 – Composição das proporções dos concretos moldados	69
Tabela 19 – Porosidade inicial teórica das pastas analisadas	81
Tabela 20 – Comparação da porosidade entre as proporções e o traço referência .	84
Tabela 21 – Percentual dos elementos na formação dos compostos hidratados	91
Tabela 22 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das proporções aos 28 dias	92
Tabela 23 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das proporções aos 91 dias	93
Tabela 24 – Atividade pozolânica das proporções aos 91 dias.....	97
Tabela 25 – Resultados da análise termogravimétrica das pastas estudadas	101
Tabela 26 – Resultados da análise termogravimétrica das pastas após normalização para a mesma base de não voláteis.....	102

Tabela 27 – Teores de água quimicamente combinada, na base de não voláteis, proporcionais aos teores de cimento contido nas pastas (teórico) e aqueles obtidos experimentalmente.....	103
Tabela 28 – Teores de hidróxido de cálcio das amostras aos 91 dias corrigidos para a mesma base de não voláteis.....	106
Tabela 29 – Teor de água quimicamente combinada atribuída à atividade pozolânica	109
Tabela 30 – Consumo de hidróxido de cálcio por atividade pozolânica	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c – Água/cimento

a/mc – Água/materiais cimentícios

a/ag – Água/materiais aglomerantes

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CH – Hidróxido de cálcio

CaO – Óxido de cálcio, cal virgem

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

CO₂ – Dióxido de carbono

C–S–H – Silicato de cálcio hidratado

C₂S – Silicato dicálcico

C₃S – Silicato tricálcico

C₃A – Aluminato tricálcio

C₄AF – Ferroaluminato tetracálcico

SiO₂ – Dióxido de silício

SCA – Sílica de casca de arroz

SSS – Saturado Superfície Seca

UR – Umidade relativa

5SCA – Série contendo 5% de substituição do cimento por sílica de casca de arroz

10SCA – Série contendo 10% de substituição do cimento por sílica de casca de arroz

15SCA – Série contendo 15% de substituição do cimento por sílica de casca de arroz

i_{corr} – Densidade de corrosão

E_{corr} – Potencial de corrosão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO.....	17
1.1.1	Objetivos específicos.....	17
1.2	JUSTIFICATIVA	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS	21
2.1.1	Sílica de casca de arroz	22
2.2	CARBONATAÇÃO	28
2.2.1	Reações envolvidas	29
2.2.2	Mecanismos de transporte	31
2.2.2.1	Permeabilidade	31
2.2.2.2	Absorção Capilar.....	32
2.2.2.3	Difusão	32
2.2.3	Fatores que interferem na carbonatação	34
2.2.3.1	Relação água/cimento.....	35
2.2.3.2	Concentração de CO ₂	36
2.2.3.3	Teor de umidade relativa.....	37
2.2.3.4	Temperatura.....	39
2.2.3.5	Porosidade	40
2.2.3.6	Condição de cura	41
2.2.3.7	Presença de adições minerais	42
2.2.4	Formato do corpo de prova	44
2.2.5	Sazonamento	45
2.3	REPOSIÇÃO DA RESERVA ALCALINA DE CONCRETOS UTILIZANDO CAL	47
2.4	CORROSÃO DE ARMADURAS DE CONCRETO	49
2.4.1	Principais técnicas e parâmetros no estudo da corrosão de armaduras	51
2.4.1.1	Densidade de corrente	52
2.4.1.2	Potencial de corrosão.....	53
2.4.1.3	Resistividade do concreto	54
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	57
3.1	MATERIAIS	57

3.1.1	Cimento	57
3.1.2	Sílica de casca de arroz	58
3.1.3	Hidróxido de cálcio	60
3.1.4	Agregados	60
3.1.5	Aditivo	62
3.2	PROPORÇÕES ESTUDAS	62
3.3	ESTUDO EM PASTA	63
3.3.1	Índice de vazios	65
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	65
3.3.3	Titulação ácido-base	67
3.3.4	Termogravimetria	68
3.4	ESTUDO EM CONCRETO	69
3.4.1	Caracterização mecânica	70
3.4.2	Carbonatação	71
3.4.3	Estudo dos parâmetros de corrosão	75
3.4.3.1	Limpeza das barras de aço	75
3.4.3.2	Preparação das barras de aço	76
3.4.3.3	Proteção das barras de aço	77
3.4.3.4	Ensaio realizado	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1	ESTUDO EM PASTA	81
4.1.1	Porosidade	81
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	86
4.1.3	Titulação ácido-base	94
4.1.4	Termogravimetria	101
4.1.5	Correlação entre os ensaios de teor de hidróxido de cálcio remanescente	112
4.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	113
4.2.1	Resistência à tração na flexão	113
4.2.2	Resistência à compressão	115
4.3	CARBONATAÇÃO	125
4.4	PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	130
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	137

5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
	REFERÊNCIAS	140

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o prolongamento da vida útil das estruturas e a resistência destas a agentes agressivos é um tema que vem se fortalecendo ao longo do tempo, seja na etapa de concepção e detalhamento de projetos, no âmbito acadêmico ou no âmbito normativo.

No Brasil, observa-se a crescente preocupação com a durabilidade de estruturas no âmbito normativo quando se compara a primeira versão e a mais recente da NBR 6118, datadas de 1980 e 2014, respectivamente. Na primeira versão, pouco se fala sobre durabilidade, enquanto a versão mais recente contém diretrizes que visam a durabilidade a partir da adoção de critérios de projeto, com preocupações sobre a drenagem, formas arquitetônicas e estruturais, qualidade do concreto de cobrimento, detalhamento das armaduras, controle de fissuração, entre outras características da estrutura.

No âmbito acadêmico, a preocupação se mostra por meio do avanço tecnológico dos materiais e, no caso de sistemas cimentícios, as influências da adição de materiais alternativos no estado fresco e endurecido da mistura. Dentre os materiais passíveis de serem adicionados nesses sistemas, destacam-se as adições pozolânicas.

As adições pozolânicas modificam as propriedades do concreto. Quando utilizadas em substituição parcial ao cimento Portland, atuam reduzindo a quantidade de clínquer e, conseqüentemente, o calor de hidratação e as fissuras advindas desse processo. Sua presença também altera a estrutura dos poros, propiciando um refinamento e redução da conectividade destes, dificultando a entrada de agentes agressivos. Também colaboram para o aumento da resistência das estruturas aos ataques deletérios, como lixiviação e reação álcali-agregado, uma vez que combinam com o hidróxido de cálcio para a formação de compostos com maior resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Entretanto, a redução de reserva alcalina devida à atividade pozolânica contribui para o avanço da carbonatação, antecipando o início do processo de corrosão e podendo causar risco à integridade da estrutura, prejudicar a segurança dos usuários e gerar prejuízos financeiros e/ou ambientais (QIU et al., 2017; STEFANONI et al., 2018).

No sul do Brasil, a sílica de casca de arroz (SCA) é uma adição pozolânica que pode ser encontrada com razoável facilidade, já que a produção nacional do cereal se concentra majoritariamente nessa região. Devido a sua elevada reatividade, o consumo de hidróxido de cálcio é alto, comprometendo a barreira química que o concreto fornece para o aço, potencializando a suscetibilidade do concreto à carbonatação e posterior corrosão (BRAZILIAN RICE, 2019; ACI-222R, 2001; HOPPE FILHO et al., 2017a).

Dessa forma, a pesquisa extensiva sobre novos materiais, métodos e seus comportamentos e efeitos no compósito ao longo dos anos é substancial no avanço tecnológico e prolongamento da vida útil das estruturas.

1.1 OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é analisar o comportamento de matrizes cimentícia com substituição parcial do cimento Portland por sílica de casca de arroz e adição de hidróxido de cálcio, testando a efetividade de diferentes teores de reposição de portlandita como compensação do consumo por atividade pozolânica da sílica de casca de arroz e seus efeitos no avanço da frente de carbonatação, corrosão da armadura e no teor de hidróxido de cálcio remanescente. A pretensão da realização desses ensaios é indicar a relação de incorporação entre a sílica de casca de arroz e o hidróxido de cálcio que cumpra mais satisfatoriamente com os aspectos avaliados.

1.1.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos necessários para elucidar as questões primordiais desse estudo podemos citar:

- Investigar a influência da incorporação de sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio na resistência à compressão e à tração;
- Investigar o impacto da incorporação de SCA e CH na porosidade dos sistemas
- Investigar a efetividade da incorporação de CH em sistemas com substituição parcial do cimento Portland por SCA como tentativa de reduzir a profundidade de carbonatação de concretos submetidos à carbonatação acelerada;
- Investigar a variação do teor de hidróxido de cálcio remanescente no sistema causado pela variação nos teores de SCA e CH;

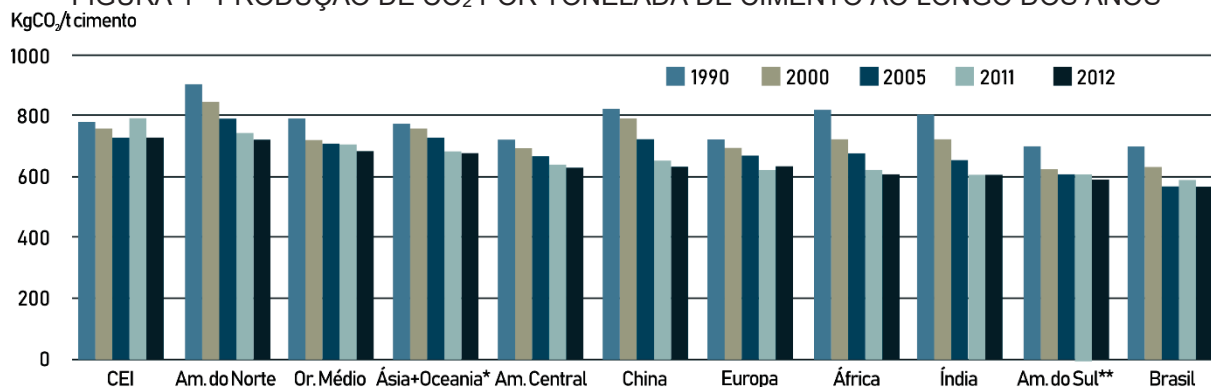
- Investigar a influência da incorporação da SCA e CH em parâmetros utilizados no monitoramento da formação da película passivadora e nos processos de corrosão de aços embebidos em concreto, como velocidade de corrosão e potencial de corrosão.

1.2 JUSTIFICATIVA

Estima-se que cerca de 5% do dióxido de carbono (CO_2) liberado no mundo por ações antrópicas advêm da produção de cimento, enquanto no Brasil esse valor representa 1,6% (SNIC, 2019).

Ao longo das últimas décadas, as indústrias cimenteiras brasileiras apresentaram bons indicadores de controle de emissão de CO_2 (FIGURA 1), se comparados aos demais países, permitindo que o Brasil lidere o ranking de eficiência energética. Essa redução deve-se, principalmente, à utilização de combustíveis alternativos aos fósseis e ao uso de adições minerais. No entanto, quanto maior é a eficiência energética, mais difícil se torna aprimorá-la. Por essa razão, novos materiais e métodos são constantemente estudados (SNIC, 2013).

FIGURA 1– PRODUÇÃO DE CO_2 POR TONELADA DE CIMENTO AO LONGO DOS ANOS



*Excluindo China, Índia, CEI

**Excluindo Brasil

FONTE: Adaptado de SNIC (2013)

A utilização de adições incorporadas ao cimento permite a redução do clínquer que, conseqüentemente, poupa recursos minerais, reduz a emissão de CO_2 e o custo da produção de cimento. Além disso, possibilita uma destinação vantajosa de materiais que, muitas vezes, são destinados incorretamente e tornam-se passivos ambientais (RAISDORFER, 2015).

No entanto, a utilização adequada de adições minerais requer a caracterização prévia dos materiais. Segundo resultados obtidos por Gobbi (2014) e Hoppe Filho et al. (2017a), a norma de materiais pozolânicos, NBR 5751 (2012), subestima o potencial reativo da sílica de casca de arroz, material com potencial de uso e com grande disponibilidade no sul do Brasil. Dessa forma, existe uma lacuna de conhecimento a respeito dessa adição mineral, que influencia diretamente no desempenho de estruturas executadas com esse material.

Ao serem incorporadas ao concreto, as adições pozolânicas podem reduzir a permeabilidade do sistema, dificultando a entrada de agentes agressivos responsáveis por processos deletérios, favorecendo o prolongamento da vida útil da estrutura e, dessa forma, resultando em ganhos econômicos e ambientais, visto que o tempo de utilização de um mesmo recurso é prolongado (MEHTA e MONTEIRO, 2006; KUMAR et al., 2016).

Entretanto, a utilização de adições pozolânicas também pode ser prejudicial à vida útil da estrutura, uma vez que sua reatividade promove redução da alcalinidade do meio, o que favorece o processo de carbonatação, como mostram os trabalhos de Medeiros et al. (2017a) e Medeiros et al. (2017b).

Sendo assim, nota-se um comportamento duplo da adição pozolânica na durabilidade de estruturas, já que quimicamente há a redução de reserva alcalina e fisicamente há o refinamento dos poros.

Os efeitos ora benéficos e ora prejudiciais das adições pozolânicas na durabilidade de estruturas, aliado à caracterização insuficiente do material e seu papel em questões ambientais e econômicas do concreto justificam esse trabalho.

A utilização de hidróxido de cálcio ou materiais ricos em cálcio com a finalidade de mitigar o avanço da frente de carbonatação já foi estudado por Hoppe Filho (2002), Stump (2003), Dalla Lana (2005), Hoppe Filho (2008), Cadore (2008). Entretanto, a incorporação de um novo material ao sistema traz modificações na microestrutura e, conseqüentemente, na resposta mecânica e química fornecida pelo sistema.

Do ponto de vista ambiental, há ainda que considerar que a produção desses materiais altamente alcalinos obtidos de rochas calcárias tem grande impacto na emissão de CO₂.

Além disso, trabalhos como o de Stumpp (2003), Hoppe Filho (2008) e Cadore (2008), que estudaram a reposição de reserva alcalina em concretos com adições

pozolânicas submetidos à carbonatação não apresentaram foco em estudar o efeito nos parâmetros de monitoramento de corrosão de armaduras. Este também é um ponto que reforça a necessidade desta pesquisa.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Os conceitos fundamentais relacionados à sílica de casca de arroz, à cinética da reação pozolânica, ao processo de carbonatação, aos parâmetros utilizados no monitoramento do processo de corrosão, e demais temas que se mostram pertinentes à pesquisa serão abordados neste capítulo.

2.1 ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS

A definição mais consolidada de pozolana a caracteriza como um material silicoso ou silico-aluminoso que possui em si pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, mas que, quando finamente moído e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, em temperatura ambiente, para formar compostos que possuem propriedades ligantes (NBR 12653, 2015).

A NBR 12653 (2015) prevê requisitos mínimos nos aspectos químicos e físicos a serem atendidos para que o material seja considerado pozolânico, como apresentado na Tabela 1 e Tabela 2, em que a sílica de casca de arroz (SCA) se enquadra na classe N.

Tabela 1 – Requisitos químicos para materiais pozolânicos

Propriedades	Classe material pozolânico ^a		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	70,0	70,0	50,0
SO ₃ (%)	4,0	5,0	5,0
teor de umidade, % máx.	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, % máx.	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em, % máx.	1,5	1,5	1,5

^a A classe N representa as pozolanas naturais e artificiais, a classe C representa cinza volante produzida pela queima do carvão mineral e a classe E refere-se a todo material pozolânico não contido nas demais classes

FONTE: NBR 12653 (2015)

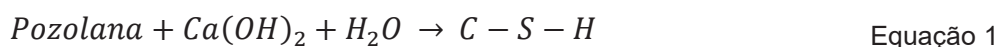
Tabela 2 – Requisitos físicos para materiais pozolânicos

Propriedades	Classe material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira com abertura de malha de 45µm (%)	≤ 34	≤ 34	≤ 20
Índice de atividade pozolânica:			
– com cimento aos 28 dias, em relação ao controle (%)	≥ 75	≥ 75	≥ 90
– com a cal aos 7 dias	≥ 6MPa	≥ 6MPa	≥ 6MPa

FONTE: NBR 12653 (2015)

Como consta na definição de pozolana dada pela NBR 12653 (2015), essas adições contêm elevados teores de dióxido de silício (SiO_2) e, muitas vezes, óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Também pode estar presente, porém em quantidade reduzida, o óxido de cálcio (CaO).

A reação química ocorre entre o SiO_2 e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), resultando na formação de cristais de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) secundários, como mostra a Equação 1. Quando o Al_2O_3 está presente, também ocorre a formação de aluminato de cálcio hidratado ou sílico-aluminato de cálcio hidratado (TAYLOR, 1990).



Uma vez que esses materiais têm baixo teor de óxido de cálcio na sua composição, precisam de uma fonte externa para provê-los. Quando adicionadas ao cimento Portland, a hidratação deste torna-se responsável pelo fornecimento de hidróxido de cálcio, imprescindível nas reações pozolânicas. Dessa forma, as adições pozolânicas causam uma redução na proporção Ca/Si dos silicatos de cálcio hidratados formados (TAYLOR, 1990).

É possível distinguir os efeitos das adições pozolânicas em físico e químico. O efeito físico ocorre devido à finura dos grãos, promovendo o empacotamento de partículas e refinamento dos poros. O efeito fíler, como também é conhecido, atua diretamente na densificação da pasta e na minimização do fenômeno denominado efeito parede, que consiste na redução do empacotamento e aumento da porosidade nas regiões próximas a partículas grandes, como ocorre na zona de transição entre a pasta e o agregado graúdo. Além disso, as adições minerais atuam como ponto de nucleação, propiciando melhor dispersão dos grãos anidros de cimento (DE LARRARD, 1999; HOPPE FILHO, 2008).

O efeito químico, por sua vez, é proveniente da formação de novos compostos a partir de reações pozolânicas, podendo tornar a matriz mais densa, reduzir a conectividade dos poros e ocupar o espaço anteriormente formado por vazios (HOPPE FILHO, 2002; ISAIA et al., 2003; JAMIL et al., 2013).

2.1.1 Sílica de casca de arroz

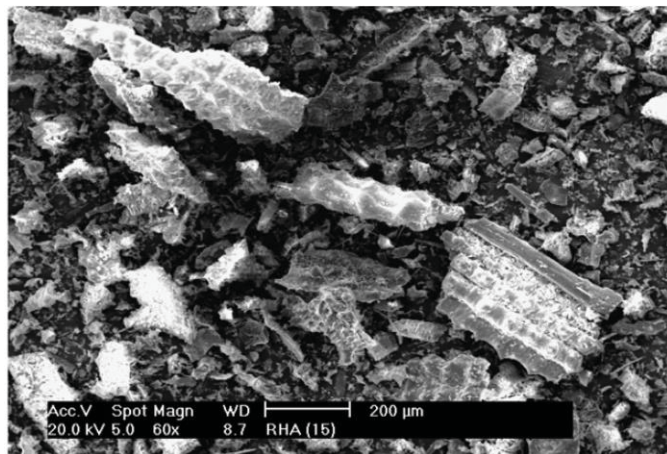
O Brasil produz, aproximadamente, 12 milhões de toneladas de arroz por ano, ocupando a 9ª posição entre os maiores produtores do grão no mundo. Estima-

se que a casca corresponde a 22% do volume de arroz produzido e, deste montante, apenas 25 a 30% é queimado e o calor de sua queima é utilizado para gerar energia para os secadores de grãos. A composição química da casca do arroz é formada por, aproximadamente, 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica. Após a reação de combustão, as matérias orgânicas são removidas, restando grande quantidade de sílica (87% a 97%) e algumas impurezas, como potássio, cálcio e sódio (DELLA et al., 2006; PLANETA ARROZ, 2006; MUTHADHI e KOTHANDERAMAN, 2010; TASHIMA, et al., 2012; JAMIL et al., 2013; XU et al., 2016; CONAB, 2018).

A utilização da casca de arroz como adição mineral no concreto foi patenteada no ano de 1924. Desde então, pesquisas realizadas por Husni et al. (2017), Gill e Siddique (2018), Olutoge e Adesina (2019), Mohseni et al. (2019), entre outros autores, buscam beneficiar as propriedades dessa pozolana e aprimorar seu uso.

As partículas de cinza de casca de arroz são bastante porosas, sua morfologia apresenta formato irregular, alongado e contorcido, como mostra a FIGURA 2 (DELLA et al., 2006).

FIGURA 2 – MORFOLOGIA TÍPICA DA CINZA DE CASCA DE ARROZ



FONTE: ZAIN et al. (2011)

A reatividade desta adição está atrelada ao teor de sílica no estado amorfo e à área superficial do material. As condições de incineração e o tipo de forno utilizado para queima controlam sua qualidade, podendo modificar o teor amorfo do composto e, conseqüentemente, a reatividade. É comumente relatado que a produção de cinza de casca de arroz abaixo de 700 °C configura um material em estado amorfo, enquanto temperaturas superiores a 800 °C favorecem a formação de material

cristalino (NAIR et al., 2006; FERNANDES et al., 2016; HOPPE FILHO et al., 2017b; THOMAS, 2018).

A relação entre o tempo de queima e a temperatura também influencia no arranjo do material. Altas temperaturas aliadas a um período curto ou baixas temperaturas aliadas a períodos longos favorecem a formação de cinzas amorfas (MUTHADHI e KOTHANDERAMAN, 2010; TASHIMA et al., 2012; JAMIL et al., 2013).

Conforme relatado por Muthadhi e Kothanderman (2010), existem 3 faixas de temperatura que produzem diferenças notórias nas características da cinza de casca de arroz. A primeira faixa, situada entre 350 °C e 450 °C, resulta em um material pouco reativo, que tem a reatividade aumentada com o prolongamento do tempo de queima. Na segunda faixa, situada entre 450 °C e 600 °C, o material atinge um nível de equilíbrio, apresentando grande fração amorfa e, conseqüentemente, alta reatividade. A terceira faixa, que corresponde às temperaturas entre 600 °C e 800 °C, tem o tamanho de suas partículas aumentadas e com elevado teor cristalino, o que reduz a reatividade do material.

Dessa forma, Muthadhi e Kothanderman (2010) propõem que a condição de queima ideal da cinza de casca de arroz ocorre aos 500 °C, com tempo de queima de 120 minutos, visto que nessa temperatura o material apresentou máxima densidade, máximo teor de sílica no estado amorfo, maior pozolanicidade e menor energia de produção.

Zain et al. (2011) estudaram a influência do processo de queima da cinza de casca de arroz utilizando forno com dutos de ar. Os autores relataram que uma queima composta por 30 minutos de fogo, seguida de fornecimento de ar por 1 hora e resfriamento de 2 dias apresentaram bons resultados.

Munshi e Sharma (2018) avaliaram a perda de massa da casca de arroz com o aumento da temperatura de queima. Segundo os autores, não houve variação de massa para temperaturas acima de 890 °C e a maior perda de massa ocorreu no intervalo entre 180 °C e 340 °C. Após o processo de queima, apenas 16% da massa da casca de arroz permaneceu como cinza.

Outra característica alterada pela faixa de temperatura de queima é a cor da cinza de casca de arroz, que pode ser utilizada como um indicativo de reatividade do material. A incineração realizada em temperatura entre 350 °C e 500 °C produz cinzas de coloração branca, adquirindo a cor cinza quando atinge a faixa de 600 °C até 800 °C. A 800 °C, com prolongados tempos de queima (acima de 5 horas), é possível notar

traços de coloração rosa no material. Essas diferenças na coloração ocorrem devido à variação no teor de carbono contido na cinza de casca de arroz (MUTHADHI e KOTHANDERAMAN, 2010; TASHIMA et al., 2012).

A densidade também pode ser utilizada como um indicador qualitativo do amorfismo da sílica de casca de arroz, sendo que quanto maior a densidade, maior será o teor de material amorfo presente (MUTHADHI e KOTHANDERAMAN, 2010).

Entretanto, o amorfismo da sílica não é o único fator contribuinte para a reatividade. A moagem tem grande influência nas características físicas da cinza de casca de arroz, provocando aumento da densidade e da área superficial, fomentando a reação pozolânica do material (RUKZON et al., 2010; RÊGO et al., 2015).

De fato, Rêgo et al. (2015) estudaram a adição de cinza de casca de arroz com baixo (<20%) e elevado (>80%) teor de sílica amorfa. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que quando finamente moída, a cinza de casca de arroz com baixo teor de sílica amorfa reduziu o teor de hidróxido de cálcio e a relação Ca/Si, indicando reação pozolânica.

Zain et al. (2011) também estudaram influência da moagem na reatividade da cinza de casca de arroz. O material foi moído utilizando o equipamento do teste Abrasão Los Angeles. Os autores recomendam a utilização de diferentes diâmetros de varas internas ao equipamento utilizado e um tempo de moagem de 60 minutos.

Há ainda que se considerar a influência do meio externo na reatividade da pozolana. Hoppe Filho et al. (2017c) utilizaram sílica de casca de arroz, sem controle de temperatura de queima, e avaliaram a evolução da atividade pozolânica em misturas com teor de substituição de 15 e 25% do cimento Portland, em massa. Os resultados mostraram que a taxa de reação pozolânica foi maior em sistemas com maior teor de hidróxido de cálcio. Entretanto, a facilidade do consumo do hidróxido de cálcio na mistura com baixo teor de sílica de casca de arroz foi compensada pela maior quantidade de material amorfo na mistura com maior teor de sílica de casca de arroz. Além disso, o hidróxido de cálcio fixado pela reação pozolânica não se mostrou dependente da quantidade de portlandita disponível para a pozolana, ficando semelhante entre as proporções estudadas.

Devido a elevada capacidade de fixar cal, a sílica de casca de arroz, como é denominada a cinza de casca de arroz quando é produzida sob condições de queima controlada e moagem, é considerada uma pozolana de alta reatividade. De fato, Hoppe Filho et al. (2017a) submeteram pastas moldadas conforme preconização da

NBR 5751 (2012) ao ensaio Chapelle modificado e obtiveram uma fixação de 1336 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de adição, superior ao limite mínimo de 1100 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de adição para pozolanas de alta reatividade indicado pelos autores.

Quando incorporada ao concreto, a sílica de casca de arroz modifica as propriedades físicas e químicas, além de alterar o comportamento do compósito nos estados fresco e endurecido. Um exemplo disso é o fato de misturas com sílica de casca de arroz terem sua fluidez afetada devido ao formato irregular e elevada superfície específica dos grãos, demandando, portanto, maior quantidade de água (GOBBI, 2014).

No estudo realizado por Sousa Coutinho (2003) é possível notar a influência da sílica de casca de arroz na consistência do concreto. O autor utilizou a pozolana como substituição ao cimento nos teores de 10%, 15% e 20%, mantendo a relação água/aglomerante fixa e teor de aditivo superplastificante constante para todos os traços. Os resultados obtidos no ensaio de abatimento de tronco de cone mostraram um slump 85% menor para concretos com sílica de casca de arroz (SCA) quando comparados ao concreto referência.

A presença da sílica de casca de arroz também afeta a hidratação do cimento. Em estudo realizado por Park et al. (2016) a hidratação de misturas compostas por cimento e sílica de casca de arroz foram avaliadas a partir de um modelo analítico e apresentaram maior grau de hidratação quando comparadas às misturas formadas apenas por cimento, a que os autores atribuíram ao efeito de diluição causado pela pozolana.

No aspecto mecânico, a influência da sílica de casca de arroz na resistência à compressão a longo prazo apresenta diferentes respostas de acordo com o tratamento do material e teor utilizado. Antiohos et al. (2013) utilizaram SCA no estado natural nos teores de 10% e 15% em substituição a massa do cimento. Os resultados de resistência à compressão das argamassas apresentaram redução para ambos os teores.

Rêgo et al. (2015) trabalharam com a SCA com queima controlada e queima não controlada, utilizando-a como substituição da massa do cimento em 20%. Em ambos os casos, os resultados de resistência à compressão das argamassas se mostraram superiores ao traço referência.

Alex et al. (2016) utilizou a SCA como substituição ao cimento Portland nos teores de 10, 15 e 20%, em massa. Quando comparado ao concreto de referência, o

teor de 10% de SCA apresentou um aumento na resistência à compressão, enquanto os demais teores apresentaram reduções.

A pluralidade de efeitos da SCA na resistência à compressão também pode ser observada nos resultados de resistência à tração. Alex et al. (2016) observou um acréscimo de resistência à tração no teor de 10%, enquanto os teores de 15% e 20% se mantiveram próximos entre si e superiores ao traço referência, porém inferiores ao resultado obtido com 10%.

Saraswathy e Song (2007) trabalharam com teores de substituição de 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. Os resultados indicaram que não houve mudança significativa no desempenho das misturas com SCA em relação à referência.

No que tange à durabilidade, concretos com adições pozolânicas tendem a ser mais duráveis. A presença de pozolanas reduz a conectividade dos poros e a permeabilidade, dificultando a entrada de água. Como consequência, a entrada de agentes agressivos como cloretos e sulfatos também é afetada, visto que esses elementos estão comumente diluídos em água e a utilizam como meio de transporte. Além disso, a fissuração causada pelo calor de hidratação do cimento também é reduzida, devido a menor quantidade de clínquer. Concretos com adição pozolânica também passam a ser menos suscetíveis à lixiviação, visto que parte do hidróxido de cálcio se apresenta num estado combinado (MEHTA E MONTEIRO, 2006; XU et al., 2016).

Chatveera e Lertwattanakul (2011) investigaram a durabilidade de concretos com sílica de casca de arroz, avaliando aspectos como retração por secagem, retração autógena e perda de massa quando expostos ao ataque de ácido clorídrico e sulfúrico. A sílica de casca de arroz foi utilizada como substituição do cimento nos teores de 20 e 40%, com elevadas relações água/cimento (0,6, 0,7 e 0,8).

Os resultados obtidos por Chatveera e Lertwattanakul (2011) apontaram uma tendência de redução de retração autógena em concretos com sílica de casca de arroz quando comparados ao concreto de referência. A presença da pozolana no teor de 20% se mostrou prejudicial à retração por secagem, entretanto, o teor de 40% apresentou resultados semelhantes ao referência. Os autores atribuíram ao refinamento dos poros a redução de retração por secagem com o aumento do teor de SCA empregado. Por fim, os concretos com adição apresentaram, em sua maioria, efeitos positivos quando submetidos ao ataque dos ácidos clorídrico e sulfúrico.

Entretanto, a presença de pozolanas também pode trazer efeitos danosos à durabilidade, conforme indicado por Zerbino et al. (2012). Em seu estudo, os autores avaliaram a reação álcali-sílica, trabalhando com as cinzas de casca de arroz em 2 estados: natural e moída, ambas com temperatura não controlada.

A incorporação de cinza de casca de arroz em seu estado natural mostrou ser um risco à integridade do compósito, uma vez que a dimensão do material aliada ao teor de cristobalita e de material vítreo resultaram em um aumento da probabilidade de ocorrência da reação álcali-sílica quando comparada a cinza moída. A expansão causada por essas reações geram tensões no sistema, podendo acarretar em danos e consequente redução da vida útil da estrutura (ZERBINO et al., 2012).

Há também que se considerar a influência de pozolanas em estruturas de concreto armado, visto que a redução da reserva alcalina causada pelo consumo de hidróxido de cálcio pode favorecer a corrosão por carbonatação. Uma vez que a barreira química de proteção das armaduras é, essencialmente, o hidróxido de cálcio contido no concreto, a redução desse composto reduz a alcalinidade do sistema, o que favorece a chegada de CO_2 na armadura, como constatado nos trabalhos de Medeiros et al. (2017a e 2017b). Esse fenômeno será melhor discutido no capítulo referente à carbonatação.

2.2 CARBONATAÇÃO

Durante a hidratação do cimento são formados cristais de hidróxido de cálcio, responsáveis pelo pH do concreto e, conseqüentemente, elevada alcalinidade do meio. No decorrer do tempo, o teor de hidróxido de cálcio tende a diminuir devido as interações com o meio externo, reduzindo o pH do sistema (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

A redução de hidróxido de cálcio deve-se, entre outros fatores, ao fenômeno de carbonatação, que pode ser entendido como a reação entre dióxido de carbono (CO_2) e os álcalis presentes no concreto, formando carbonatos. Com isso, o pH do concreto tem uma redução considerável, passando da faixa de 12 a 14, condição inicial de um concreto convencional, para uma faixa de 8 a 9 (ou inferior), representando valores de pH em que ocorre a precipitação do carbonato de cálcio (HELENE, 1993).

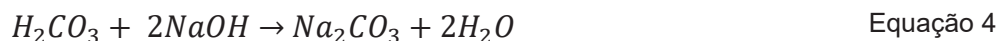
A origem do dióxido de carbono é diversa, porém sua presença é constante, principalmente, em grandes centros urbanos. Assim sendo, as estruturas em concreto armado estão sempre expostas a ambientes que contêm dióxido de carbono, podendo variar, entretanto, a concentração do gás no meio.

2.2.1 Reações envolvidas

Inicialmente, o gás carbônico presente no meio penetra no concreto, dissolve-se na solução dos poros e forma o ácido carbônico, como apresentado, de maneira simplificada, na Equação 2:



Os álcalis mais solúveis, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), encontram-se diluídos nos poros do concreto, enquanto o hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ apresenta-se em forma de cristais, por ser menos solúvel. Dessa forma, a reação de carbonatação se inicia pelos álcalis já diluídos, conforme mostra, de maneira simplificada, a Equação 3 e a Equação 4 (HOUSTON e WITTMANN, 2002).

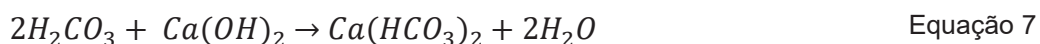


Após a formação do carbonato de sódio e de potássio, as reações dão continuidade com a fixação de hidróxido de cálcio, conforme a Equação 5 e a Equação 6 (HOUSTON e WITTMANN, 2002).

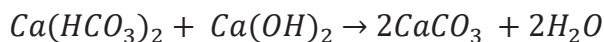


Devido à reação com o hidróxido de cálcio, os carbonatos de sódio e potássio transformam-se em carbonato de cálcio, deixando livres, novamente, os hidróxidos de potássio e sódio, para reiniciar o ciclo.

Paralelamente, o hidróxido de cálcio também é consumido pelo ácido carbônico, formando bicarbonato de cálcio, conforme a Equação 7.



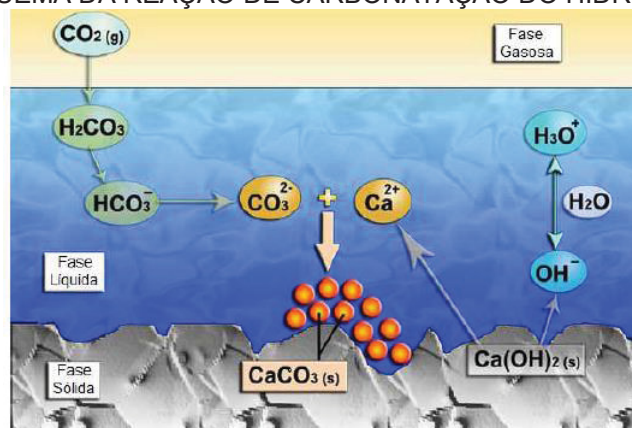
O bicarbonato de cálcio, buscando atingir uma forma mais estável, reage com o hidróxido de cálcio livre, formando o carbonato de cálcio, conforme a Equação 8.



Equação 8

Um esquema simplificado da reação entre o hidróxido de cálcio e o gás carbônico é apresentado na FIGURA 3.

FIGURA 3 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO



FONTE: THIÉRY (2005)

No decorrer do tempo, compostos como silicatos e aluminatos também podem ser transformados em carbonatos cálcicos, alumina e sílica hidratada, acarretando em maiores deteriorações na estrutura (HELENE, 1993; THIÉRY et al., 2005; HOPPE FILHO, 2008).

Dessa forma, após as reações de carbonatação ocorrem mudanças físicas e químicas no concreto. As mudanças químicas devem-se ao novo composto formado e a redução do pH. As mudanças físicas, por sua vez, são oriundas da variação de volume dos compostos, uma vez que o produto formado tem maior volume que os reagentes, o que modifica a estrutura dos poros.

No decorrer dos anos, os carbonatos formados iniciam um processo de colmatação dos poros, tornando o concreto menos poroso, o que dificulta a entrada de novos agentes agressivos. Por conseguinte, as reações de carbonatação em concretos carbonatados tornam-se cada vez mais morosas. Entretanto, a tendência de redução da porosidade pode não ocorrer em concretos com adições minerais (NGALA e PAGE, 1997).

Shah et al. (2018) relataram um aumento na porosidade de sistemas com adições minerais submetidos à carbonatação. No estudo foram moldadas pastas com misturas binárias formadas pela substituição de 30% do clínquer por cinza volante, e pastas ternárias, com substituição de 50% do clínquer por argila calcinada, filer calcário e gipsita, nas proporções de 31%, 15% e 4%, respectivamente. Os autores

atribuem o aumento da porosidade devido ao baixo teor de hidróxido de cálcio presente nas misturas com adições, que pode ter causado a carbonatação extensiva de cristais de C-S-H, podendo ter reduzido o volume de sólidos totais.

Cui et al. (2019) também estudaram a redução da porosidade em concretos com substituição do cimento por cinza volante (CV), nos teores de 30, 50 e 70%, antes e após carbonatados. Em testes realizados antes da carbonatação, os autores observaram um aumento da porosidade em todos sistemas com cinza volante quando comparados à amostra referência. Após a carbonatação, as porosidades do concreto referência e da proporção com 30% de CV sofreram reduções, enquanto a carbonatação dos concretos com 50 e 70% de CV resultou em um aumento da porosidade dos sistemas.

2.2.2 Mecanismos de transporte

A interação entre a estrutura e o meio externo ocorre por diversos mecanismos, classificados como físicos, mecânicos ou químicos. É a partir da movimentação dos compostos que ocorre a entrada de agentes agressivos ou o carreamento de substâncias que compõem a pasta para fora da estrutura. Existem diversas variáveis intervenientes nos mecanismos de transporte, como a porosidade, tamanho e conectividade dos poros, presença de fissuração, umidade relativa e grau de saturação dos poros (HOPPE, 2008; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Os principais mecanismos de transportes são: a permeabilidade, absorção capilar e difusão; que serão abordados na sequência.

2.2.2.1 Permeabilidade

A permeabilidade é a capacidade de mobilidade dos líquidos ou gases no interior do concreto, governada pelo fluxo de um fluido no interior de um material poroso a partir de uma diferença de pressão. Dessa forma, é um modo de mensurar e representar a distribuição, forma, dimensão, rugosidade e tortuosidade dos poros (PAULETTI, 2004; NEVILLE e BROOKS, 2010).

De maneira geral, a permeabilidade é governada pela porosidade capilar que, por sua vez, é dependente do grau de hidratação e da relação água/cimento. Portanto, quanto maior for o grau de hidratação e menor for a relação água/cimento, menor será a porosidade do sistema. Pelo ponto de vista de durabilidade, quanto menor a

porosidade, mais difícil é a entrada de agentes agressivos. Tendo isso em vista, alguns parâmetros foram desenvolvidos a fim de classificar a qualidade do concreto a partir da permeabilidade. Dentre eles, as faixas determinadas pelo CEB 192 (1989), como mostra a Tabela 3 (NEVILLE e BROOKS, 2010).

Tabela 3 – Qualidade do concreto baseado na permeabilidade à água

Permeabilidade (m/s)	Permeabilidade do concreto	Qualidade do concreto
$<10^{-12}$	Baixa	Boa
10^{-12} a 10^{-10}	Média	Média
$>10^{-10}$	Alta	Pobre

FONTE: CEB 192 (1989)

2.2.2.2 Absorção Capilar

Absorção capilar é a tendência de os líquidos contidos na superfície de uma estrutura porosa, como o concreto, serem absorvidos. De acordo com Helene (1993), essa é uma das características do concreto mais difícil de se controlar, pois, se por um lado a existência de poros de pequeno diâmetro aumentam as pressões capilares, fazendo a água chegar em grandes profundidades, por outro lado, grandes poros acarretam em grandes quantidades de água absorvida.

Ainda que o CO_2 não penetre no concreto por meio da absorção capilar, essa propriedade é de extrema importância, uma vez que é a partir dela que ocorre a entrada de água, indispensável na ocorrência das reações.

2.2.2.3 Difusão

Define-se difusão como o transporte de um material, em meio aquoso, a partir de uma diferença de concentração, movendo sempre do meio mais concentrado para o meio menos concentrado, buscando equilíbrio.

A difusão é imprescindível na ocorrência de carbonatação, uma vez que é o mecanismo preponderante no carregamento de CO_2 para o interior do concreto (HELENE, 1993; CUI et al., 2019).

O mecanismo de difusão pode variar de acordo com as propriedades do material no qual a difusão está acontecendo, como dimensão e conectividade dos poros, além da natureza do fluido pelo qual está ocorrendo a difusão (HELENE, 1993).

Outro fator interveniente é o tamanho das moléculas carregadas pela difusão e o tamanho dos poros existentes no sistema. Caso ambos possuam grandezas

semelhantes, o coeficiente de difusão será reduzido devido às forças de atração de superfície, eletrostáticas e por forças de Van der Waals (HELENE, 1993).

Nos sistemas cimentícios, a porosidade, o tipo de cura, o tamanho e a distribuição dos poros, a temperatura do meio, a concentração da substância a ser transportada, a idade e o tipo de cimento são fatores que interferem na difusão.

Dutzer et al. (2019) avaliaram o comportamento do coeficiente de difusão em pastas após de serem submetidas à carbonatação. Para isso, os autores variaram o tipo de cimento (CEM I¹, CEM III/A², CEM V/A³ e um ligante de baixa alcalinidade) e fixaram a relação água/aglomerante. Os resultados mostraram que após a carbonatação, o coeficiente de difusão reduziu em pastas moldadas com CEM I e aumentou nas demais pastas.

Dutzer et al. (2019) apontam que esse resultado ocorreu devido à ação simultânea de dois fenômenos: a colmatação dos poros e o surgimento de fissuras induzidas pela carbonatação. Se por um lado a colmatação dos poros dificulta a difusão, por outro as fissuras facilitam esse processo.

Dessa forma, Dutzer et al. (2019) acreditam que a resposta da mistura vai depender de qual fenômeno se mostrar preponderante, sendo variável de acordo com o tipo de cimento e materiais empregados. Nesse estudo, a colmatação foi preponderante para o cimento CEM I, enquanto para os cimentos com maior teor de adição mineral, o surgimento de fissuras foi o fenômeno preponderante.

Uma vez que a carbonatação ocorre ao longo de longos períodos, existem diversos modelos que tentam prever o tempo necessário para que se atinja determinada espessura carbonatada, também sendo utilizados na avaliação dos coeficientes de carbonatação das amostras em ensaios acelerados de carbonatação. Dentre os diversos modelos, é possível destacar o modelo apresentado pela Equação 9 (HELENE, 1993).

$$e_{co_2} = K_{co_2} \times t^n \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

e_{co_2} = é a profundidade carbonatada (mm);

K_{co_2} = é uma constante que depende da difusão e concentração do CO₂;

¹ CEM I – Cimento Portland com apenas 5% de adições

² CEM III/A – Cimento Portland com adição de, no mínimo, 40% de escória de alto forno

³ CEM V/A – Cimento Portland com adição de escória e pozolana

t = é o tempo de exposição ao CO₂ (semana);

n = é a constante de acordo com as condições as quais o concreto está sujeito (ambiente interno é igual a 0,5).

Os resultados obtidos são comumente expressados em mm/semanaⁿ. Cabe salientar que os resultados são extrapolações baseados em ensaios de curta duração, se comparados com a vida útil de uma construção em concreto.

2.2.3 Fatores que interferem na carbonatação

O fenômeno de carbonatação no concreto é bastante complexo devido à pluralidade de variáveis intervenientes que se inter-relacionam e provocam diferentes efeitos. As variáveis podem ser decorrentes do meio ao qual o material está exposto e/ou características intrínsecas à estrutura.

Dessa forma, Kazmierczak (1995) elencou os principais fatores condicionantes da velocidade com que ocorre o avanço da frente de carbonatação e as características afetadas, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Fatores condicionantes da velocidade de penetração da frente de carbonatação e as características afetadas

	Fatores condicionantes	Características influenciadas
Condições de exposição	Concentração de CO ₂	Mecanismos físicos e químicos Velocidade de carbonatação
	Umidade relativa do ar	Grau de saturação dos poros Velocidade de carbonatação
	Temperatura	Velocidade de carbonatação
Características do concreto	Composição química do cimento - características do clínquer - teor de adições	Porosidade da pasta carbonatada Reserva alcalina
	Traço	Porosidade
	Qualidade de execução - defeitos	Porosidade
	- cuidados com cura	Grau de hidratação

Fonte: KAZMIERCZAK (1995)

Dentre os principais fatores que influenciam na carbonatação, destacam-se a proporção de mistura, o tipo de cimento utilizado, a presença de adições minerais, a relação água/cimento, a porosidade do sistema, a permeabilidade, a resistência do concreto, a condição de cura e a finura dos materiais (CARMONA, 2005).

2.2.3.1 Relação água/cimento

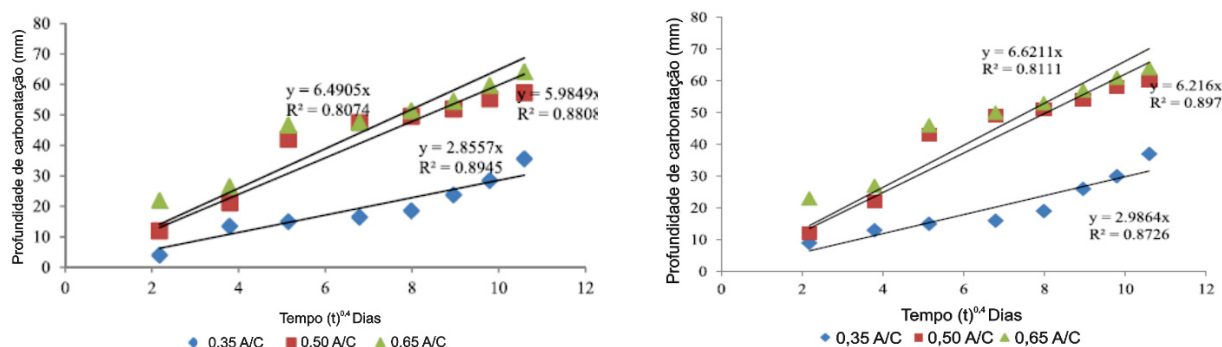
A hidratação completa de grãos anidros de cimento forma produtos hidratados duas vezes mais volumosos. Assim, para dado volume de concreto, a continua formação de produtos hidratados vai ocupando espaços que anteriormente eram formados por vazios. Entretanto, para um mesmo volume, quanto maior for a relação água/cimento, menor será o volume ocupado por sólidos e, conseqüentemente, maior será o volume formado por vazios (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Dessa forma, a relação água/cimento é um dos fatores preponderantes na formação de poros do concreto, alterando, conseqüentemente, a velocidade de carbonatação.

Dentre os diversos estudos que versam sobre a influência da relação água/cimento, Venquiaruto et al. (2002) estudaram diferentes adições minerais (cinza de casca de arroz, sílica ativa e cinza volante) incorporadas em diferentes teores (25 e 50% para CCA e CV, e 8% para SA) e com as relações água/aglomerante de 0,35, 0,50 e 0,65. Seus resultados evidenciaram que o aumento da relação água/aglomerante resulta no aumento do coeficiente de carbonatação para todas as misturas estudadas.

Hussain et al. (2017) estudaram a influência da relação água/aglomerante (0,35, 0,50 e 0,65) na profundidade de carbonatação em concreto com e sem cinza volante. Os resultados mostraram que o maior avanço da profundidade de carbonatação está diretamente ligado ao aumento da relação água/aglomerante para concretos com e sem adição pozolânica, como mostra a FIGURA 4.

FIGURA 4 – INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A/AG NO COEFICIENTE DE CARBONTAÇÃO AO LONGO DO TEMPO PARA A AMOSTRA REFERÊNCIA E COM CINZA VOLANTE



Carbonatação acelerada em câmara, com teor de CO₂ de 5%, temperatura entre 30° e 35°C e umidade relativa entre 60 e 70%
 FONTE: HUSSAIN et al. (2017)

2.2.3.2 Concentração de CO₂

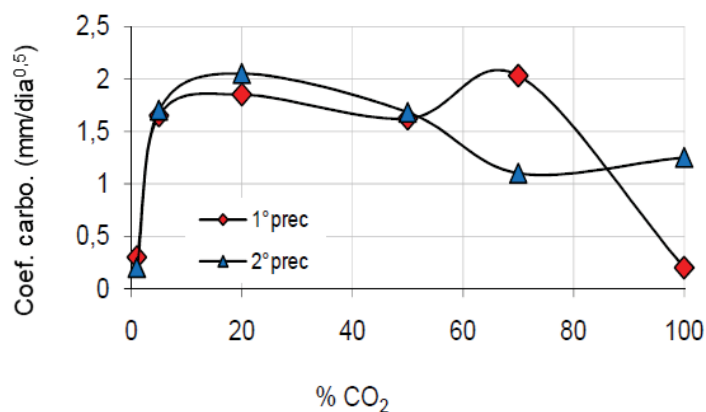
A concentração de CO₂ varia de acordo com o local, ficando em torno de 0,03% por volume de ar na área rural e 0,3% na área urbana (NEVILLE e BROOKS, 2010).

Uma vez que a entrada de CO₂ no concreto ocorre, preponderantemente, por difusão, que tende a buscar o equilíbrio do sistema levando CO₂ do meio de maior concentração para o de menor concentração, ambientes com elevados teores de CO₂ aceleram a velocidade de carbonatação (CARMONA, 2005).

Rougeau (1997, *apud* Wolf, 2010) estudou a influência da concentração de CO₂ no coeficiente de carbonatação, adotando teores de 1, 5, 20, 50, 70 e 100% e dois tipos de pré-condicionamentos (sazonamento), como mostra a FIGURA 5.

No estudo, foi possível perceber que o maior crescimento do coeficiente de carbonatação ocorre próximo aos 5%, mesmo com diferentes tipos de sazónamentos. O crescimento continua, mesmo que de maneira menos significativa, até 20% para, em seguida, começar a diminuir. Aos 70% é o ponto em que ocorre a maior divergência entre os pré-condicionamentos. Por fim, no teor de 100% ambas as séries apresentam valores inferiores aos apresentados em 20%.

FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE CO₂ NO COEFICIENTE DE CARBONTAÇÃO



Prec = précondicionamento

FONTE: ROUGEAU (1997, *apud* WOLF, 2010)

Em um levantamento realizado por Pauletti et al. (2007), as autoras alertam que, ainda que haja alguns estudos com elevados teores CO₂, grande parte das pesquisas desenvolvidas trabalham com taxas de CO₂ próximas a 5%, sem haver um conhecimento consolidado de que esse é o teor ótimo. Dessa forma, as autoras sugerem que novos estudos sejam realizados com teores de concentração mais

elevados, compreendendo uma faixa de 20% a 100%, com o intuito de confirmar se realmente há um teor ótimo e qual é a faixa em que se situa.

Esta afirmação foi realizada em 2007, de modo que ao realizar um levantamento mais atual, concentrado em artigos publicados em revistas de alto impacto indexadas pela base de dados Science Direct (Tabela 5), é possível perceber que os valores de concentração de CO₂ utilizados atualmente pelos autores ainda segue a faixa que Rougeau (1997) havia indicado como potencializadora do coeficiente de carbonatação.

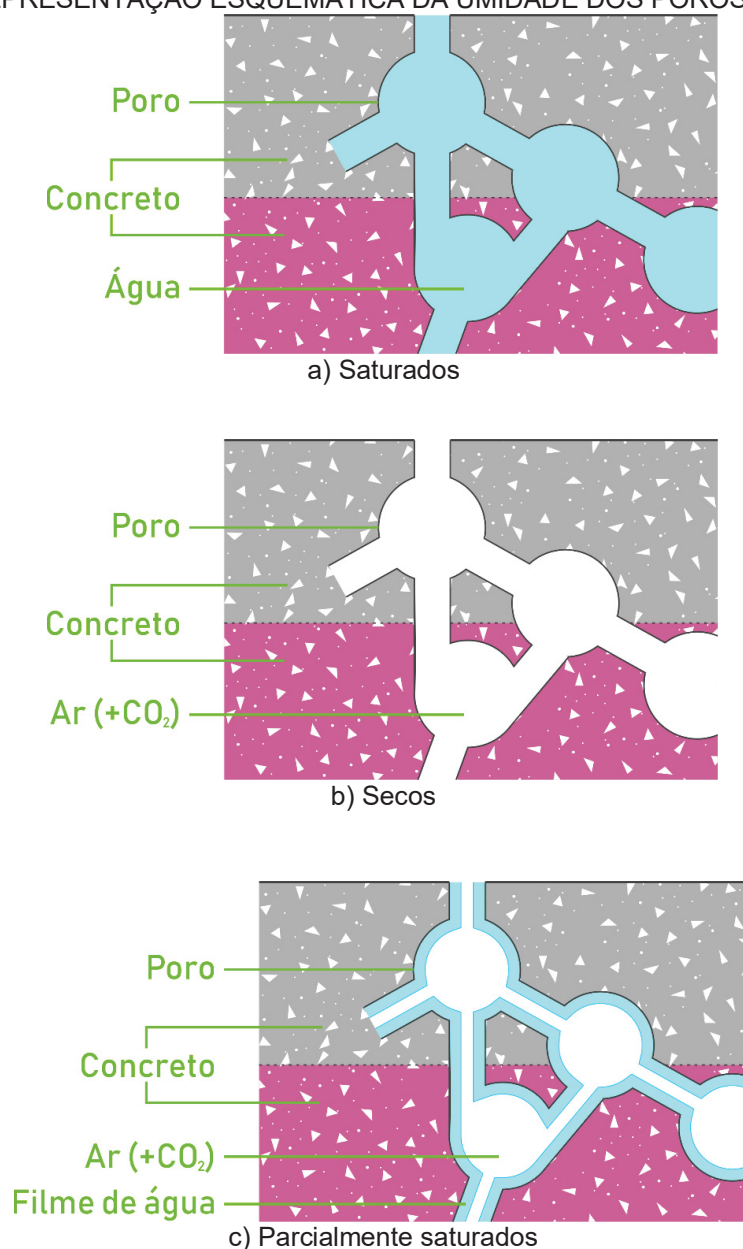
Tabela 5 – Concentração de CO₂ utilizada por alguns autores

Autor	Ano	Concentração de CO₂
Vloger et al.	2020	1%
Kong et al.	2020	20 ± 3%
Cui et al.	2019	20 ± 3%
Elsalamawy et al.	2019	2%
Dutzer et al.	2019	1% e 3%
Thomas	2018	5%
Pu e Unluer	2018	10%
Hussain et al.	2017	5%
Tae-Kyun et al.	2017	5%
Pu et al.	2012	5%
Rukzon e Chindaprasirt	2010	5%

2.2.3.3 Teor de umidade relativa

A umidade relativa interfere diretamente no grau de saturação dos poros. Em locais com umidade relativa muito elevada, os poros tendem a estar preenchidos com água (FIGURA 6a), dessa forma, a carbonatação ocorre de forma extremamente lenta, visto que o coeficiente de difusão de CO₂ na água é da ordem de 10⁴ menor que no ar. Entretanto, quando a umidade relativa é muito baixa, há a probabilidade de haver pouca ou nenhuma água no interior dos poros (FIGURA 6b), impossibilitando as reações de carbonatação devido à falta de água. Dessa forma, a situação mais favorável para a ocorrência do processo de carbonatação ocorre quando os poros estão parcialmente saturados, como mostra a FIGURA 6c (HELENE, 1993).

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE DOS POROS DO CONCRETO

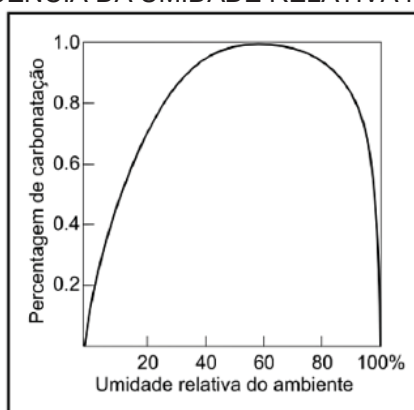


FONTE: Adaptado de BAKKER (1988)

Stefanoni et al. (2018) destacam que não há consenso entre os pesquisadores de um teor de umidade relativa ideal que propicie a ocorrência das reações de carbonatação, podendo variar na faixa de 40% a 100%. Entretanto, é bastante comum encontrar pesquisas com teor de umidade relativa do ar na faixa de 60%.

A FIGURA 7 mostra o comportamento da porcentagem de carbonatação em diferentes teores de umidade relativa, em que se observa a ocorrência de um pico na curva quando a umidade relativa se encontra próximo a 60%.

FIGURA 7 – INFLUÊNCIA DA UMIDADE RELATIVA NA CARBONTAÇÃO



FONTE: ROSEMBERG et al. (1989, *apud* CASCUDO, 1997)

Ao analisar o cenário atual a partir de artigos publicados em revistas de alto impacto indexadas pela base de dados Science Direct (Tabela 6), observa-se que o teor de umidade a ser utilizado nos ensaios ainda não é um consenso entre os pesquisadores, variando na faixa entre 40 e 95%.

Tabela 6 – Faixa de valores de teor de umidade adotados por alguns autores

Autor	Ano	Teor de umidade
Vloger et al.	2020	60%
Kong et al.	2020	70 ± 5%
Cui et al.	2019	75 ± 5%
Dutzer et al.	2019	55%
Thomas	2018	65%
Pu e Unluer	2018	80 ± 5%
Hussain et al.	2017	60 – 70%
Tae-Kyun et al.	2017	95%
Pu et al.	2012	40%
Rukzon e Chindaprasirt	2010	50%

Elsalamawy et al. (2019) também avaliaram a influência do teor de umidade na profundidade de carbonatação e encontraram uma relação polinomial bastante semelhante à encontrada por Rosenberg (1989). Segundo os autores, a umidade relativa inferior a 50% acarreta em uma quantidade inadequada de água para que a carbonatação ocorra, enquanto umidades relativas superiores a 70% tendem a acumular água, obstruindo o ingresso do CO₂ no concreto.

2.2.3.4 Temperatura

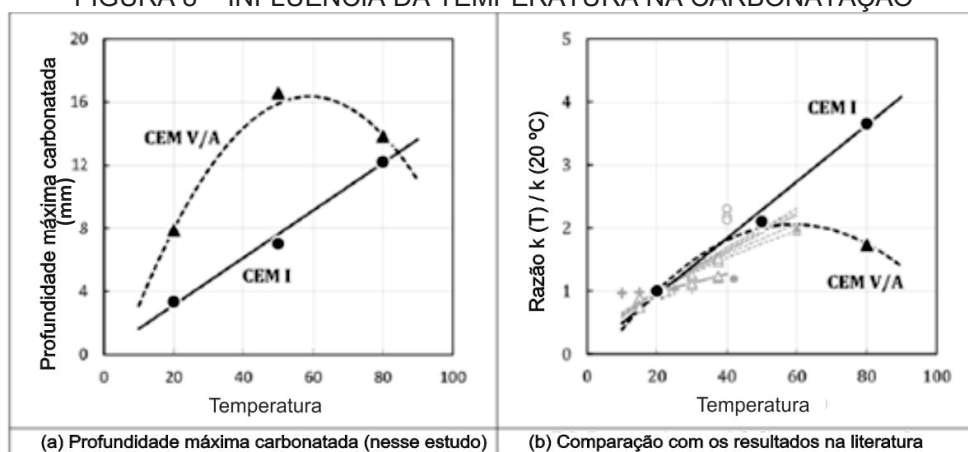
A influência da temperatura no coeficiente de difusão é expressa pela lei de Arrhenius, em que com a elevação da temperatura a velocidade de difusão também é

aumentada. Em contrapartida, elevadas temperaturas podem evaporar a água presente nos poros, impossibilitando a carbonatação (KAZMIERCZAK, 1995).

De acordo com Nunes (2014), a temperatura, por si só, tem pouca influência na velocidade de carbonatação. Entretanto, quando combinada com outros fatores externos, pode potencializar ou mitigar as reações.

Drouet et al. (2019) estudaram a influência da temperatura entre 20°C e 280 °C, com diferentes teores de umidade relativa para pastas com e sem adição de escória e cinza volante. Os resultados mostraram que a temperatura não impacta de maneira significativa no processo químico de carbonatação, porém acelera a taxa em que ocorre. Entretanto o aumento da taxa de carbonatação não teve comportamento similar entre as pastas. Enquanto a profundidade de carbonatação da pasta referência cresceu linearmente com o aumento da temperatura, a pasta com adição atingiu um pico aos 50 °C e passou a reduzir, conforme mostra a FIGURA 8.

FIGURA 8 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CARBONATAÇÃO



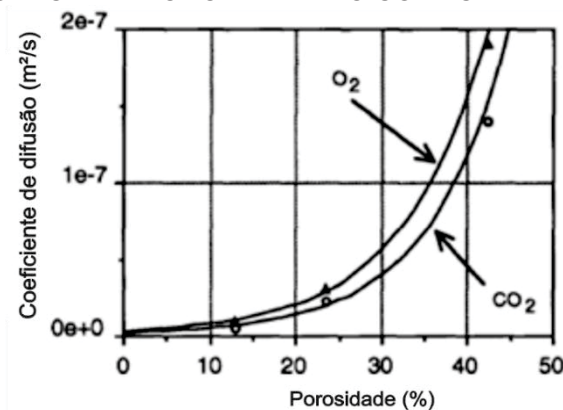
FONTE: DROUET et al. (2019)

2.2.3.5 Porosidade

A porosidade, aliada a conectividade dos poros, estão intimamente ligadas com a velocidade das reações de carbonatação. Houst e Wittmann (1994) estudaram a influência da porosidade no processo de difusão do oxigênio e gás carbônico ao longo da hidratação do cimento. Os autores encontraram uma relação exponencial entre a porosidade e os coeficientes de difusão, como mostra a FIGURA 9. Além disso, a maior porosidade do sistema contribui com a entrada da água, possibilitando a carbonatação, como comentado anteriormente.

A FIGURA 9 também permite observar que o coeficiente de difusão não depende somente da porosidade, visto que o coeficiente de difusão do CO_2 é sempre inferior ao do O_2 , devido à diferença de tamanho entre as moléculas.

FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NO COEFICIENTE DE DIFUSÃO



FONTE: HOUST e WITTMANN (1994)

2.2.3.6 Condição de cura

O procedimento de cura do concreto refere-se ao fornecimento das condições necessárias para a ocorrência da hidratação do cimento, como temperatura e umidade do meio. De fato, a umidade é de grande relevância na hidratação do cimento, visto que as reações ocorrem logo que o cimento anidro entra em contato com a água. Entretanto, com o avanço da hidratação, as reações diminuem, pois os grãos anidros começam a ser cobertos pelos produtos hidratados, dificultando a interação com a água. Além disso, a água começa a evaporar e, quando a pressão de vapor dos poros capilares reduz para 80% da umidade de saturação, as reações de hidratação praticamente estagnam. Dessa forma, a disponibilidade de água nas primeiras idades do concreto é primordial para promover as reações de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

O processo de cura também tem influência na estrutura dos poros, que por sua vez, altera a velocidade de carbonatação do compósito.

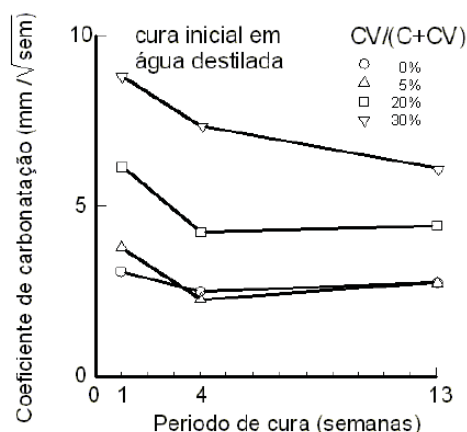
Pauletti (2004) comparou argamassas curadas por 7 e 28 dias. Os resultados indicaram que as amostras que tiveram maior tempo de cura carbonataram 7% menos. Entretanto, a autora ressalta que essa diferença pode ser ainda maior, visto que o período de sazonalidade pode ter atuado como tempo de cura complementar. Esse resultado, entretanto, pode variar entre estudos, visto que o tempo de cura é o

período de em que grande parte das reações de hidratação são desenvolvidas, e estas, por sua vez, são alteradas pelo tipo de cimento e relação a/c.

Em se tratando da influência do tempo de cura em misturas com adições pozolânicas, Nagataki e Ohga (1992, *apud* Dalla Lana, 2005) estudaram a adição de cinza volante em teores de 0%, 5%, 20% e 30%. Seus resultados apontam que quanto maior é o teor de adição de cinza volante, maior é a influência do período inicial de cura úmida na profundidade de carbonatação do concreto. Desse modo, concretos com maiores teores de adição necessitam de maiores tempos de cura para estabilizar o coeficiente de carbonatação.

A FIGURA 10 apresenta o comportamento dos concretos estudados por Nagataki e Ohga (1992, *apud* Dalla Lana, 2005). É possível observar uma queda brusca do coeficiente de carbonatação entre a primeira e a quarta semana de cura, indicando que esse período é fundamental na resistência à carbonatação do concreto. O coeficiente de carbonatação não se mostrou sensível para idades a partir da quarta semana, com exceção do traço com 30% de cinza volante.

FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CURA NO COEFICIENTE DE CARBONTAÇÃO



FONTE: NAGATAKI e OHGA (1992, *apud* DALLA LANA, 2005)

2.2.3.7 Presença de adições minerais

Ainda que haja diversos fatores intervenientes no processo de carbonatação, a redução da permeabilidade é uma propriedade crucial na mitigação das reações. Dentre as diversas formas de alterar a permeabilidade, a adição mineral mostra-se bastante atrativa, devido ao seu baixo custo e eficácia na redução da conectividade dos poros. Entretanto, a utilização de pozolanas pode ter um efeito duplo e em

sentidos opostos na deterioração de estruturas pois, se no aspecto físico sua presença propicia a redução da conectividade dos poros, no aspecto químico ocorre a redução de reserva alcalina devido à atividade pozolânica.

De fato, estudos realizados por Branca et al. (1992) evidenciaram que a presença de cinza volante em substituição ao cimento Portland causou aumento da área carbonatada do concreto, enquanto que, quando utilizado como adição, retardou o fenômeno.

Qiu et al. (2017) estudaram a influência da incorporação de escória (nos teores de 10, 20, 30 e 40%) e cinza volante (20%) no avanço da carbonatação. As amostras foram submetidas a uma temperatura de 30 °C e umidade relativa na faixa de 65-70%, com concentração de CO₂ de 20%. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do teor de escória é diretamente proporcional à profundidade carbonatada, e que a profundidade de carbonatação tem uma relação linear com o quadrado do tempo de carbonatação.

Raisdorfer (2015), por sua vez, estudou a influência de adições minerais como o metacaulim, sílica de casca de arroz, sílica ativa e fíler quartzoso na carbonatação de concretos com adição ou substituição de 10%, em massa, do cimento Portland. Além disso, também trabalhou com adição e substituição de 10 e 30% da massa do cimento por cinza volante. O estudo mostrou que todas as adições empregadas como substituição parcial ao cimento resultaram em concretos mais suscetíveis à carbonatação. A situação se repetiu, inclusive, quando as adições foram dosadas em adição ao cimento, com a exceção ao metacaulim (que apresentou uma carbonatação inferior, porém próxima, ao concreto referência) e à sílica ativa (que teve a frente de carbonatação reduzida a menos da metade do concreto referência).

Chatveera e Lertwattanak (2011) avaliaram a influência da cinza de casca de arroz como substituição ao cimento nos teores de 20 e 40% na resistência à carbonatação. Os resultados mostraram um aumento da profundidade carbonatada a medida que o teor de substituição foi aumentado.

Antiohos et al. (2013) estudaram a carbonatação de concretos com sílica ativa como substituição de 10% da massa de cimento, e cinza de casca de arroz não tratada nos teores de 10% e 15% de substituição. Os resultados apontaram um aumento na profundidade de carbonatação para todos os teores de pozolana. A maior profundidade de carbonatação foi encontrada no concreto com 15% de cinza de casca de arroz, que apresentou o dobro da profundidade do concreto controle. Os autores

atribuem esses resultados ao consumo de hidróxido de cálcio por atividade pozolânica.

Além disso, Antiohos et al. (2013) sugerem que a carbonatação em concretos com cinza de casca de arroz não tratada foi facilitada pela baixa evolução das reações pozolânicas que não favoreceram a formação de cristais secundários de CSH, que contribuem no fechamento de poros.

2.2.4 Formato do corpo de prova

Uma vez que não há um procedimento padronizado para a realização de ensaios de carbonatação, o formato do corpo de prova é bastante variável entre as pesquisas.

Kulakowski (2002) recomenda a utilização de corpos de prova prismáticos para realizar as leituras da frente de carbonatação. Segundo a autora, os resultados obtidos em corpos de prova cilíndricos podem levar a uma leitura da frente de carbonatação majorada. A autora alega que, uma vez que a difusão ocorre em sentido ao centro, pode ocorrer a soma dos vetores de coeficiente de difusão, resultando em maiores frentes de carbonatação.

Em seu estudo, Kulakowski (2002) utiliza a mesma mistura, porém, moldada em formas com formato cilíndrico e prismático. Os resultados obtidos mostraram que houve um aumento de 50% na leitura de frente de carbonatação realizado no corpo de prova cilíndrico quando comparado com o prismático.

Pauletti et al. (2007) também abordam a influência da forma do corpo de prova no avanço da carbonatação, indicando que as dimensões dos corpos de prova estão relacionadas à quantidade de leituras a serem realizadas, sendo que o formato cilíndrico é conveniente quando se pretende realizar poucas medições, enquanto o formato prismático é indicado em estudos com maior quantidade de idades de leituras.

Essa recomendação é feita devido ao melhor aproveitamento do material, uma vez que, para evitar a possível soma de vetores de difusão do CO_2 , os autores que trabalham com corpos de prova cilíndricos impermeabilizam as laterais dos corpos de prova e os rompem no sentido axial da amostra. Dessa forma, utilizam, no mínimo, um corpo de prova por leitura (PAULETTI et al., 2007).

A prática de impermeabilizar e romper axialmente corpos de prova cilíndricos já foi adotada por autores como Venquiaruto (2002), Dalla Lana (2005), Cadore (2008), entre outros.

2.2.5 Sazonamento

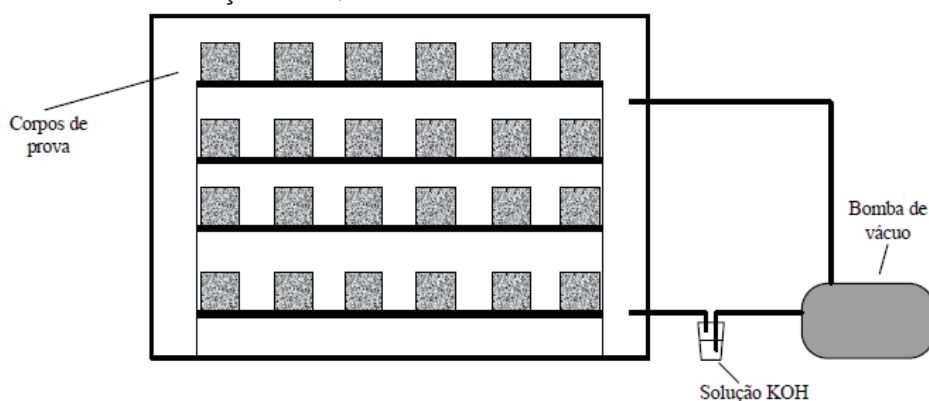
O sazonalamento, ou pré-condicionamento, é uma etapa prévia ao ensaio acelerado de carbonatação. O principal objetivo desse procedimento é propiciar um equilíbrio e redistribuição, de maneira a tornar uniforme a umidade interna dos corpos de prova.

Dentre os métodos mais conhecidos de sazonalamento, é possível destacar o método NORIE (2002) e o método da RILEM TC 116-PCD (1999).

O método NORIE (2002) consiste em dispor os corpos de prova em ambiente climatizado até a constância de massa, permanecendo por 28 dias. Em seguida, os corpos de prova são submetidos a uma câmara de sazonalamento, com a mesma umidade e temperatura a ser utilizada na câmara de carbonatação, com o intuito de equilibrar a umidade do corpo de prova com o meio ao qual será inserido (KULAKOWSKI, 2002).

A câmara de sazonalamento funciona por meio da circulação forçada de ar, com auxílio de uma bomba a vácuo. O ar expelido pela bomba a vácuo passa por uma solução de KOH, com a finalidade de remover o CO_2 do ar que entra na câmara, garantindo que não irão carbonatar precocemente. Por fim, os corpos de prova permanecem na câmara até a constância de massa. A FIGURA 11 mostra uma representação esquemática do funcionamento da câmara de sazonalamento (KULAKOWSKI, 2002).

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA CÂMARA DE SAZONAMENTO MÉTODO NORIE



FONTE: KULAKOWSKI (2002)

Já o método proposto pela RILEM TC 116-PCD consiste em acondicionar as amostras em ambiente climatizado, com umidade relativa de $75\pm 2\%$ e temperatura de 20 ± 1 °C. Em seguida, a partir dos valores da massa do corpo de prova nas condições de pós cura e seco, determina-se a quantidade de água evaporável. Com esse resultado, é possível calcular o valor de perda de massa necessária para atingir o equilíbrio em cada amostra e, com a ajuda de uma estufa a 50°C, o processo é acelerado.

Após atingirem os parâmetros de pré-secagem, ou seja, perderem a água necessária para o equilíbrio com o meio, as amostras são impermeabilizadas e permanecem por, no mínimo, 14 dias na estufa, a 50°C, de forma a não perder umidade para o meio externo, mas acelerar a redistribuição de umidade interna e torná-la homogênea na amostra.

Entretanto, não existe um procedimento único de sazonalização utilizado nas pesquisas de carbonatação.

Seidler e Dal Molin (2006) realizaram o sazonalização dispondo os corpos de prova por 7 dias em câmara isenta de CO₂ inserida no interior de uma câmara climatizada com temperatura de aproximadamente 21 °C e umidade relativa próxima a 68%.

No estudo de Pham e Prince (2014), o sazonalização realizado foi baseado na metodologia de Thierry (2005) e Parrott (1944), que consiste em secar por 5 dias as amostras a 45 °C para em seguida selar os corpos de prova em sacos plásticos e manter as amostras por mais 5 dias a 45 °C. Por fim, as amostras foram colocadas em uma câmara climatizada com umidade relativa de 65% por 3 dias.

O processo de sazonalização realizado por Cui et al. (2019) consistiu em acondicionar os corpos de prova em uma câmara onde, periodicamente, era injetado gás nitrogênio para evitar carbonatação. Os corpos de prova permaneceram por 6 meses nesse ambiente, com temperatura próxima a 20 °C e umidade relativa de 75%, antes de entrar na câmara de carbonatação.

Pauletti et al. (2007) fizeram um levantamento dos métodos de sazonalização utilizados no Brasil que evidenciou a falta de padrão no sazonalização dos estudos. As formas de sazonalização que apareceram com maior frequência foram: disposição no ambiente do laboratório, acondicionamento em câmara seca com umidade relativa constante, uso de estufa e acondicionamento em câmara de sazonalização.

2.3 REPOSIÇÃO DA RESERVA ALCALINA DE CONCRETOS UTILIZANDO CAL

A incorporação de adições minerais combinada com a adição de cal/hidróxido de cálcio já foi abordada em pesquisas anteriores.

Mira et al. (2002) avaliou a influência da adição de cal na profundidade de carbonatação em 3 tipos de concretos: somente com cimento Portland, com cimento e pozolana incorporada no processo fabril e cimento com 20% de cinza volante incorporada na dosagem; a cal foi adicionada sobre a massa do cimento nos teores 0, 10 e 20%. Segundo os autores, a incorporação de cal foi benéfica para os sistemas com pozolana, que apresentaram uma redução na profundidade carbonatada, enquanto a amostra sem pozolana teve um aumento com a incorporação de cal.

O comportamento relatado por Mira et al. (2002) evidencia que a adição de cal não se limitou a interferências químicas. De fato, o efeito físico causado pela incorporação de cal resultou em um aumento de porosidade do concreto sem pozolana e redução da porosidade dos concretos com pozolana, o que justificou o resultado apresentado.

Hoppe Filho (2002) abordou a influência da adição de cal na permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concretos com altos teores de adições minerais, formando misturas binárias e ternárias compostas por cinza volante, cinza de casca de arroz e/ou escória. Os teores de substituição ao cimento variaram entre 50% e 90%, em massa, enquanto o teor de cal hidratada foi de 15 e 18% sobre os materiais cimentícios.

Os resultados apresentados por Hoppe Filho (2002) evidenciaram que a adição de cal além de alterar o teor de hidróxido remanescente, atua reduzindo o coeficiente de permeabilidade dos concretos, enquanto a absorção capilar apresenta comportamento dependente da relação água/aglomerantes.

Stumpp (2003) estudou o efeito da adição de cal sobre a carbonatação de concretos com elevados teores de adições minerais, utilizando as mesmas misturas estudadas por Hopper Filho (2002). Os resultados apontaram uma redução na profundidade carbonatada nas misturas com cal.

Contudo, ao analisar o teor de hidróxido de cálcio remanescente das misturas, Stumpp (2003) observou que, mesmo com a adição de cal à mistura, houve o consumo completo da reserva alcalina, ou, em alguns casos, um pequeno acréscimo.

O autor atribuiu a redução da frente de carbonatação à ação conjugada do aumento do teor de CH e redução da permeabilidade das misturas.

Dalla Lana (2005) estudou a carbonatação da camada de cobrimento de corpos de provas de concreto com cinza volante e cal. Para isso, o autor trabalhou com substituição de cimento Portland por cinza volante (50%, em massa) com e sem a adição de cal (20% sobre a massa dos materiais cimentícios), além de um traço referência. Os resultados obtidos pelo autor mostraram que a substituição de cimento por cinza volante aumentou em 100% a velocidade de carbonatação, enquanto para o traço com adição de cal o acréscimo foi de 20%, o que mostra que a presença de cal foi eficiente na mistura.

Cadore (2008) estudou a carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com altos teores de adições minerais e cal hidratada. O autor trabalhou com uma mistura ternária de 70% de escória de alto forno, 20% de cinza volante e 10% de cimento CPV-ARI. O uso da cal hidratada foi feito em substituição da areia (20%, em massa). Os resultados indicaram que adição da cal foi benéfica à reserva alcalina, reduzindo a profundidade carbonatada dos concretos com cal.

Hoppe Filho (2008) também estudou a carbonatação em sistemas compostos por 50% de cinza volante e 50% de cimento Portland, com e sem adição de 20% de cal hidratada (sobre a massa de materiais cimentícios). Os resultados obtidos pelo autor indicam que a presença da cal aumentou o consumo de hidróxido de cálcio por atividade pozolânica e reestabeleceu, parcialmente, a reserva alcalina do sistema. Entretanto, o autor ressalta que apesar da reposição parcial da reserva alcalina, a cal não foi eficiente na redução da suscetibilidade dos sistemas à carbonatação.

Adesina e Olutoge (2019) estudaram a substituição do cimento Portland por cinza de casca de arroz e cal, com a soma desses materiais nos teores de 5, 10, 15, 20 e 25%. Os autores trabalharam com 2 séries, sendo que a primeira era formada por sílica de casca de arroz e cal na proporção 1:2, enquanto na série 2 a proporção foi de 1:1.

Quando submetidos a ensaios mecânicos, os concretos com cinza de casca de arroz e cal, de ambas as séries, apresentaram resistências à compressão e à tração inferiores ao concreto de referência. Adesina e Olutoge (2019) sugerem que esse comportamento pode ser devido à qualidade e a dimensão da cinza de casca de arroz, já que o material utilizado era oriundo de uma queima com temperatura não controlada e moagem de apenas 5 minutos.

Adesina e Olutoge (2019) ainda destacam que os ganhos de resistência ao longo do tempo entre os concretos com SCA e cal e o concreto convencional foram diferentes. Concretos com SCA e cal nos teores de 5, 10 e 15% apresentaram maiores resistências iniciais se comparados ao concreto de referência, ainda que tenham sido prejudicados pela lixiviação que ocorreu nas primeiras idades. Além disso, os concretos com SCA e cal apresentaram maior capacidade de absorção de água e menor densidade aparente com o aumento do teor de substituição.

2.4 CORROSÃO DE ARMADURAS DE CONCRETO

A corrosão de armaduras no concreto é um tema de bastante destaque nas pesquisas relacionadas à construção civil devido à ocorrência generalizada e elevado custo de reparo (ACI-222R, 2001).

As armaduras presentes em estruturas de concreto armado são naturalmente protegidas por barreira física e química fornecida pelo concreto (TUUTTI, 1982).

A barreira física, ou seja, a massa de concreto que envolve a armadura, atua de maneira a reduzir o contato com o meio externo, possibilitando trocas apenas por meio dos poros existentes no compósito. Dessa forma, quanto maior o cobrimento da armadura, maior é a sua proteção física (TUUTTI, 1982).

A barreira química, por sua vez, é caracterizada pelo elevado pH. O ambiente altamente alcalino, devido à presença de hidróxido de cálcio, propicia a formação de uma película passivadora, que protege as armaduras do processo de corrosão (TUUTTI, 1982; ACI-222R, 2001, TORBATI-SARRAF e POURSAEE, 2018).

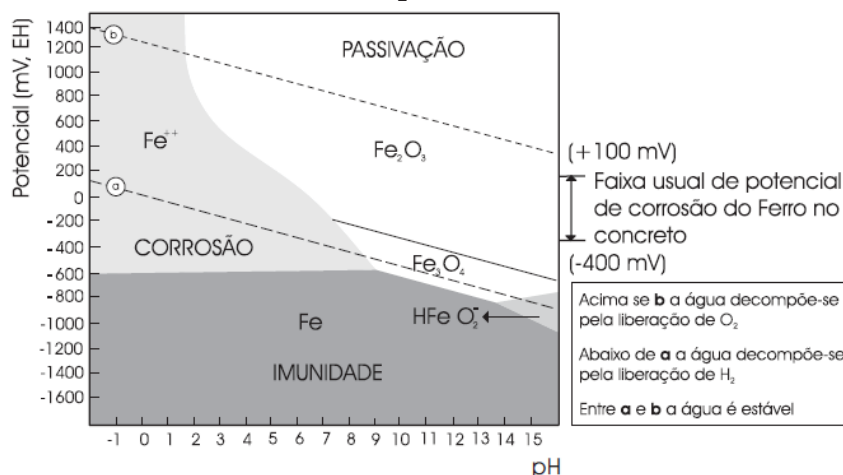
De fato, o diagrama elaborado por Pourbaix, baseado no equilíbrio termodinâmico do Fe, classifica a condição do material de 3 maneiras distintas: imunidade, corrosão e passivação. A determinação da situação do ferro ocorre a partir da combinação de parâmetros de potencial de corrosão e pH do sistema ferro-água, como mostra a FIGURA 12.

Dessa forma, considerando que concretos convencionais possuem pH em torno de 12,5, para uma faixa de potencial de corrosão usual em concretos (na ordem de -400 mV e 100 mV), as barras que compõem as armaduras situam-se no domínio de passivação (HELENE, 1993).

Também é possível observar que, devido ao potencial usual do concreto, a zona de imunidade não pode ser atingida, mesmo com a variação do pH. Entretanto,

com a redução do pH, como ocorre devido às reações de carbonatação, a armadura pode deixar o estado de passivação e migrar para o domínio de corrosão, causando danos à estrutura (HELENE, 1993).

FIGURA 12 – DIAGRAMA DE POURBAIX DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO PARA UM SISTEMA Fe-H₂O A 25 °C



FONTE: POURBAIX (1974, *apud* HELENE 1993)

Dentro desse contexto, em pH elevado, ocorre a formação de uma película passivadora que pode ser entendida como uma proteção química que envolve a armadura. Essa película é formada por um filme fino e transparente (com espessura na faixa de 1 a 100 nm), com caráter aderente, estável (ACI-222R, 2001).

Sua formação ocorre de maneira rápida a partir de reações de oxidação do ferro e redução do oxigênio, que inicialmente está presente na fase líquida dos poros. Os produtos que compõem a película, oriundos dessas reações, variam entre Fe₃O₄ (magnetita) ao γ-Fe₂O₃ (SAGOE-CRENTSIL e GLASSER, 1990).

Sagoe-Crentsil e Glasser (1990) ainda alertam sobre um estado de semipassivação, que afirmam ser a condição da maioria das estruturas de concreto. Segundo eles, a película formada nessa condição apresenta composição bifásica onde, na parte mais interna, é composta por óxido de ferro e, na camada mais externa, é formada por uma combinação de α-FeOOH (goetita) e óxido de ferro.

Segundo estudos sobre a passivação do aço em argamassa e solução de poros realizados por Poursaei e Hansson (2007), o estado de passivação é atingido em, aproximadamente, 7 dias para argamassas e 3 dias para solução de poros sintética. Segundo os autores, essa variação de tempo deve-se ao pH do meio, sendo que ambientes mais alcalinos atingem a passivação mais rapidamente.

A ruptura da película passivadora pode ocorrer devido a causas eletroquímicas, químicas ou mecânicas. Ocorre uma ruptura eletroquímica quando a película possui pontos fracos no óxido devido às falhas na interface metal-base, o que propicia a formação de ânodos locais na ausência de agente oxidante na solução. A quebra química, por sua vez, é dada pela dissolução dos óxidos que passivam o metal devido ao aumento da temperatura e redução do pH da solução. Por fim, a quebra mecânica ocorre devido às solicitações mecânicas, tais como alongamento, curvatura, impacto, entre outras movimentações, causando rupturas que podem ser temporárias, caso não haja a presença de agentes agressivos e o meio esteja adequado (RAMANATHAN, 2003, *apud* VAGHETTI, 2005).

As causas mais recorrentes de corrosão do aço presente nas estruturas são: a difusão de íons cloreto e a despassivação da armadura devido a alteração no pH do sistema causada pela difusão de CO_2 .

2.4.1 Principais técnicas e parâmetros no estudo da corrosão de armaduras

A avaliação do processo de corrosão em estruturas de concreto armado pode ser realizada utilizando diversas técnicas, podendo ser destrutivas ou não. Dentre as técnicas existentes, é possível citar as medidas de potencial de circuito aberto, as medidas de potencial na superfície da estrutura, as medidas de resistividade do concreto, as medidas de resistência a polarização linear, a extrapolação de Tafel, o método transitório de pulso galvanostático, a espectroscopia de impedância eletroquímica, a análise harmônica, a análise de ruído, a técnica de velocidade de pulso ultrassônico, entre outros (SONG e SARASWATHY, 2007).

Essas técnicas avaliam o estado das barras de aço a partir de parâmetros, cada qual com suas peculiaridades. No geral, os parâmetros mais utilizados são: a densidade de corrente (i_{corr}), o potencial de corrosão (E_{corr}) e a resistividade elétrica do concreto (R_e). Os dois primeiros parâmetros são relativos à armadura, enquanto o último é um parâmetro do concreto. Além disso, tanto o potencial de corrosão quanto a resistividade elétrica devem ser utilizados como técnicas complementares à densidade de corrente (RILEM TC 154-EMC, 2004).

2.4.1.1 Densidade de corrente

A densidade de corrente é um parâmetro obtido a partir da resistência à polarização, que pode ser entendida como a inércia que um sistema tem em iniciar reações de corrosão. Sendo assim, quanto maior a resistência à polarização, menor é a intensidade de corrosão.

A técnica de resistência à polarização consiste na polarização do aço, aplicando um incremento de potencial (ΔE) e na leitura do incremento de corrente causado pela perturbação (ΔI). A razão do incremento de potencial e do incremento de leitura resultante determina a resistência à polarização (RILEM TC 154-EMC, 2004).

A partir da resistência à polarização, é possível calcular o i_{corr} pela razão entre uma constante (oriunda da equação de Tafel) e a resistência à polarização do aço. Os valores de densidade de corrente são comumente apresentados em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (RILEM TC 154-EMC, 2004).

A densidade de corrente é utilizada para diversos propósitos, como avaliar a condição atual de corrosão da armadura (indicando ou não um estado de passivação), avaliar a efetividade de um reparo realizado, e quando monitorado ao longo do tempo, fornece a taxa de corrosão. Além disso, ao integrar a curva formada pelas leituras de i_{corr} ao longo do tempo (ou seja, a área abaixo da curva i_{corr} *versus* tempo) é possível calcular a perda de massa sofrida pela armadura avaliada (ANDRADE e ALONSO, 1996; RILEM TC 154-EMC, 2004).

De fato, o estudo conduzido por Escalante e Ito (1990) apresentaram significativas correlações entre a perda de massa e da taxa de corrosão, obtida a partir da técnica de resistência a polarização, em concretos sob ataque de cloretos.

Diversos autores permanecem utilizando a densidade de corrosão como parâmetro de deterioração da armadura. Dentre eles, Song e Saraswathy (2007), Poursaee (2010), Eskandari et al. (2016), Macioski et al. (2016), Chauhan e Sharma (2019), Goyal et al. (2019) e Lujan et al. (2019).

A situação da corrosão da armadura pode ser avaliada por faixas de valores. No entanto, essas faixas podem ter algumas variações entre os autores. A Tabela 7 traz os valores mais comumente utilizados como classificadores do estado de uma barra de aço carbono quanto à corrosão. No presente estudo, a classificação utilizada é a recomendada pela RILEM TC 154-EMC (2004), por ser mais recente.

Tabela 7 – Parâmetros de classificação da velocidade de corrosão propostos por alguns autores

Autores	Condição	Velocidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Gonzalez et al. (1980)	corrosão desprezível	$< 0,1$
	zona de incerteza	$0,1-0,2$
	corrosão ativa	$> 0,2$
Andrade et al. (1990)	estado passivo	$0,1 - 0,2$
	corrosão ativa	$> 0,2$
Gonzalez et al. (1996)	baixo risco de corrosão	$< 0,2$
	risco considerável de corrosão	$> 1,0$
Andrade e Alonso – RILEM TC 154-EMC (2004)	corrosão desprezível	$\leq 0,1$
	corrosão baixa	$0,1 - 0,5$
	corrosão moderada	$0,5 - 1,0$
	corrosão elevada	$> 1,0$

FONTE: Adaptado de Gonzalez et al. (1980), Andrade et al. (1990), Gonzalez et al. (1996), RILEM TC 154-EMC (2004)

2.4.1.2 Potencial de corrosão

É uma técnica eletroquímica não destrutiva capaz de medir o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço inserido no concreto. O potencial de corrosão pode ser interpretado de dois modos: pela técnica de magnitude numérica ou pela técnica de diferença de potencial (ASTM C876, 2015).

A técnica de magnitude numérica é utilizada para indicar a presença, ou não, de corrosão no aço coberto por argamassas ou concretos não carbonatados e expostos à atmosfera, não podendo ser utilizada para determinar a taxa de corrosão do aço ou aplicada às estruturas em condições saturadas (ASTM C876, 2015).

A técnica de diferença de potencial fornece uma noção da magnitude do estado de corrosão e a presença de corrosão localizada (a corrosão localizada geralmente é identificada pela diferença de potencial em medições próximas) (ASTM C876, 2015).

Entretanto, deve-se ressaltar que em nenhum tipo de abordagem o potencial deve ser interpretado como indício de velocidade de corrosão. Autores com Helene (1993) e a RILEM TC 154-EMC (2004) sugerem que o potencial de corrosão deve ser utilizado como um parâmetro complementar à confiabilidade do i_{corr} medido.

Medeiros et al. (2017c) ressaltam que existem diversos fatores que influenciam nas leituras de potencial de corrosão medidos, tais como teor de umidade

do concreto, relação água/cimento, espessura do cobrimento das armaduras e teor de cloretos.

A ASTM C876 (2015) ressalta que, embora seja possível avaliar a corrosão em concretos imersos em água ou próximos à condição de saturação, esses casos requerem análises cautelosas dos valores encontrados, visto que nessas situações a concentração de oxigênio se apresenta muito baixa, o que altera significativamente o potencial de corrosão do vergalhão, tendendo para a direção eletronegativa.

Há ainda que considerar que o aumento do teor de umidade provoca um aumento na condutividade elétrica do sistema, favorecendo valores de potenciais de corrosão mais eletronegativos

A ASTM C876 (2015) recomenda intervalos de potencial e suas correspondentes probabilidades de corrosão, como indicado pela Tabela 8. Esses valores foram obtidos com base em testes realizados em concretos expostos a cloretos.

Tabela 8 – Parâmetros de velocidade de corrosão utilizado por alguns autores

Eletrodo de cobre/Sulfato de cobre	Probabilidade de corrosão
Mais negativo que – 350 mV	Superior a 90%
De –200 a – 350 mV	Incerta
Mais positivo que – 200 mV	Inferior a 10%

FONTE: ASTM C876 (2015)

2.4.1.3 Resistividade do concreto

A resistividade elétrica do concreto é uma propriedade volumétrica que indica a resistência do meio à passagem de cargas elétricas. Essa propriedade está atrelada à porosidade, visto que é possível avaliar a porosidade a partir do movimento das cargas elétricas/íons presentes na fase aquosa dos poros. Dessa forma, quanto maior é a resistividade elétrica, menor é sua porosidade (ANDRADE e D'ANDREA, 2011).

Além de ser uma técnica não destrutiva, a resistividade elétrica do concreto é um parâmetro vantajoso devido à razoável facilidade de execução do ensaio, podendo, ainda, ser monitorado ao longo do tempo (MEDEIROS-JUNIOR E LIMA, 2016; LINARES-ALEMPARTE, ANDRADE E BAZA, 2019).

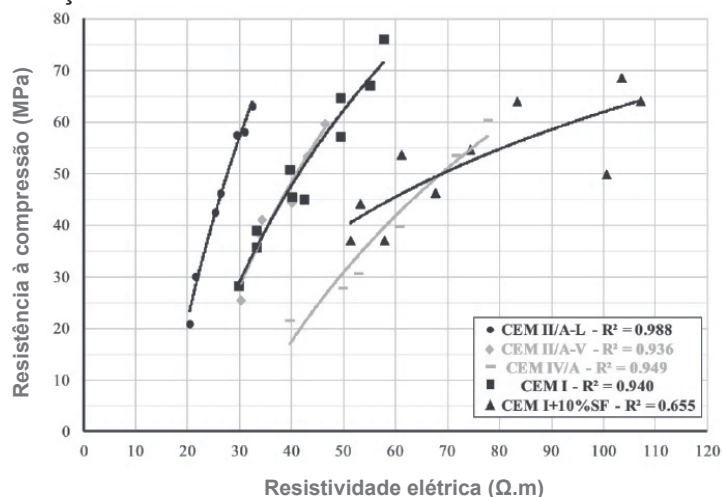
Diversos estudos buscam identificar fatores de influência da resistividade. Medeiros-Junior e Lima (2016) estudaram a influência dos tipos de cimento (CPII F-32, CPIII RS-40, CPIV-32 e CPV-ARI) com três variações de relação de água/cimento

(0,4, 0,5 e 0,6) na resistividade elétrica de concretos não saturados. Os resultados obtidos pelos autores não apresentaram influência significativa da variação da relação a/c para um mesmo tipo de cimento. Entretanto, houve influência do tipo de cimento nos resultados de resistividade elétrica. Cimentos com maiores teores de adições minerais (CPIII e CPIV) apresentaram maior resistividade elétrica que os demais. Os autores atribuíram essa ocorrência ao refinamento dos poros e redução de permeabilidade causados pelas adições.

Além disso, alguns estudos buscam correlações com outras propriedades do concreto. Wei e Xiao (2014) estudaram a correlação entre a resistividade e o calor de hidratação com 1 dia, encontrando uma correlação logarítmica.

Mendes et al. (2018) estudaram a correlação entre a resistividade e a resistência à compressão aos 28 dias. Com base nos resultados (FIGURA 13), os autores afirmam que a resistividade elétrica se eleva com o aumento da resistência à compressão e a redução da relação água/aglomerante. Além disso, houve uma forte correlação entre a resistividade e a resistência à compressão (próxima a 1), exceto para o cimento com substituição de 10% por sílica ativa, em que os autores atribuem a diferença à mudança da estrutura dos poros pela adição.

FIGURA 13 – CORRELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E RESISTIVIDADE



No campo de corrosão de armaduras, é comum a utilização da resistividade elétrica como um indicador complementar. Para isso, os resultados obtidos em campo são comparados às faixas de limites estabelecidos pela CEB 192 (1989), como mostra a Tabela 9. É importante ressaltar, entretanto, que são valores referência, visto que

foram obtidos a partir de ensaios laboratoriais, podendo não ser inteiramente compatíveis aos valores obtidos em estruturas reais.

Tabela 9 – Parâmetros de resistividade elétrica na probabilidade de corrosão segundo a CEB 192

Valores de resistividade elétrica ($k\Omega.cm$)	Probabilidade de corrosão
<5	Muito alta
<10	Alta
<20	Baixa
>20	Negligenciável

FONTE: CEB 192 (1989)

Diversos autores utilizam-se da resistividade elétrica no estudo de corrosão de armaduras, entre eles, Medeiros (2001), Hornbostel et al. (2016), Yu, Liu e Chen (2017), Nguyen et al. (2018), Duffó et al. (2019).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

A abordagem experimental realizada no presente trabalho objetiva encontrar relações de causa e efeito entre os diferentes teores de sílica de casca de arroz (SCA) e hidróxido de cálcio (CH) incorporados ao concreto e à pasta. As amostras foram avaliadas a partir de ensaios de caracterização mecânica, avanço da frente de carbonatação em condições aceleradas, monitoramento de parâmetros relativos à corrosão/formação da película passivadora em condição de cura submersa, além de ensaios microestruturais. Todos os materiais utilizados na produção das amostras foram caracterizados e serão apresentados neste capítulo, juntamente com os procedimentos realizados desde a moldagem até a coleta de resultados.

Também se faz necessário relatar que o concreto referente à proporção 10x0, apresentou, inicialmente, um comportamento incoerente em relação às demais proporções frente aos ensaios realizados. O provável erro ocorrido durante a moldagem foi corrigido com a moldagem de novas amostras. Entretanto, devido a esse contratempo, o tempo de análise dessa amostra foi inferior às demais proporções.

3.1 MATERIAIS

Foi utilizado o cimento Portland de alta resistência inicial, do tipo CP V-ARI. Optou-se por esse tipo de cimento devido à ausência de adições minerais cimentantes ou pozolânicas previamente incorporadas, as quais poderiam interferir no controle do teor de adição mineral ativa presente nas amostras.

A adição mineral utilizada foi a sílica de casca de arroz. Como tentativa de repor a reserva alcalina consumida na reação pozolânica, foi utilizado o hidróxido de cálcio puro analítico. Optou-se por esse material em virtude de sua pureza, visto que apresenta baixo teor de carbonato de cálcio (CaCO_3).

3.1.1 Cimento

O cimento utilizado foi fornecido pelo Grupo Itambé, com massa específica de $3,09 \text{ g/cm}^3$, informada pelo fornecedor e obtida a partir dos procedimentos preconizados pela NBR 16605 (2017).

A Tabela 10 apresenta as características físicas e químicas fornecidas pelo fabricante para o lote utilizado.

Tabela 10 – Caracterização física e química do cimento

Características Físicas										
Finura			Tempo de pega		Resistência à compressão (MPa)				Exigências Químicas (%)	
Blaine (cm ² /g)	#200 (%)	#325 (%)	Início (min)	Fim (min)	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	Resíduo Insolúvel	Perda ao fogo
4505	0,07	0,40	198	244	24,4	40,0	46,9	54,8	0,78	3,42
Composição Química (%)										
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO livre	Equivalente Alcalino			
61,24	19,18	4,48	3,10	2,92	3,79	0,97	0,65			

Fonte: ITAMBÉ (2018)

3.1.2 Sílica de casca de arroz

A adição pozolânica utilizada foi a sílica de casca de arroz, proveniente de combustão controlada em caldeira com leito fluidizado na Geradora de Energia Elétrica Alegrete (GEEA), localizada no município de Alegrete/RS.

A análise química foi realizada por meio da fluorescência de raios X, enquanto a caracterização física foi composta pelo ensaio de massa específica e a determinação da área específica B.E.T. Os resultados desses ensaios estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Características químicas e físicas da sílica de casca de arroz

Composição Química (%)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Demais Óxidos	Perda Fogo
88,47	2,72	1,55	1,46	0,43	0,05	-	0,49	4,84
Características Físicas								
Massa esp. (g/cm³)				BET (m²/g)				
2,12				14,692				

Fonte: ADORNO (2017)

A Tabela 11 permite observar que a sílica de casca de arroz possui alto teor de sílica (SiO₂), o que não garante, por si só, um elevado potencial reativo, mas indica a pureza do material analisado.

De acordo com a NBR 12653 (2015), para ser classificada como pozolana a adição deve ter o somatório de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ maior que 70%. A sílica da casca

de arroz usada apresenta um somatório de 91,24%, ficando bastante acima do limite mínimo estipulado.

A reatividade da adição mineral foi determinada de maneira direta, utilizando o ensaio Chapelle modificado, conforme a norma NBR 15895 (2010). Esse procedimento fundamenta-se na capacidade da adição mineral em fixar a cal devido às reações pozolânicas. O ensaio consiste, de forma sucinta, em uma mistura composta por 1 grama de adição mineral e 2 gramas de óxido de cálcio, dissolvidos em 250 mL de água, que é agitada por um tempo pré-determinado e sob elevada temperatura (90 ± 5 °C). O resultado é obtido por titulação, com base na diferença entre a quantidade de cal adicionada inicialmente e a quantidade remanescente.

A atividade pozolânica da sílica de casca de arroz resultou em uma fixação de 1336 mg de Ca(OH)_2 para 1 grama de sílica de casca de arroz, valor consideravelmente acima do mínimo para que o material seja considerado pozolânico (436 mg/g). De fato, o desempenho apresentado pela pozolana foi superior a 1100 mg Ca(OH)_2 /grama de adição mineral, o que a qualifica como pozolana de alta reatividade (HOPPE FILHO et al., 2017a).

O potencial reativo da sílica de casca de arroz também foi analisado qualitativamente, por meio da difratometria de raios-X (DRX), como mostra a FIGURA 14. Pode-se observar que a sílica de casca de arroz apresentou alguns picos de cristobalita, uma das formas cristalinas da sílica. O halo amorfo, por sua vez, representa a porção vítrea da adição. A Tabela 12 apresenta o composto presente na adição e a forma em que foi encontrado.

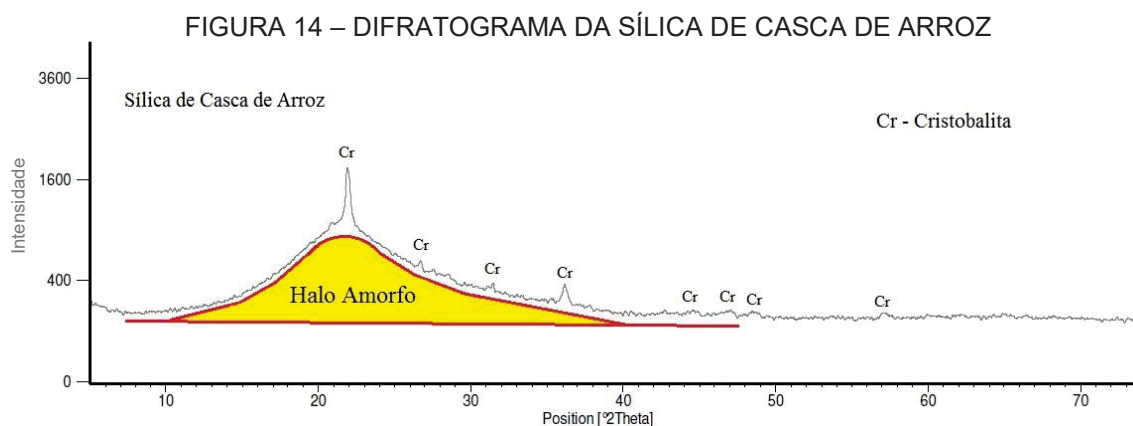


Tabela 12 – Minerais presentes no difratograma da sílica de casca de arroz

Código de referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
39-1425	Dióxido de silício	SiO_2	Cristobalita

3.1.3 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio p.a utilizado tem massa específica de 2,24 g/cm³ e peso molecular igual 74,09, conforme fornecedor. A Tabela 13 apresenta a análise química, informada pelo fornecedor, em que se observa que mais de 95% do material é composto por hidróxido de cálcio, o que evidencia a pureza do material.

Tabela 13 – Análise química do hidróxido de cálcio puro analítico

Componente	Teor (%)
Ca(OH) ₂	95,300
CaCO ₃	< 3,000
Insolúveis em HCl	< 0,030
Cloreto (Cl)	< 0,030
Comp. Sulfurados (como SO ₄)	< 0,100
Metais Pesados (como chumbo)	< 0,003
Ferro (Fe)	< 0,050
Magnésio (Mg)	< 0,500
Potássio (K)	< 0,050
Sódio (Na)	< 0,050
Estrôncio (Sn)	< 0,050

3.1.4 Agregados

A areia natural foi utilizada como agregado miúdo. As normas que preconizam os ensaios realizados para caracterizar o material estão apresentadas na Tabela 14.

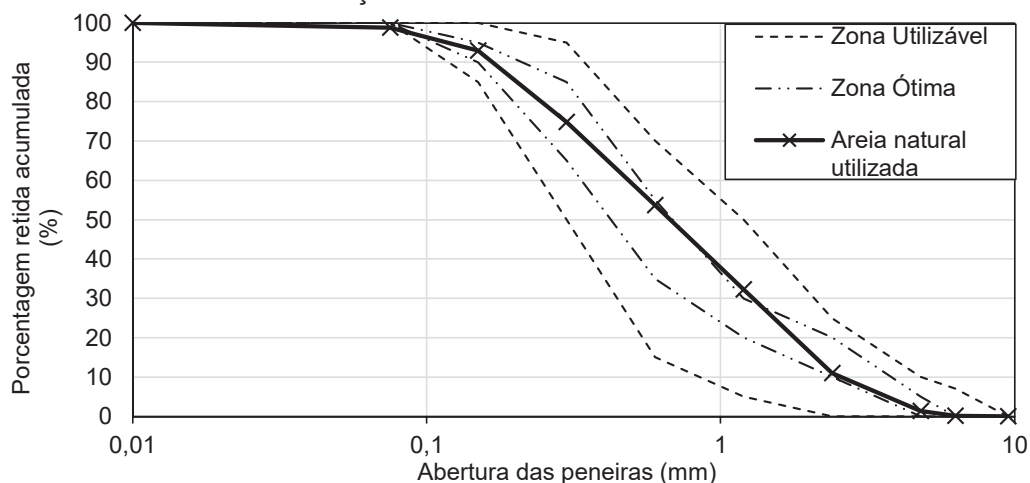
Tabela 14 – Caracterização do material utilizado como agregado miúdo

Areia natural	Resultado	Norma
Massa específica seca (g/cm ³)	2,36	NBR NM 52 (2009)
Massa específica sss (g/cm ³)	2,37	NBR NM 52 (2009)
Módulo de finura	2,66	NBR NM 248 (2001)
Massa unitária (g/cm ³)	1,56	NBR 7251 (2006)
Teor de material pulverulento (%)	0,53	NBR NM 46 (2003)
Absorção (%)	0,50	NBR NM 30 (2001)

A distribuição granulométrica do material está apresentada na

FIGURA 15, que permite verificar que a areia utilizada possui distribuição granulométrica quase que na totalidade dentro dos limites da zona ótima estabelecidos pela NBR 7211 (2009).

FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO MIÚDO



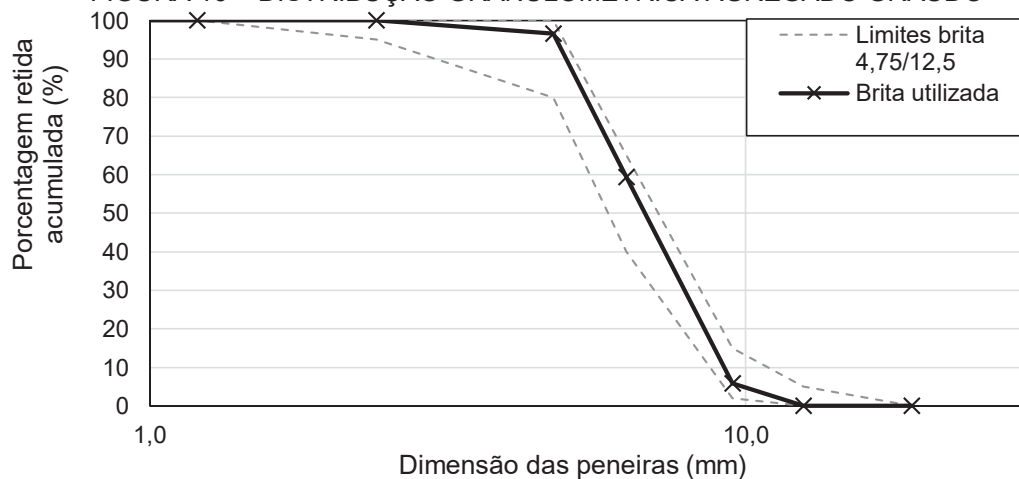
A brita 0 foi escolhida como agregado graúdo devido a menor dimensão da forma dos corpos de prova de caracterização mecânica apresentar apenas 4 centímetros. Os ensaios realizados, com suas respectivas normas, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Caracterização do material utilizado como agregado graúdo

Brita 0	Resultado	Norma
Massa específica seca (g/cm ³)	2,77	NBR NM 43 (2009)
Massa específica sss (g/cm ³)	2,76	NBR NM 43 (2009)
Massa específica aparente (g/cm ³)	2,74	NBR NM 43 (2009)
Dimensão máx. característica (mm)	12,50	NBR 7211 (2009)
Absorção (%)	0,62	NBR NM 43 (2009)

A FIGURA 16 apresenta a distribuição granulométrica do agregado graúdo, em que é possível observar que o material se encontra dentro dos limites preconizados pela 7211 (2009) para agregados com essas dimensões.

FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA AGREGADO GRAÚDO



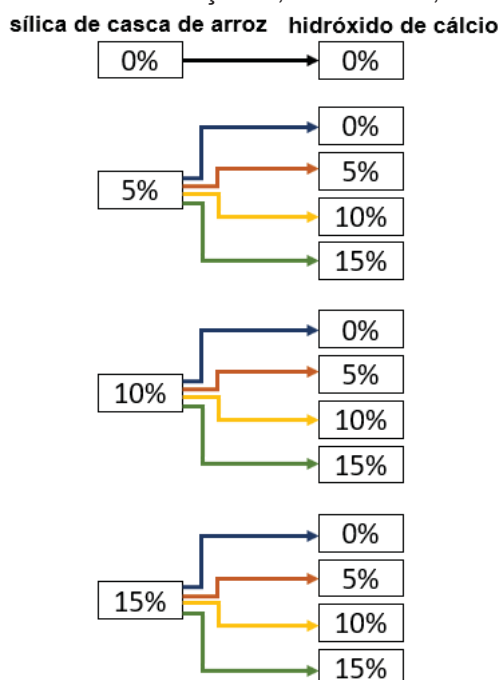
3.1.5 Aditivo

Com o intuito de reduzir as variáveis do sistema, a relação água/materiais aglomerantes foi mantida fixa em 0,50. Para obter a consistência desejada, determinada por meio do abatimento do tronco de cone, nos diferentes traços estudados foi utilizado o aditivo superplastificante PowerFlow 3100. De coloração marrom e densidade de $1,07 \text{ g/cm}^3$, sua fórmula é baseada na tecnologia de polímeros policarboxilatos (PCE) e sua dosagem pode variar entre 0,2% a 5,0% em relação à massa de cimento, conforme recomendado pelo fabricante.

3.2 PROPORÇÕES ESTUDAS

Foram adotados três teores de substituição, em massa, do cimento Portland por sílica de casca de arroz: 5%, 10% e 15%; e quatro teores de adição de hidróxido de cálcio, variando de 0% a 15%, em intervalos de 5%, em relação à massa do material aglomerante (cimento + sílica de casca de arroz). Dessa forma, obteve-se 12 combinações, além de uma proporção de referência, totalizando 13 misturas diferentes, como ilustrado na FIGURA 17. A FIGURA 17 ainda traz a nomenclatura das amostras, que foram identificados iniciando sempre com o teor utilizado de sílica de casca de arroz seguida pelo teor de hidróxido de cálcio (SCA x CH).

FIGURA 17 – COMBINAÇÃO DAS PROPORÇÕES, EM MASSA, DOS CONCRETOS MOLDADOS



3.3 ESTUDO EM PASTA

Com a finalidade de excluir a eventual interferência dos agregados nos resultados, foram moldadas pastas para a realização dos ensaios microestruturais.

Inicialmente, a proposta consistia em moldar pastas que contivessem o mesmo teor de aditivo utilizado na moldagem dos concretos, a fim de que as misturas se assemelhassem, na medida do possível. Entretanto, esse método não se mostrou adequado devido à segregação que ocorreu na mistura em virtude do uso de aditivo, como apresentado na FIGURA 18.

Essa segregação pode ser atribuída à ausência dos agregados na pasta, que acabam absorvendo uma parcela da água da mistura, de modo que a quantidade de aditivo utilizada para atingir a trabalhabilidade do concreto se tornou demasiada para a pasta.

FIGURA 18 – AMOSTRA DE PASTA SEGREGADA APÓS MISTURA EM ARGAMASSADEIRA UTILIZANDO ADITIVO



Desse modo, a fim de evitar que houvesse aditivo apenas em alguns traços ou, ainda, que fosse utilizado um teor de aditivo diferente do utilizado na moldagem dos concretos, optou-se pela remoção do aditivo em todos os 13 traços. A Tabela 16 apresenta a quantidade de insumos utilizados nas moldagens das pastas.

Tabela 16 – Material utilizado na dosagem das pastas

Traço	Cimento (g)	Sílica de casca de arroz (g)	Hidróxido de cálcio (g)	Água (g)	Relação água/(cim+sca)	Consumo de cimento (g/cm³)
Referência	476,79	0	0	238,40	0,5	1,21
5x0	448,92	23,63	0	236,27	0,5	1,14
5x5	437,18	23,01	23,01	230,09	0,5	1,11
5x10	426,03	22,42	44,85	224,23	0,5	1,08
5x15	415,44	21,87	65,60	218,65	0,5	1,06
10x0	421,54	46,84	0,00	234,19	0,5	1,07
10x5	410,60	45,62	22,81	228,11	0,5	1,05
10x10	400,23	44,47	44,47	222,35	0,5	1,02
10x15	390,36	43,37	65,06	216,87	0,5	0,99
15x0	394,63	69,64	0,00	232,14	0,5	1,00
15x5	384,49	67,85	22,62	226,17	0,5	0,98
15x10	374,85	66,15	44,10	220,50	0,5	0,95
15x15	365,68	64,53	64,53	215,11	0,5	0,93

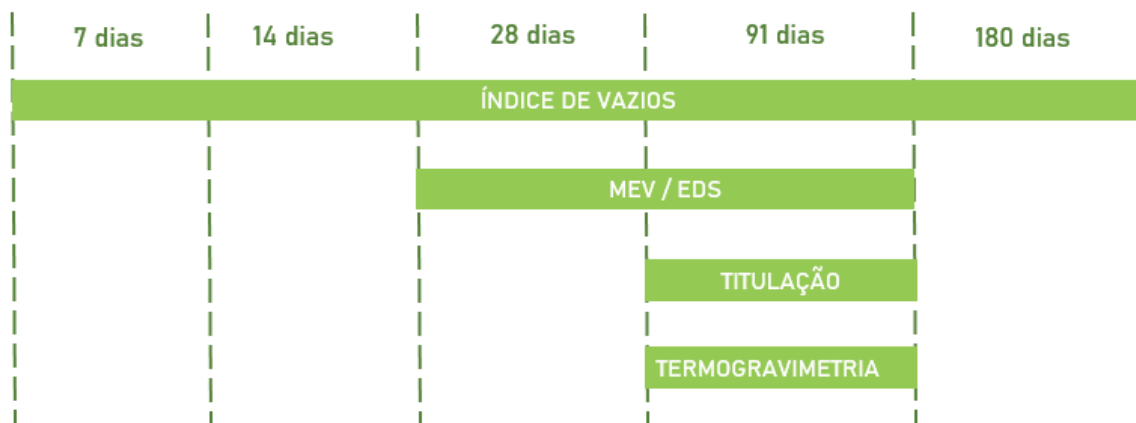
Dessa forma, 260 corpos de prova cilíndricos (2,5x4,0 cm) foram moldados, sendo 20 corpos de prova por traço, como apresentado na FIGURA 19. Após 48 horas, os corpos de prova foram desformados e submetidos à cura submersa em água saturada com cal, onde permaneceram até as idades de análise, sendo estas: 7, 14, 28, 91, 180 dias. Nas idades de interesse, as amostras tiveram a hidratação paralisada, sendo que em alguns casos, ensaios prévios à paralisação foram realizados, conforme detalhado nos itens subsequentes.

O procedimento de paralisação da hidratação consistiu em manter as amostras submersas por 48 horas em álcool etílico absoluto p.a. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa, a 40 °C, onde permaneceram até a constância de massa (aproximadamente 12 dias). Por fim, as amostras foram colocadas em potes vedados e acondicionadas em dessecador com sílica gel até a realização dos ensaios.

FIGURA 19 – PASTAS MOLDADAS PARA ENSAIOS MICROESTRUTURAIS

A FIGURA 20 apresenta um fluxograma com os ensaios realizados e suas respectivas datas.

FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DE ENSAIOS REALIZADOS EM PASTA



3.3.1 Índice de vazios

A determinação do índice de vazios foi realizada utilizando 4 amostras, por proporção, que foram pesados em condição de imersão (M_i), em uma balança hidrostática. Em seguida, as amostras tiveram suas superfícies secas e foram pesadas na condição saturada com superfície seca (M_{sat}) para, em seguida, serem submetidas ao procedimento de paralisação das reações de hidratação. Por fim, após permanecerem na estufa até à constância de massa (aproximadamente 12 dias), foram pesadas na condição seca (M_s). Os valores obtidos foram aplicados na Equação 10, em que n é o índice de vazios:

$$n = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

As amostras foram submetidas ao ensaio de índice de vazios aos 7, 14, 28, 91 e 180 dias.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Dessa forma, foi possível obter imagens dos compostos presentes nas amostras (a partir do MEV) e determinar a composição

química dos componentes formados (a partir do EDS), o que colabora na identificação do cristal analisado.

O ensaio de MEV foi realizado com microscópio eletrônico TESCAN VEGA3 LMU (FIGURA 21), com resolução de 3 nm, que permite magnificações de até 300kX, e imagens com pressão controlada entre 3 a 500 Pa. Para a análise de EDS foi utilizado o software AZ Tech (advanced), com detector tipo SDD de 80 mm².

FIGURA 21 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAR MEV E EDS



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

As amostras fraturadas foram avaliadas em 2 idades: 28 e 91 dias. Após as amostras terem a hidratação paralisada, foram fixadas em suportes de metal com auxílio de esmalte com carbono a fim de melhorar a condutividade. Em seguida, as amostras foram metalizadas com ouro. A FIGURA 22 apresenta parte das amostras sendo ensaiadas.

FIGURA 22 – VISTA DAS AMOSTRAS NO INTERIOR DO EQUIPAMENTO



3.3.3 Titulação ácido-base

A titulação das amostras foi realizada para verificar a quantidade de hidróxido de cálcio remanescente. As amostras com as reações de hidratação paralisadas na idade de 91 dias foram moídas, com auxílio de almofariz e pistilo, e uma porção de 0,5 gramas de cada uma das composições foi utilizada no ensaio. Em seguida, a amostra foi colocada em um Erlenmeyer com 200 gramas de água destilada, previamente pesada. O Erlenmeyer foi vedado hermeticamente, agitado durante 20 segundos e, em seguida, acondicionado em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, a solução foi filtrada e uma alíquota de aproximadamente 50 gramas de solução foi utilizada na titulação.

O indicador de pH utilizado na titulação foi o Azul de Bromotimol, que, em meio básico apresenta uma coloração azul ($\text{pH} > 7,6$) e em meio ácido ($\text{pH} < 6$) apresenta uma coloração amarela. Na faixa de 6 a 7,6 a coloração torna-se esverdeada.

A solução de ácido para a titulação consistiu em 8,4 mL de ácido clorídrico e água destilada até completar 1 L. A padronização do ácido clorídrico foi realizada com carbonato de sódio. Para isso, foi pesado 0,2 gramas de carbonato de sódio que, em seguida, foi dissolvido em 75 mL de água. Foi adicionado à solução o indicador de pH Azul de Bromotimol e, com o auxílio de uma bureta, a amostra foi titulada com a solução de ácido clorídrico. Com o volume de ácido necessário para neutralizar a solução (V_2) e a massa inicial do carbonato de sódio conhecida (m_2), aplicou-se os dados na Equação 11 para determinar o fator de correção da molaridade do ácido utilizado (f_2).

$$f_2 = \frac{2 \times m_2}{105,989} \times \frac{1000}{0,1 \times V_2} = 188,70 \times \frac{m_2}{V_2} \quad \text{Equação 11}$$

Após determinado o fator de correção, as demais amostras foram tituladas (em duplicatas) seguindo o mesmo procedimento utilizado para a titulação do carbonato de sódio. A concentração dos íons de hidroxila foi determinada pela Equação 12.

$$[\text{OH}]^- = \frac{1000 \times [\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}} \times f_2}{M_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 12}$$

$[\text{OH}]$ – concentração dos íons hidroxila (mmol/L)

$[\text{HCl}]$ – concentração do ácido clorídrico (0,1 mol/L)

V_{HCl} – volume de ácido clorídrico (mL)

f_2 – fator de correção da solução de ácido clorídrico

$M_{amostra}$ – massa da alíquota (gramas)

Em seguida, aplicou-se uma simplificação que consiste em considerar que a concentração de íons hidroxila se refere exclusivamente ao hidróxido de cálcio. A partir disso, a concentração de íons hidroxila foi multiplicada pelo volume de água inicial da amostra e dividido por 2, visto que cada molécula de hidróxido de cálcio possui 2 hidroxilas ($Ca(OH)_2$), obtendo a quantidade de mols de hidróxido de cálcio presente. A massa de hidróxido de cálcio foi obtida a partir da massa atômica dos elementos que o compõe. Por fim, a massa de hidróxido de cálcio foi dividida pela massa da amostra em pó e, dessa forma, foram determinados os teores de hidróxido de cálcio remanescente, em percentual, para cada proporção estudada.

3.3.4 Termogravimetria

A termogravimetria é um ensaio que analisa a variação da massa de uma amostra em função do aumento progressivo da temperatura. Essa técnica se mostrou atrativa para esse estudo uma vez que permite quantificar o teor de hidratos formados, o comportamento do teor remanescente de portlandita em virtude da incorporação de SCA e a carbonatação das amostras para os diferentes teores estudados.

Para o ensaio, foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60, em que 10 miligramas de cada amostra foram dispostos em cadinhos de platina e submetidas a temperaturas entre 35 °C e 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min.), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Vale ressaltar que a massa utilizada foi limitada pela capacidade do equipamento.

A análise termogravimétrica realizada com as 13 proporções, após a paralisação das reações de hidratação aos 91 dias, permitiu determinar o teor de água quimicamente combinada (AQC), o teor de água referente à composição do hidróxido de cálcio e o teor de dióxido de carbono combinado como carbonato de cálcio.

A água quimicamente combinada está associada à formação de compostos hidratados, encontrada pela perda de massa ocorrida entre 35 °C e aproximadamente 400 °C. A perda de massa ocorrida na faixa de ± 400 °C até ± 480 °C refere-se à água de composição do hidróxido de cálcio que, ao ser multiplicada por 4,11, que é a razão

entre a massa molecular do hidróxido de cálcio (74,09) e a massa molecular da água (18,01), forneceu o teor de portlandita da amostra. A perda de massa referente ao intervalo entre as temperaturas de ± 480 °C até 1000 °C está relacionada ao teor de dióxido de carbono que, ao ser multiplicado por 2,27, que é a razão entre a massa molecular do carbonato de cálcio (100,09) e a massa molecular do dióxido de carbono (44,00), forneceu o teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) contido na amostra.

3.4 ESTUDO EM CONCRETO

Os concretos foram moldados seguindo o traço 1,00:2,25:3,00 (cimento:areia:brita), mesmo traço utilizado por Raisdorfer (2015), que também estudou a carbonatação de concretos com adições minerais. A sílica de casca de arroz foi incorporada como substituição parcial ao cimento Portland, enquanto o teor de hidróxido de cálcio adicionado foi baseado na soma das massas de cimento e adição pozolânica, que é constante em todos os traços. Adotou-se essa forma de dosar com a finalidade de fixar a massa que o teor de hidróxido de cálcio representa, de maneira a não tornar o próprio teor variável com a mudança do teor de pozolana incorporada.

A quantidade de água foi fixada aplicando uma relação água/aglomerante (a/ag) de 0,50 em todos os traços. Foi empregado o aditivo superplastificante de modo a manter o abatimento do tronco de cone em 100 ± 20 mm. A Tabela 17 apresenta a composição das proporções moldadas e o consumo de cimento de cada traço.

Tabela 17 – Composição das proporções dos concretos moldados

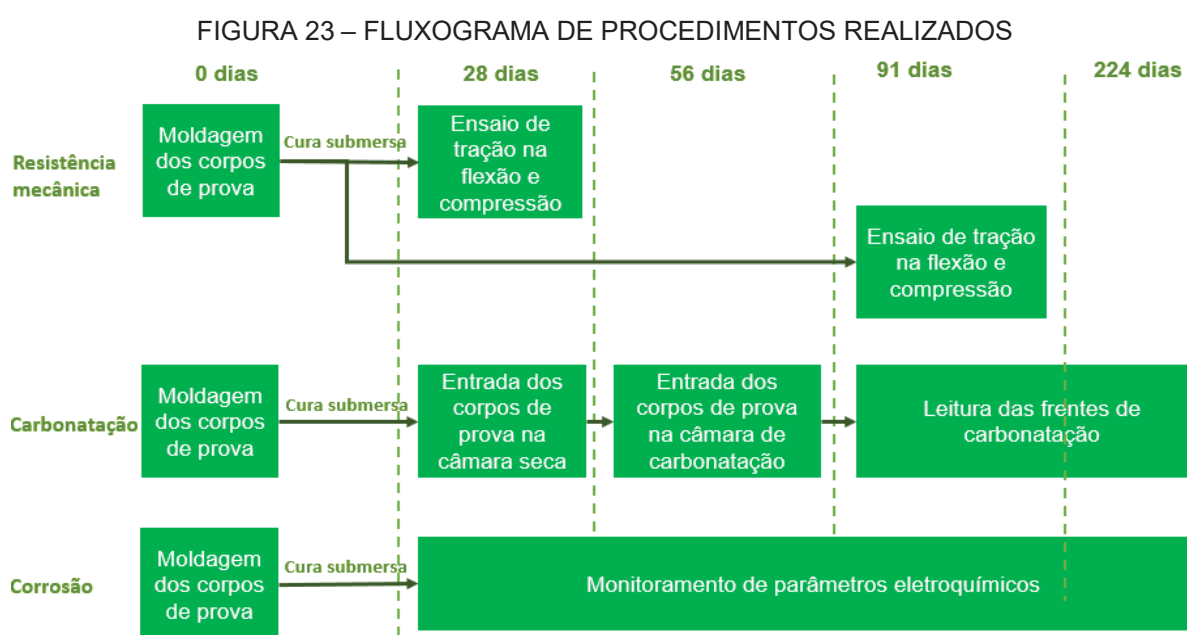
Traço	Consumo de Cimento	Cimento (kg)	SCA (kg)	CH (kg)	Areia (kg)	Brita (kg)	Água (kg)	Água/ (cim+poz)	Aditivo (%)	Slump (mm)
Ref	349	3,706	0,000	0,000	8,339	11,119	1,853	0,50	0,90	80
5x0	331	3,521	0,185	0,000	8,339	11,119	1,853	0,50	0,76	120
5x5	328	3,521	0,185	0,185	8,339	11,119	1,853	0,50	0,80	90
5x10	326	3,521	0,185	0,371	8,339	11,119	1,853	0,50	0,80	87
5x15	323	3,521	0,185	0,556	8,339	11,119	1,853	0,50	0,95	90
10x0	313	3,336	0,371	0,000	8,339	11,119	1,853	0,50	1,08	90
10x5	310	3,336	0,371	0,185	8,339	11,119	1,853	0,50	0,80	85
10x10	308	3,336	0,371	0,371	8,339	11,119	1,853	0,50	0,70	85
10x15	306	3,336	0,371	0,556	8,339	11,119	1,853	0,50	0,85	91
15x0	295	3,150	0,556	0,000	8,339	11,119	1,853	0,50	0,80	85
15x5	292	3,150	0,556	0,185	8,339	11,119	1,853	0,50	0,60	90
15x10	290	3,150	0,556	0,371	8,339	11,119	1,853	0,50	0,70	86
15x15	288	3,150	0,556	0,556	8,339	11,119	1,853	0,50	0,80	95

É importante destacar que, além da variação do consumo de cimento devido à substituição desse material por sílica de casca de arroz, o volume de concreto também variou entre as diferentes misturas em virtude da diferença entre as massas específicas dos materiais. Portanto, a variação do volume também contribuiu para que o consumo de cimento não fosse constante entre os traços.

Os formatos e dimensões dos corpos de prova foram moldados conforme o ensaio ao qual seriam submetidos e serão detalhados na descrição de cada ensaio realizado.

Após moldados, os corpos de prova foram desformados após 24 horas e submetidos à cura submersa, em solução de água saturada com cal.

Os tópicos a seguir versam, em maiores detalhes, sobre os ensaios aos quais os corpos de prova foram submetidos. Entretanto, a FIGURA 23 apresenta um panorama geral da campanha experimental realizada.



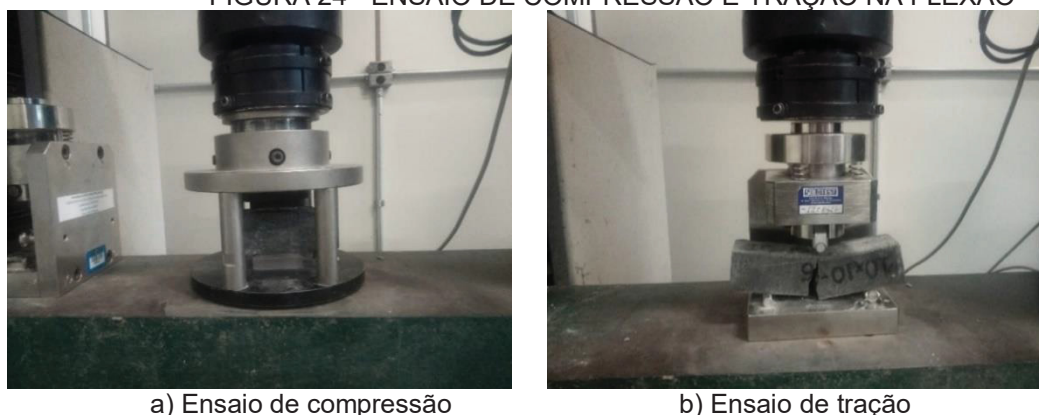
3.4.1 Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica das proporções estudadas foram moldados, ao todo, 78 corpos de prova prismáticos, com dimensões 4x4x16 cm. Esse formato de corpo de prova foi escolhido por permitir a obtenção de resistência à tração e à compressão utilizando uma mesma amostra.

Cada proporção estudada contou com 6 amostras, sendo três ensaiadas aos 28 dias de idade, e as outras três aos 91 dias. Os corpos de prova permaneceram submersos em água saturada com cal até o dia de realização dos ensaios.

Os ensaios de caracterização mecânica foram realizados em uma prensa universal, modelo EMIC DL 30000. As amostras foram ensaiadas à tração na flexão e à compressão, seguindo a norma NBR 13279 (2005), como mostra a FIGURA 24.

FIGURA 24 - ENSAIO DE COMPRESSÃO E TRAÇÃO NA FLEXÃO



a) Ensaio de compressão

b) Ensaio de tração

3.4.2 Carbonatação

Para a realização do ensaio de carbonatação foram moldados corpos de prova com dimensões 7,5x7,5x28,5 cm, sendo 3 corpos de prova por traço, totalizando 39. As amostras permaneceram em cura submersa por 28 dias e, posteriormente, foram submetidas ao sazramento em câmara seca, com temperatura e umidade controladas (22 ± 3 °C, $50 \pm 5\%$ UR), por um período de 28 dias. Após esse período, na idade de 56 dias, as amostras foram acondicionadas em uma câmara de carbonatação acelerada, CARON modelo 6046-2 230VAC, com umidade relativa de 65%, temperatura de 23 °C e teor de CO₂ de 5%, como mostra a FIGURA 25.

FIGURA 25 – CÂMARA DE CARBONATAÇÃO ACELERADA



Os corpos de prova foram ensaiados em intervalos de 28 dias. Para melhor aproveitamento do material, foram retiradas fatias de aproximadamente 4 cm no sentido transversal do corpo de prova para a realização das leituras de profundidade de carbonatação em cada idade de ensaio, enquanto o restante voltava para a câmara de carbonatação. O fatiamento dos corpos de prova foi realizado com o auxílio de uma prensa universal, conforme apresentado na FIGURA 26a.

Após a execução do fatiamento, as superfícies das amostras foram limpas com um pincel para remover todo o material solto oriundo da ruptura, que poderiam interferir nas leituras de frente de carbonatação (FIGURA 26b). Posteriormente, foi aspergido um indicador químico a base de fenolftaleína (FIGURA 26c). Essa solução foi preparada previamente, contendo 5 gramas de fenolftaleína, 276,15 gramas de álcool etílico absoluto e 150 ml de água destilada, conforme RILEM CPC-18 (1988).

A aspersão de um indicador de pH permite identificar a zona do concreto que já teve seu pH alterado devido à fixação de CO_2 pelo hidróxido de cálcio, formando o carbonato de cálcio. Desse modo, o pH do meio que inicialmente é altamente alcalino (devido ao hidróxido de cálcio e demais álcalis) passa a ter um pH inferior ao inicial.

Essa mudança de compostos químicos torna-se fisicamente visível por meio da alteração de coloração causada pela fenolftaleína, que assume uma coloração rosa escuro para pH acima de 10. Para valores de pH entre 8,3 e 10 a coloração torna-se rosa claro, enquanto para valores de pH abaixo de 8,3, a solução permanece incolor (CASTRO, 2003).

Dessa forma, o avanço da frente de carbonatação foi quantificado com o auxílio de um paquímetro. Foram realizadas 8 medições por amostras, com 2 leituras

em cada lateral da amostra. A FIGURA 26 apresenta a sequência executiva do ensaio de carbonatação.

FIGURA 26 –ROTINA REALIZADA NO ENSAIO DE CARBONATAÇÃO



a) Fatiamento no eixo transversal do corpo de prova



b) Remoção do material solto



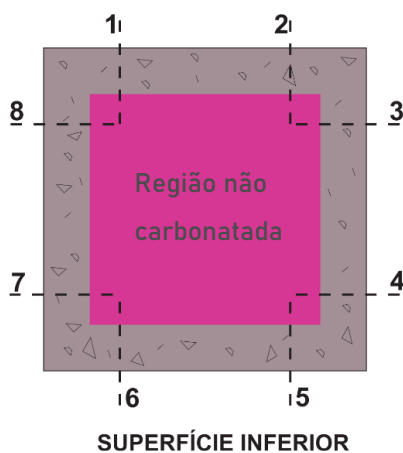
c) Aspersão de fenolftaleína



d) Leitura da frente carbonatada

A FIGURA 27 mostra a região aproximada em que as leituras foram realizadas.

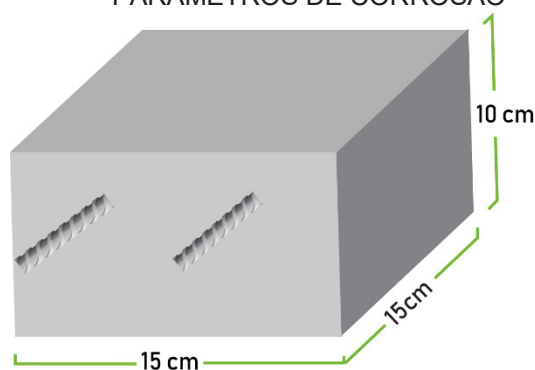
FIGURA 27 –REGIÕES DE LEITURAS DE CARBONATAÇÃO



3.4.3 Estudo dos parâmetros de corrosão

Para o estudo dos parâmetros de corrosão, foram moldados 2 corpos de prova armados por traço, totalizando 26 corpos de prova, com dimensões 15x15x10 cm, como apresenta a FIGURA 28. Em cada corpo de prova foram inseridas duas barras de aço para a realização dos ensaios, resultando em 52 barras de aço. O cobrimento das barras foi de 3 cm e foram dispostas de maneira a ficar 4 cm para fora, afim de fornecer o contato para a realização do ensaio. Os cuidados prévios e posteriores à inserção da barra ao corpo de prova serão discutidos a seguir.

FIGURA 28 – ESQUEMA DO CORPO DE PROVA UTILIZADO NO MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS DE CORROSÃO



3.4.3.1 Limpeza das barras de aço

Para cada corpo de prova foram utilizadas duas barras de aço, com comprimento de 15 cm e bitola de 6,3 mm. As barras foram limpas conforme recomendado pela ASTM G1 (2017). Os principais procedimentos de limpeza realizados estão elencados a seguir:

- Fez-se uma solução composta por 500 ml de ácido clorídrico, 3,5 g de hexametenotetramina e adicionou-se água até completar 1000 ml;
- Submergiu-se as barras na solução por 10 minutos;
- Retirou-se as barras da solução e as submergiu em água, a fim de remover parcialmente a solução e evitar o contato com o ar, o que pode causar oxidação;
- Limpou-se cada barra individualmente em água corrente e com o auxílio de uma esponja macia;

- Cada barra limpa foi colocada em um recipiente com água enquanto limpou-se as demais;
- Após a remoção da solução de todas as barras, cada barra foi seca, separadamente, com papel absorvente;
- Após a secagem manual das barras, as mesmas foram submetidas à estufa, a uma temperatura de 50 °C por 5 min, para a secagem final;
- Por fim, as amostras foram acondicionadas em local seco (dessecador com sílica gel) até a utilização.

A FIGURA 29 apresenta a comparação entre as barras de aço antes e depois de passarem pelo processo de limpeza.

FIGURA 29 – COMPARAÇÃO DO ANTES E DEPOIS DA LIMPEZA DAS BARRAS



3.4.3.2 Preparação das barras de aço

Antes de serem utilizadas, as barras de aço foram pesadas e identificadas com etiquetas compostas por material anticorrosivo, conforme recomenda a ASTM-G1 (2017) e está apresentado na FIGURA 30. As barras também foram envoltas com fita isolante, cobrindo as extremidades e deixando 5 cm do comprimento exposto, como ilustra a FIGURA 31. Esse cuidado foi tomado com a finalidade de tornar conhecida a área em que o ensaio seria realizado e proteger a ponta externa contra a corrosão nos primeiros dias da amostra, enquanto não havia sido realizada a proteção definitiva.

FIGURA 30 – IDENTIFICAÇÃO E ARMAZENAMENTO DAS BARRAS DE AÇO



FIGURA 31 – ÁREA EXPOSTA FINAL DA BARRA DE AÇO



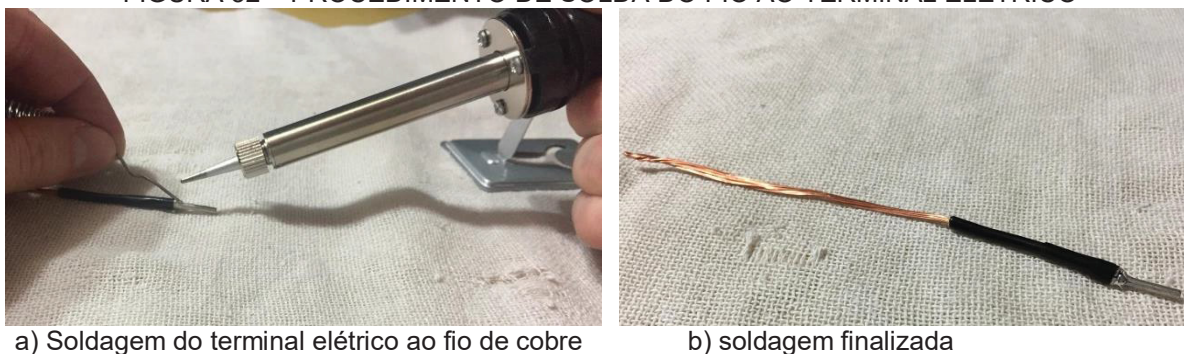
3.4.3.3 Proteção das barras de aço

Para o monitoramento dos parâmetros eletroquímicos é necessário que haja contato elétrico com a barra. Dessa forma, foi deixada uma parte da barra externa ao corpo de prova para que o contato fosse possível. Entretanto, o contato direto com o ar, juntamente com a umidade, favorece a corrosão da barra na área externa ao corpo de prova, o que pode influenciar nos resultados obtidos. Em adição, mesmo após bem adensados, o acabamento entre a barra e corpo de prova não foi perfeito, gerando uma zona, ao redor da barra, facilitadora da entrada de agentes agressivos. Dessa maneira, resolveu-se reforçar a proteção da barra.

A proteção definitiva das barras foi realizada com a execução de diversos procedimentos que serão descritos a seguir.

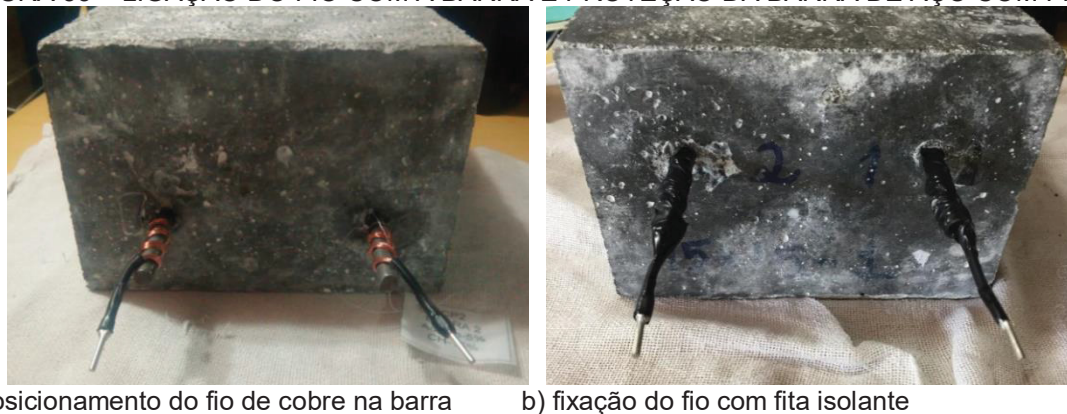
Inicialmente, foram descascados fios de cobre com bitola de 1,5 mm², que foram presos a terminais elétricos de pino agulha e tiveram sua ligação reforçada com o auxílio de solda de estanho e protegidas com fita isolante, como mostra a FIGURA 32.

FIGURA 32 – PROCEDIMENTO DE SOLDA DO FIO AO TERMINAL ELÉTRICO



Em seguida, o fio descascado foi enrolado ao redor da barra, após a retirada da fita isolante previamente aplicada, de modo a garantir um bom contato. Para manter o fio bem posicionado, uma fita isolante foi firmemente enrolada, proporcionando uma cobertura completa da barra, conforme apresenta a FIGURA 33.

FIGURA 33 – LIGAÇÃO DO FIO COM A BARRA E PROTEÇÃO DA BARRA DE AÇO COM FITA



Por fim, a barra e as imperfeições de contato barra/concreto foram cobertos por massa epóxi, deixando apenas o terminal elétrico exposto, como mostra a FIGURA 34.

FIGURA 34 – BARRA DE AÇO COM A PROTEÇÃO FINALIZADA



3.4.3.4 Ensaaios realizados

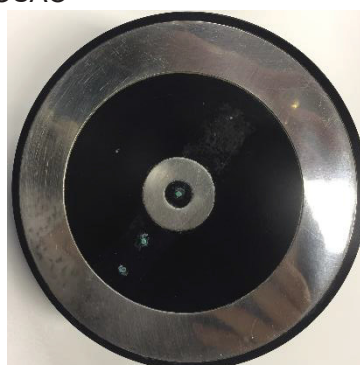
Os corpos de prova foram dispostos em tanques de água saturados com cal, onde permaneceram durante toda o tempo de análise. Os parâmetros eletroquímicos monitorados ao longo do tempo foram a velocidade de corrosão e o potencial de corrosão, importantes indicadores no processo de formação de película passivadora e corrosão de armaduras.

Os ensaios foram realizados com o auxílio do equipamento GECOR 10, que realiza medidas por meio de sensores específicos que aplicam diferenças de potencial elétrico na armadura do concreto com o intuito de analisar a corrente elétrica. O sensor utilizado para obtenção dos parâmetros supracitados, apresentado na FIGURA 35, é composto por um sensor de potencial de Cu-CuSO₄, cercado por um anel de aço inoxidável que atua como contra-eletrodo, possibilitando o confinamento do sinal. Além disso, existem dois eletrodos de referência de Cu-CuSO₄, situados entre o contra-eletrodo central e o anel exterior, que permite detectar a extensão da polarização para corrigi-la através do sinal introduzido pelo anel exterior (Manual do operador GECOR 10, 2015).

FIGURA 35 – SENSOR DO GECOR 10 UTILIZADO PARA DETERMINAR POTENCIAL E VELOCIDADE DE CORROSÃO



a) vista superior do sensor



b) vista inferior do sensor com anel de aço externo que realiza o confinamento do sinal

A primeira leitura ocorreu aos 28 dias de cura, enquanto as demais leituras ocorreram em intervalos de 14 dias até os corpos de prova completarem 100 dias. Após essa idade, os ensaios passaram a ser espaçados a cada 28 dias.

Cada idade de análise contou com 4 leituras, visto que haviam dois corpos de prova e, em cada um deles, duas barras, às quais forneceram uma leitura cada.

A FIGURA 36 apresenta o ensaio eletroquímico sendo realizado com o equipamento GECOR 10.

FIGURA 36 – ENSAIO UTILIZANDO O GECOR 10 EM ANDAMENTO



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento, os resultados serão discutidos de forma agrupada, formando 3 séries. A série 5SCA corresponde à substituição de 5% do cimento por sílica de casca de arroz, variando os teores de hidróxido de cálcio. A série 10SCA e 15SCA correspondem aos teores de 10% e 15% de substituição, respectivamente.

4.1 ESTUDO EM PASTA

4.1.1 Porosidade

O ensaio de índice de vazios foi utilizado para determinar a porosidade aparente das pastas compostas pelas diferentes proporções. Sabe-se, no entanto, que a porosidade real é maior que a obtida no ensaio, uma vez que parte da água fica adsorvida na superfície das partículas sólidas e que sua remoção pode degradar os hidratos.

A porosidade teórica inicial das pastas pode ser entendida como o volume da água de amassamento presente no sistema em sua condição inicial. Esse parâmetro é determinado pela razão entre o volume de água de mistura e o volume total do sistema (ocupado pelas partículas sólidas e pela água). A Tabela 18 apresenta a porosidade inicial teórica de todas as proporções avaliadas.

Tabela 18 – Porosidade inicial teórica das pastas analisadas

Proporção	Volume da pasta cm ³	Cimento	SCA	CH	Água	Porosidade inicial
Referência	0,824	39,3%	0,0%	0,0%	60,7%	60,7%
5x0	0,831	37,0%	2,8%	0,0%	60,2%	60,2%
5x5	0,853	36,0%	2,8%	2,6%	58,6%	58,6%
5x10	0,876	35,1%	2,7%	5,1%	57,1%	57,1%
5x15	0,898	34,2%	2,6%	7,5%	55,7%	55,7%
10x0	0,838	34,7%	5,6%	0,0%	59,6%	59,6%
10x5	0,861	33,8%	5,5%	2,6%	58,1%	58,1%
10x10	0,883	33,0%	5,3%	5,1%	56,6%	56,6%
10x15	0,905	32,2%	5,2%	7,4%	55,2%	55,2%
15x0	0,846	32,5%	8,4%	0,0%	59,1%	59,1%
15x5	0,868	31,7%	8,1%	2,6%	57,6%	57,6%
15x10	0,890	30,9%	7,9%	5,0%	56,1%	56,1%
15x15	0,913	30,1%	7,8%	7,3%	54,8%	54,8%

A redução da porosidade inicial nas pastas com substituição de sílica de casca de arroz deve-se a menor massa específica que esta possui se comparada ao cimento. Dessa forma, uma vez que as misturas foram dosadas em massa, a sílica de casca de arroz ocupa um maior volume para mesma quantidade de cimento.

Já a redução da porosidade inicial em pastas com adição de hidróxido de cálcio é facilmente explicada pelo aumento da quantidade de partículas sólidas que compõem a mistura.

O comportamento da porosidade das séries 5SCA, 10SCA e 15SCA ao longo das 5 idades de análise (7, 14, 28, 91 e 182 dias) é apresentado pelas FIGURA 37, FIGURA 38 e FIGURA 39, respectivamente.

FIGURA 37 – POROSIDADE DA SÉRIE 5SCA

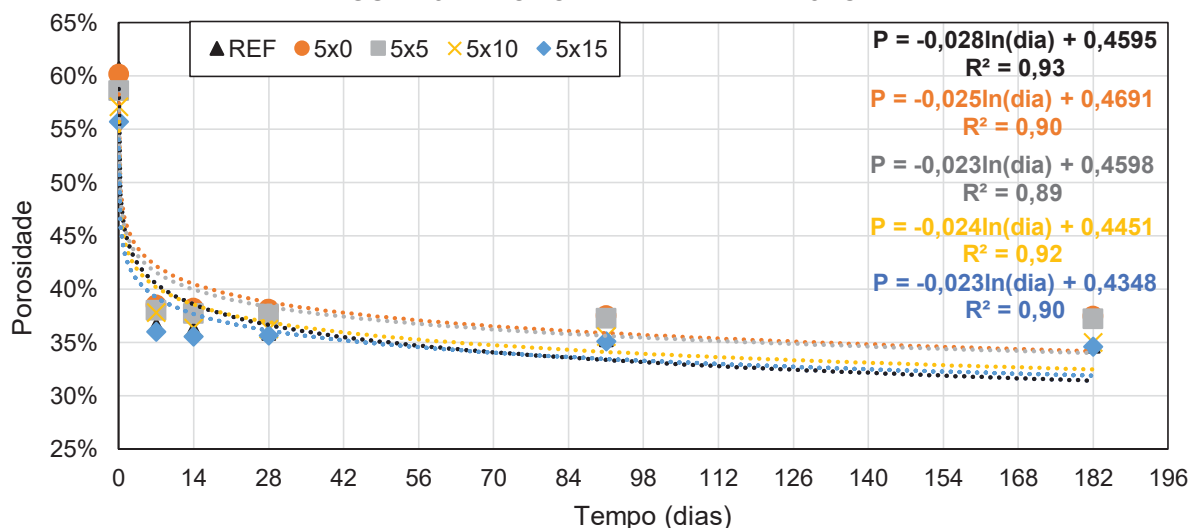
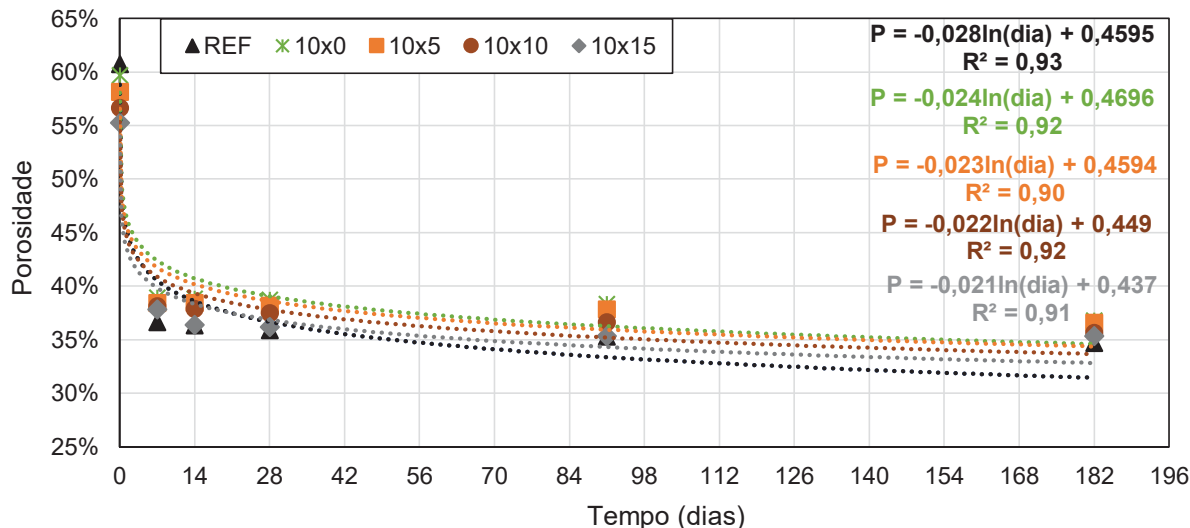
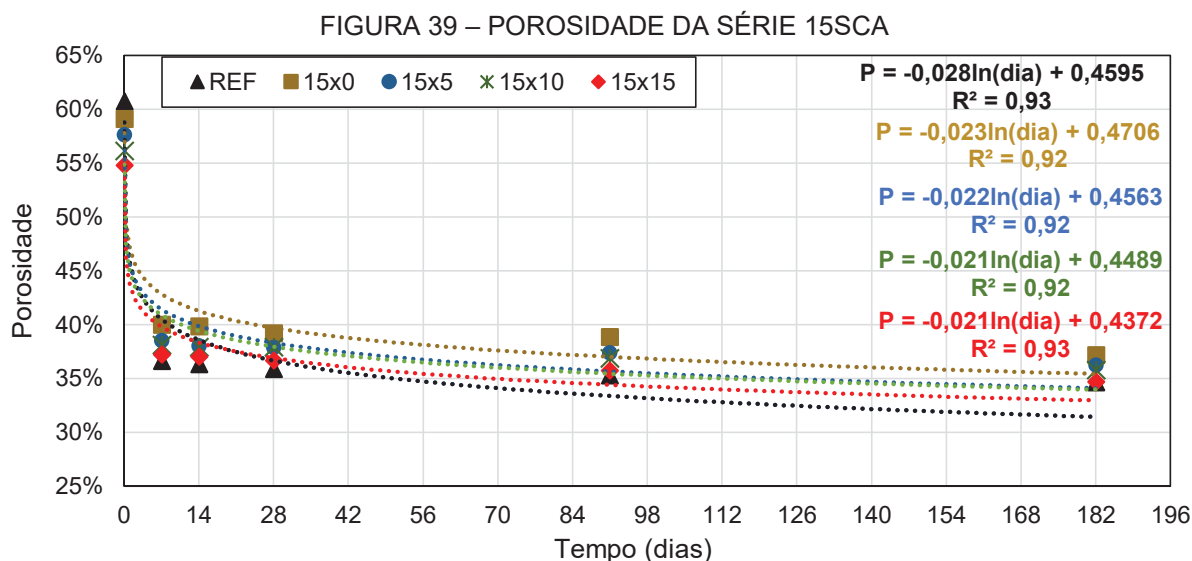


FIGURA 38 – POROSIDADE DA SÉRIE 10SCA





Nas FIGURA 37, FIGURA 38 e FIGURA 39 é possível observar que o processo de redução da porosidade segue um comportamento logarítmico ao longo do tempo, com queda substancial da porosidade já nos primeiros 7 dias. De fato, ao traçar uma linha de tendência logarítmica nos resultados obtêm-se correlações satisfatórias, com R^2 superiores a 0,89. Essa diminuição de porosidade nas primeiras idades é uma característica intrínseca do CP V – ARI, causada pela formação dos compostos hidratados do cimento, que vão se formando em espaços anteriormente vazios.

Com o intuito de estudar mais a fundo as idades de 28 e 91 dias (idades em que ocorreram a caracterização mecânica), a FIGURA 40 apresenta as porosidades nessas idades, enquanto a Tabela 19 mostra a magnitude do aumento (percentual positivo) ou redução (percentual negativo) das porosidades em relação a porosidade da amostra de referência. Além disso, a Tabela 19 informa se as porosidades das pastas apresentaram diferenças significativas ou não em relação a porosidade da pasta referência ao serem submetidas ao teste de Tukey, com intervalo de confiança de 95%.

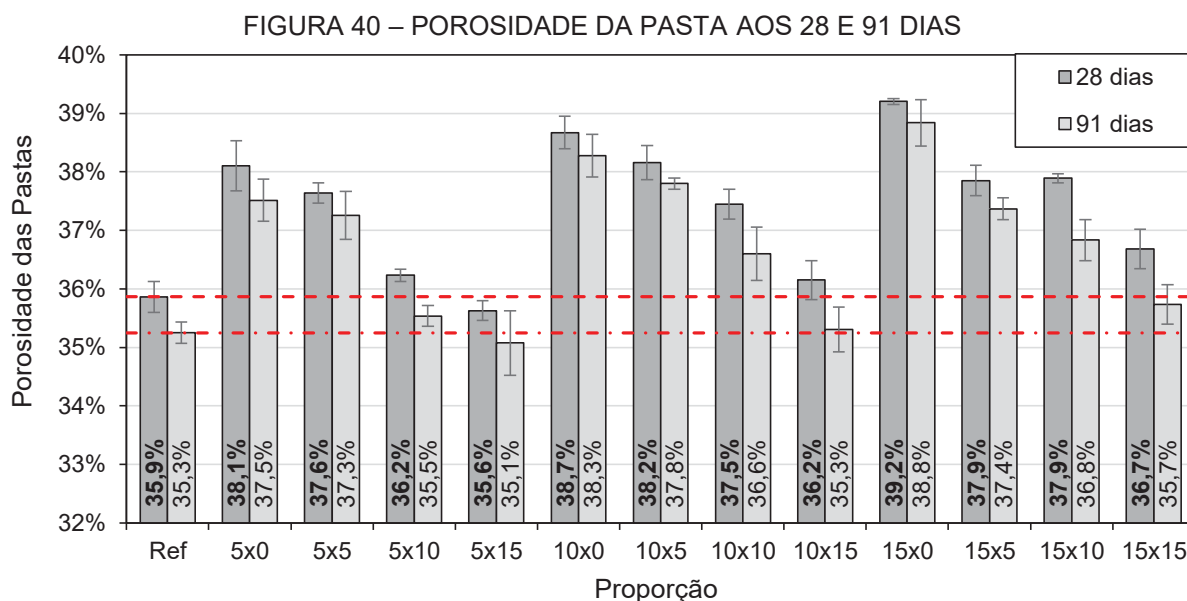


Tabela 19 – Comparação da porosidade entre as proporções e o traço referência

Comparação	28 dias		91 dias	
	Diferença de porosidade em relação ao REF	Comparação porosidade com a pasta REF	Diferença de porosidade em relação à REF	Comparação porosidade com a pasta REF
REF-5X0	2,2%	há diferença de porosidade	2,2%	há diferença de porosidade
REF-5X5	1,7%	há diferença de porosidade	2,0%	há diferença de porosidade
REF-5X10	0,3%	Porosidade igual	0,2%	Porosidade igual
REF-5X15	-0,3%	Porosidade igual	-0,2%	Porosidade igual
REF-10X0	2,8%	há diferença de porosidade	3,0%	há diferença de porosidade
REF-10X5	2,3%	há diferença de porosidade	2,5%	há diferença de porosidade
REF-10x10	1,6%	há diferença de porosidade	1,3%	há diferença de porosidade
REF-10x15	0,3%	Porosidade igual	0,0%	Porosidade igual
REF-15x0	3,3%	há diferença de porosidade	3,5%	há diferença de porosidade
REF-15x5	2,0%	há diferença de porosidade	2,1%	há diferença de porosidade
REF-15x10	2,0%	há diferença de porosidade	1,5%	há diferença de porosidade
REF-15x15	0,8%	há diferença de porosidade	0,4%	Porosidade igual

É possível observar que aos 28 dias as porosidades das pastas variaram entre -0,3% e 3,3% em relação à pasta referência, enquanto aos 91 dias a variação da porosidade deu-se na faixa de -0,2% a 3,5%.

Em se tratando somente das amostras compostas por cimento e sílica de casca de arroz (traços 5x0, 10x0 e 15x0), observa-se que, apesar da incorporação da adição ter proporcionado uma menor porosidade inicial, com o decorrer do tempo, essas pastas apresentaram maior porosidade aos 28 e 91 dias. De fato, a crescente incorporação de SCA, representada pelos traços 5x0, 10x0 e 15x0, resultou, aos 28

dias, em aumentos da porosidade em relação à pasta de referência de 2,2%, 2,8% e 3,3%, respectivamente, e 2,2%, 3,0% e 3,5%, respectivamente, aos 91 dias. A maior porosidade dessas proporções é decorrente da menor quantidade de cimento na mistura, uma vez que o grão anidro de cimento, ao ser completamente hidratado, forma cristais com o dobro de volume, conforme relatado por MEHTA e MONTEIRO (2006).

Cabe ressaltar que a sílica de casca de arroz não atua diretamente na redução do volume total dos poros, mas de modo a diminuir o diâmetro dos poros formados. Além disso, a presença desse material pode interferir indiretamente na porosidade, uma vez que, como relatado por Park et al. (2016) e He et al. (2017), aumenta o grau de hidratação do cimento, que é o responsável pela redução da porosidade do sistema. Entretanto, a melhoria do grau de hidratação pode não ser o bastante para que o aumento da porosidade causado pela substituição por SCA seja compensado, levando a um aumento da porosidade do sistema, como ocorreu no presente estudo.

Outros autores também relataram aumento da porosidade de sistemas devido à substituição parcial do cimento por pozolanas, como nos estudos desenvolvidos por Hoppe Filho (2008) e Rêgo et al. (2015), que utilizaram a técnica de determinação de porosidade por intrusão de mercúrio. Os autores destacam que, ainda que as reações pozolânicas propriamente ditas não interfiram no volume total de poros, atuam modificando a estrutura dos mesmos, promovendo o refinamento.

Hoppe Filho (2008) relata que o refinamento dos poros causado pela atividade pozolânica reduz a quantidade de poros de diâmetro maior que 50 nm e aumenta gradativamente a quantidade de poros com dimensão entre 10 e 50 nm. Rêgo et al. (2015) corroboram os resultados encontrados por Hoppe Filho (2008) e também relata que a quantidade de poros maior que 50 nm reduziu em aproximadamente 4 vezes para 20% de substituição por SCA. No presente estudo, não é possível compreender o comportamento dos vazios no que tange à dimensão dos poros devido às limitações do ensaio empregado. Entretanto, nota-se que após o período que ocorre a maior parte das reações de hidratação (até 28 dias) não houve quedas substanciais de porosidade total, o que reforça o pensamento de que as reações pozolânicas não alteram o volume de poros, e que o aumento observado da porosidade decorre do menor consumo de cimento.

Em se tratando das proporções com hidróxido de cálcio, a quantidade de partículas sólidas é alterada, uma vez que o material é incorporado em adição à

massa do cimento. Portanto, a porosidade do sistema é reduzida por fatores físicos. Desse modo, quanto maior a adição de hidróxido de cálcio, menor é a porosidade, como pode ser observado em todos os teores de SCA apresentados na Tabela 19.

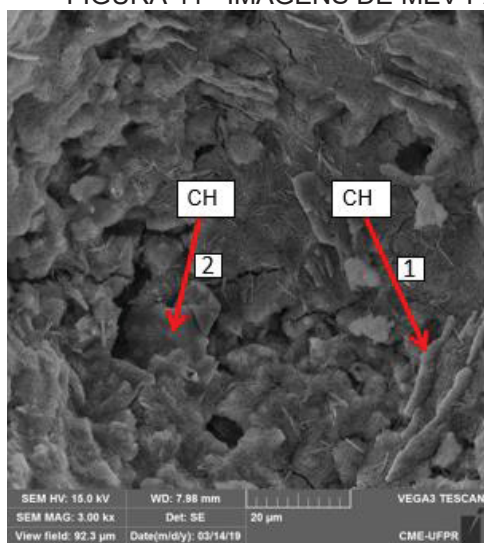
A Tabela 19 também permite observar que, aos 28 dias, apenas 3 dos 12 traços tiveram sua porosidade considerada igual à referência, dadas pelos traços 5x10, 5x15 e 10x15. Nota-se que para o menor teor de substituição do cimento (série 5SCA) a adição de 10% de CH já bastou para reestabelecer a porosidade, enquanto para a série 10SCA apenas a adição de 15% de CH conseguiu atingir a mesma porosidade apresentada pela pasta referência. Para a série 15SCA nenhum teor de CH adicionado foi capaz de compensar o aumento da porosidade causado pela redução do teor de cimento contido na mistura.

Todas as proporções que apresentaram porosidade igual à pasta referência aos 28 dias mostraram a mesma tendência aos 91 dias. Dentre as proporções que se mostraram com porosidade diferente da amostra referência aos 28 dias, apenas a proporção 15x15 passou a ser considerada estatisticamente igual aos 91 dias, segundo o teste de Tukey, com um intervalo de confiança de 95%.

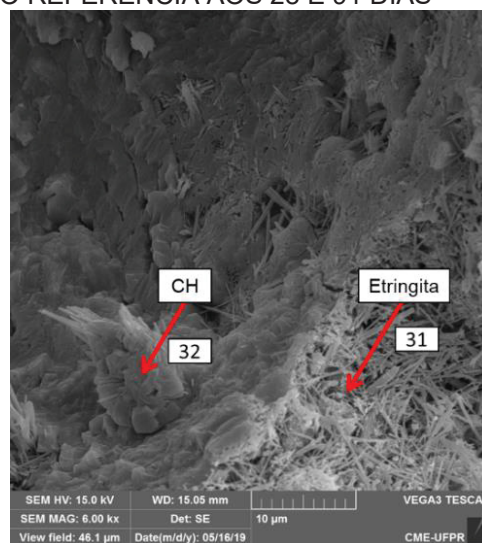
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado para visualizar a microestrutura formada após as reações de hidratação da pasta cimentícia aos 28 e 91 dias. Nas imagens fornecidas pelo MEV é possível comparar as formas morfológicas encontradas, associando a cada produto de hidratação presente na literatura. A FIGURA 41, FIGURA 42, FIGURA 43 e FIGURA 44 apresentam as imagens obtidas por MEV para o traço referência e para as séries 5SCA, 10SCA e 15SCA, respectivamente.

FIGURA 41 – IMAGENS DE MEV PARA O TRAÇO REFERÊNCIA AOS 28 E 91 DIAS

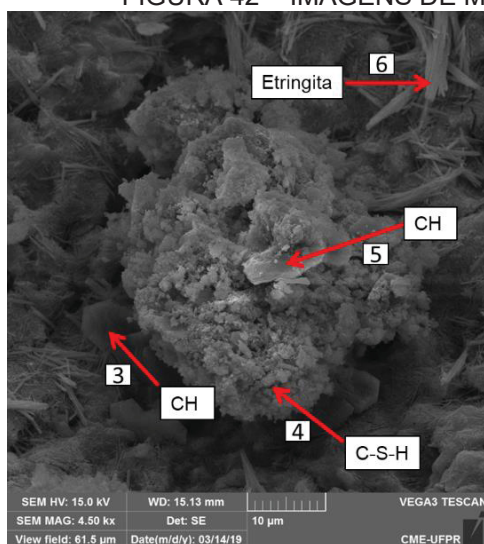


a) REF 28 dias

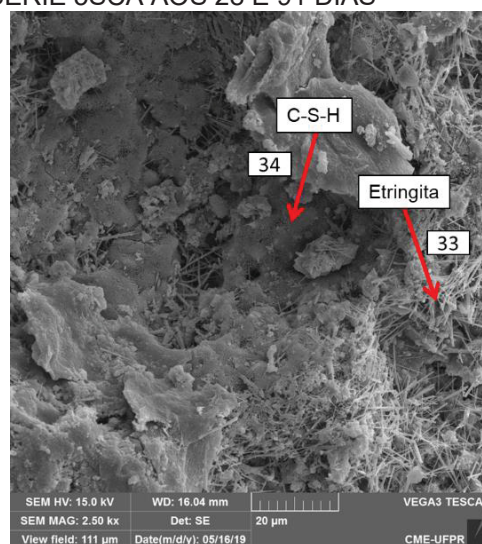


b) REF 91 dias

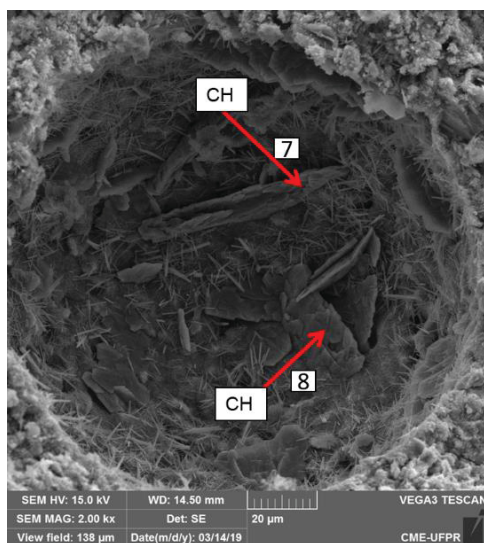
FIGURA 42 – IMAGENS DE MEV PARA A SÉRIE 5SCA AOS 28 E 91 DIAS



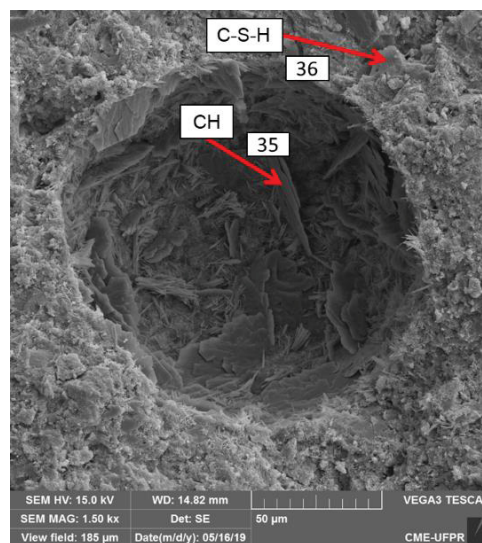
a) 5x0 28 dias



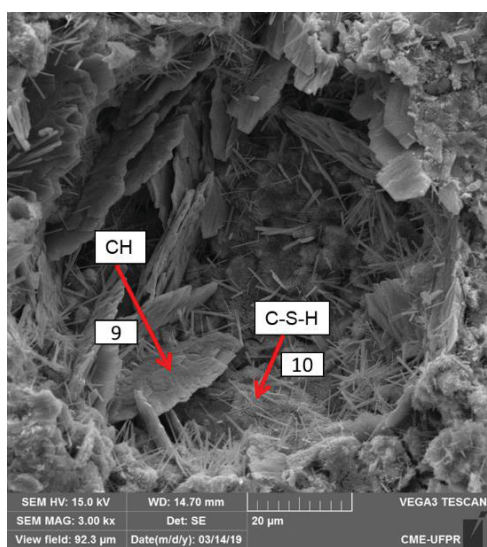
b) 5x0 91 dias



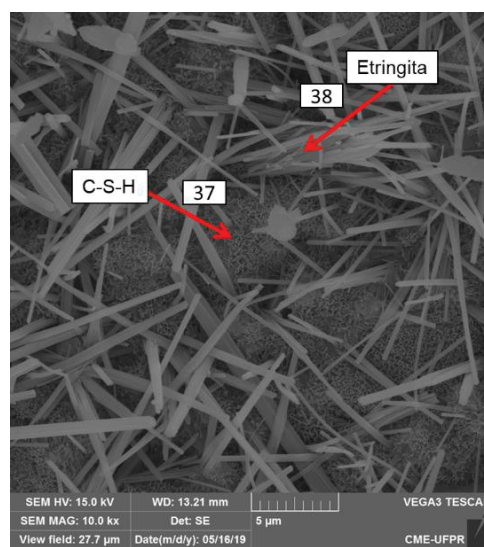
c) 5x5 28 dias



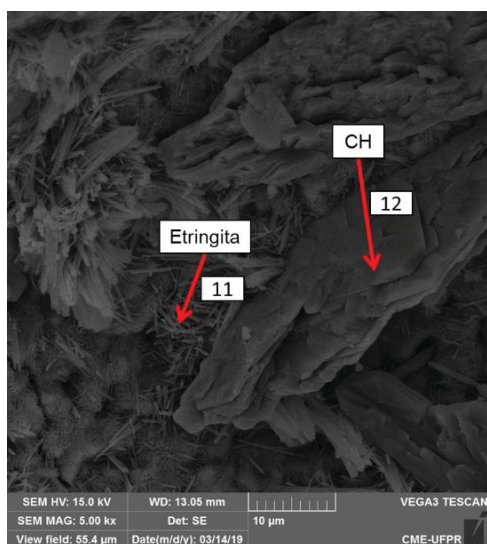
d) 5x5 91 dias



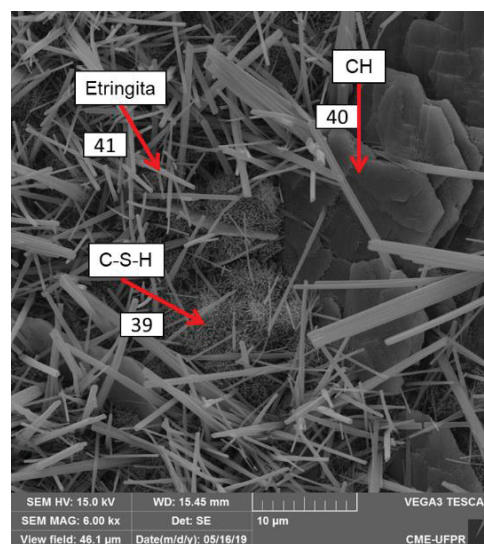
e) 5x10 28 dias



f) 5x10 91 dias

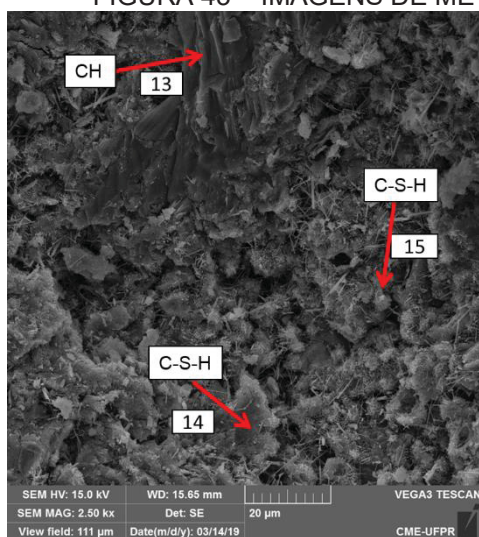


g) 5x15 28 dias

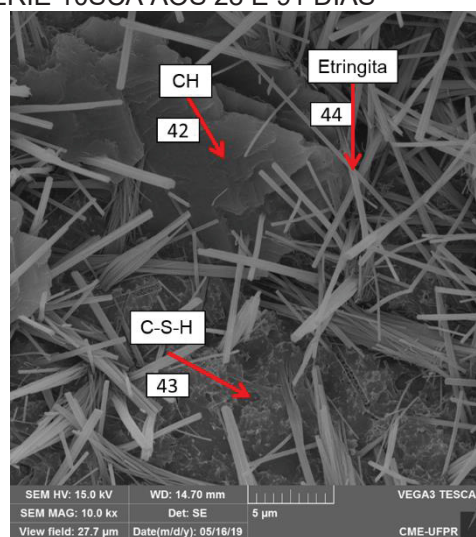


h) 5x15 91 dias

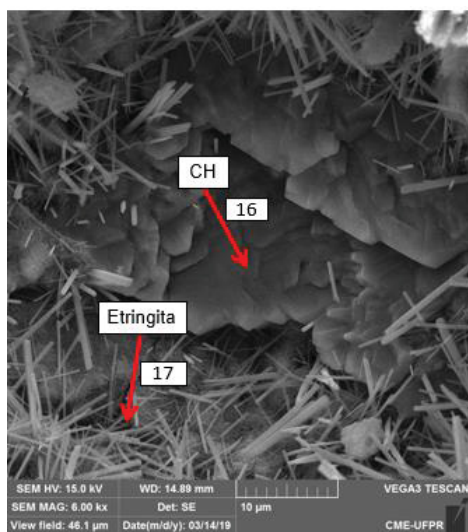
FIGURA 43 – IMAGENS DE MEV PARA A SÉRIE 10SCA AOS 28 E 91 DIAS



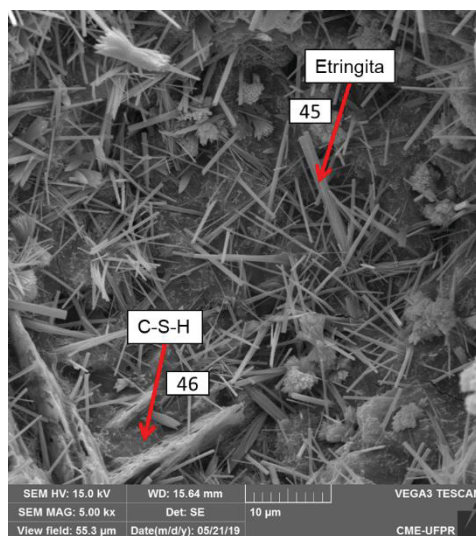
a) 10x0 28 dias



b) 10x0 91 dias



c) 10x5 28 dias



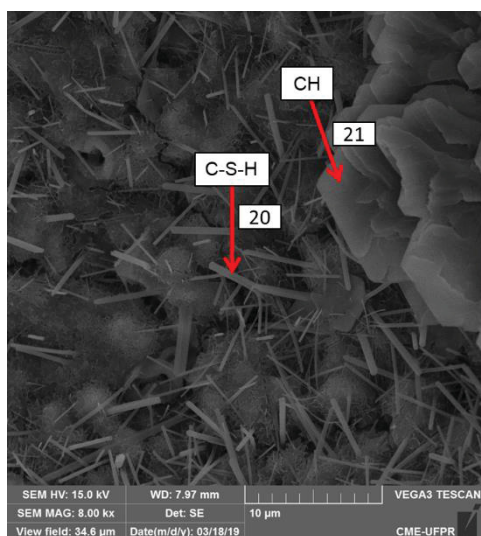
d) 10x5 91 dias



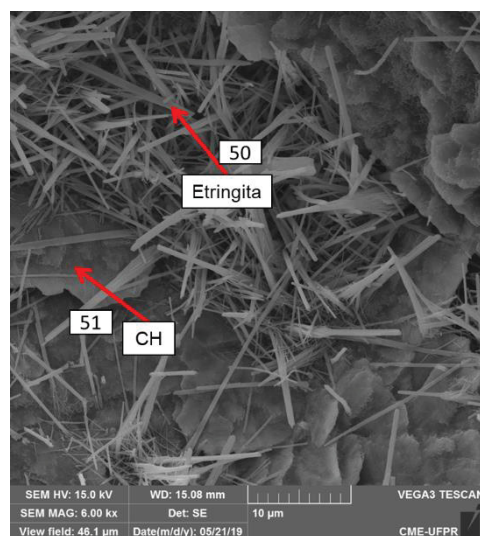
e) 10x10 28 dias



f) 10x10 91 dias

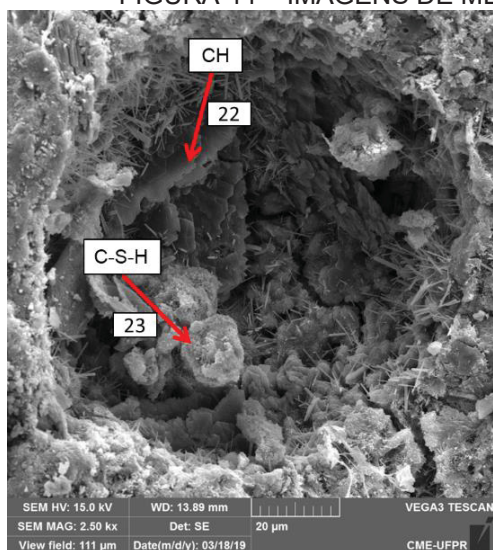


g) 10x15 28 dias

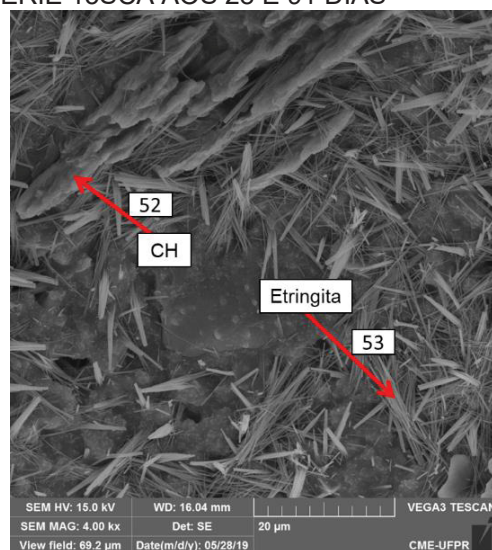


h) 10x15 91 dias

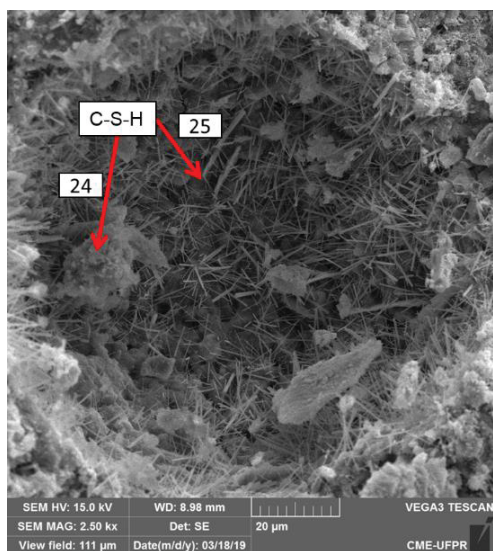
FIGURA 44 – IMAGENS DE MEV PARA A SÉRIE 15SCA AOS 28 E 91 DIAS



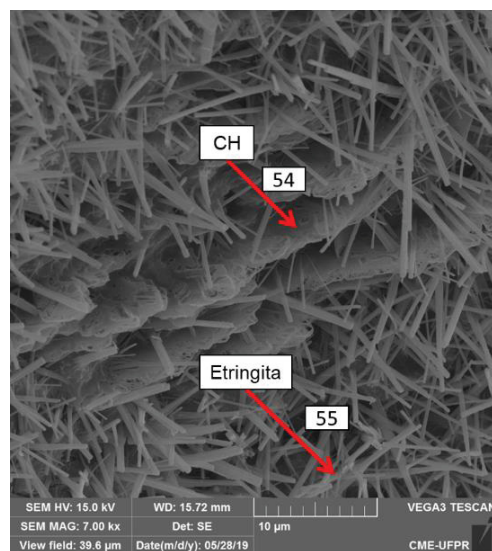
a) 15x0 28 dias



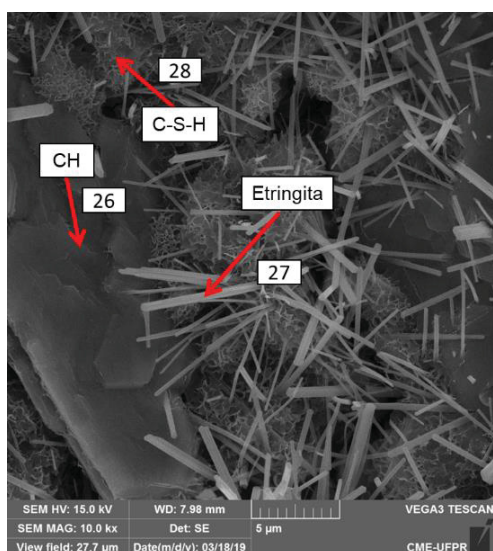
b) 15x0 91 dias



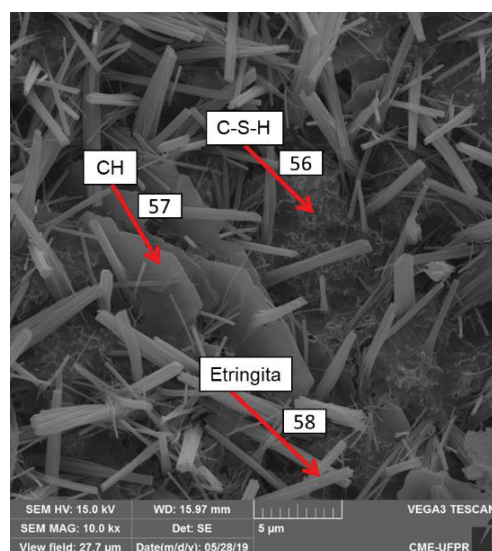
c) 15x5 28 dias



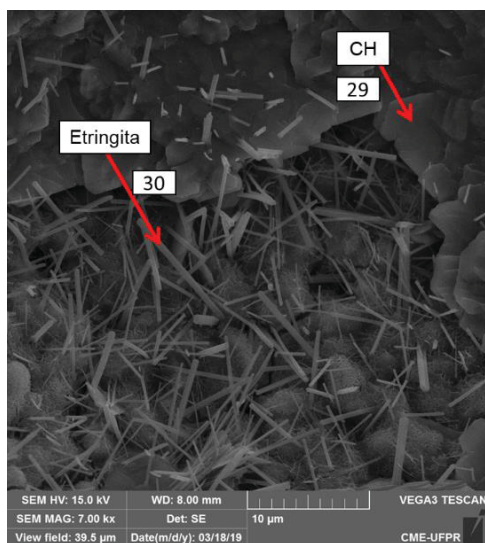
d) 15x5 91 dias



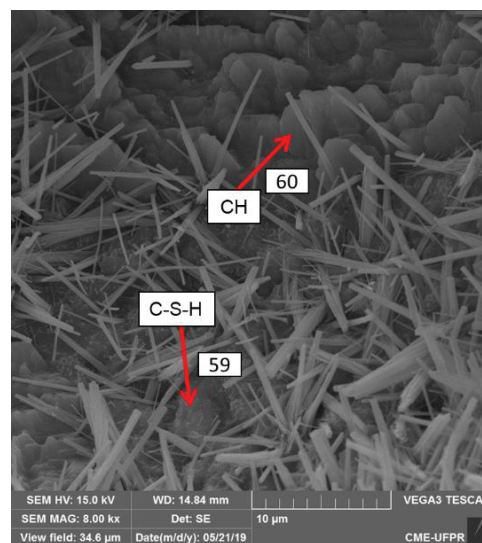
e) 15x10 28 dias



f) 15x10 91 dias



g) 15x15 28 dias



h) 15x15 91 dias

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) atuou de modo a auxiliar a identificação do produto de hidratação visualizado pelo MEV, fornecendo os principais constituintes químicos dos pontos analisados. Desse modo, após obter as imagens por MEV, os pontos de interesse foram selecionados e submetidos à técnica de EDS.

Os valores encontrados foram comparados aos percentuais teóricos da composição química de cristais de etringita e de hidróxido de cálcio apresentados na Tabela 20, também utilizados por Capraro (2016). Os pontos de análise foram então enumerados e o percentual que cada elemento corresponde na massa do cristal analisado está apresentado na Tabela 21 e Tabela 22, que também fornece a identificação da estrutura analisada obtida a partir da interpretação de ambos os ensaios.

Tabela 20 – Percentual dos elementos na formação dos compostos hidratados⁴

Elemento	Percentual teórico do elemento na etringita	Percentual teórico do elemento no hidróxido de cálcio
Ca	19,13%	53,99%
Al	4,30%	-
S	7,67%	-
O	63,74%	43,19%
H	5,14%	2,82%

⁴ Por não ter uma estequiometria definida, os cristais de C-S-H não possuem percentuais teóricos definidos, como os demais compostos. Portanto, foram identificados pela presença conjunta de elementos que o compõem e pela relação Ca/Si

Tabela 21 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das proporções aos 28 dias

Amostras	Idade (d)	Identificação (espectro)	Composição (%)						Composto analisado	Ca/Si
			O	Ca	Si	Al	Fe	S		
REF	28	1	54,5	44,0	0,9	0,2	0,0	0,3	hidróxido de cálcio	-
		2	26,6	67,3	2,0	0,4	3,0	0,7	hidróxido de cálcio	-
3		55,7	42,7	0,9	0,3	0,0	0,4	hidróxido de cálcio	-	
5x0		4	53,7	31,3	9,7	1,9	1,9	1,5	C-S-H	3,23
		5	57,3	39,1	1,9	0,6	0,5	0,6	hidróxido de cálcio	-
		6	61,9	23,7	1,8	5,1	0,0	7,5	Etringita	-
5x5		7	40,3	53,4	2,1	0,7	2,6	1,0	hidróxido de cálcio	-
		8	29,4	68,9	1,0	0,4	0,0	0,3	hidróxido de cálcio	-
5x10		9	56,8	42,9	0,3	0,0	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		10	59,5	28,2	7,2	2,1	0,6	2,4	C-S-H	3,92
5x15		11	52,5	25,0	1,8	8,0	0,0	12,7	Etringita	-
		12	43,6	56,4	0,0	0,0	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
10x0		13	45,7	54,0	0,3	0,0	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		14	52,9	30,9	12,3	1,7	0,8	1,4	C-S-H	2,51
		15	57,1	23,6	15,8	1,5	0,7	1,3	C-S-H	1,49
10x5		16	29,3	69,9	0,6	0,2	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		17	58,7	26,5	1,3	9,2	0,0	4,3	Etringita	-
10x10		18	38,2	30,5	30,6	0,7	0,0	0,0	C-S-H	1,00
		19	42,7	53,7	2,1	0,8	0,0	0,7	hidróxido de cálcio	-
10x15		20	55,0	29,4	9,1	1,2	2,1	3,2	C-S-H	3,23
		21	36,5	62,0	0,7	0,4	0,0	0,3	hidróxido de cálcio	-
15x0		22	22,6	75,4	1,6	0,4	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		23	47,3	34,1	14,7	1,9	1,1	0,9	C-S-H	2,32
15x5		24	34,3	43,8	17,4	1,3	1,7	1,5	C-S-H	2,52
		25	53,2	34,7	9,1	1,5	0,0	1,5	C-S-H	3,81
15x10		26	29,8	69,4	0,5	0,2	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		27	59,9	23,4	1,4	5,7	0,0	9,6	Etringita	-
		28	57,7	28,8	9,7	1,2	0,5	1,9	C-S-H	2,97
15x15		29	38,0	59,8	1,4	0,4	-	0,5	hidróxido de cálcio	-
		30	64,3	20,1	0,1	6,4	-	9,1	etringita	-

Tabela 22 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das proporções aos 91 dias

Amostras	Idade (d)	Identificação (espectro)	Composição (%)						Composto analisado	Ca/ Si
			O	Ca	Si	Al	Fe	S		
REF	91	31	67,9	21,0	1,6	3,1	0,7	5,7	etringita	-
		32	50,8	46,1	0,6	0,9	0,0	1,6	hidróxido de cálcio	-
5x0		33	72,7	19,1	2,7	1,9	0,5	3,2	etringita	-
34		32,0	44,4	14,4	0,9	2,3	0,0	C-S-H	3,08	
5x5		35	38,4	58,3	1,3	0,7	0,0	1,3	hidróxido de cálcio	-
		36	66,5	22,5	9,3	1,3	0,4	0,0	C-S-H	2,42
5x10		37	58,6	26,0	11,6	1,3	0,0	2,5	C-S-H	2,24
		38	66,8	21,9	1,7	3,9	0,0	5,7	etringita	-
5x15		39	63,6	22,4	12,5	0,7	0,0	0,8	C-S-H	1,79
		40	64,9	34,9	0,0	0,3	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		41	77,2	13,5	0,7	3,3	0,0	5,3	etringita	-
10x0		42	50,9	47,2	0,8	0,5	0,0	0,6	hidróxido de cálcio	-
		43	66,0	14,0	11,5	7,0	0,4	1,1	C-S-H	1,22
		44	71,7	20,0	1,1	2,6	0,0	4,6	etringita	-
10x5		45	70,6	18,8	2,7	2,6	0,4	4,8	etringita	-
		46	49,3	27,4	14,7	7,1	0,9	0,6	C-S-H	1,86
10x10		47	43,7	55,2	0,9	0,2	0,0	0,0	hidróxido de cálcio	-
		48	69,6	21,2	7,0	1,2	0,4	0,6	C-S-H	3,03
		49	62,2	21,4	0,1	5,2	0,0	11,1	etringita	-
10x15		50	60,0	19,9	1,1	7,3	0,0	11,7	etringita	-
		51	40,1	57,8	0,4	0,4	0,0	1,2	hidróxido de cálcio	-
15x0		52	52,0	46,5	0,4	0,7	0,0	0,4	hidróxido de cálcio	-
		53	60,1	23,3	1,5	6,1	0,0	9,0	etringita	-
15x5		54	49,2	42,8	3,2	1,7	0,6	2,5	hidróxido de cálcio	-
		55	61,4	20,4	2,0	6,1	0,0	10,0	etringita	-
15x10		56	61,4	27,1	9,7	0,8	-	1,0	C-S-H	2,79
		57	54,8	44,2	0,5	0,4	-	0,1	hidróxido de cálcio	-
		58	60,3	20,5	-	8,1	-	11,1	etringita	-
15x15		59	52,7	34,1	12,4	0,6	-	0,2	C-S-H	2,75
		60	49,2	49,2	1,0	0,2	-	0,4	hidróxido de cálcio	-

Ao observar as Tabela 21 e Tabela 22 nota-se que os percentuais encontrados para os cristais analisados possuem uma variação em relação aos percentuais teóricos apresentados na Tabela 20. Entretanto, essa diferença percentual não descaracteriza a existência do cristal identificado. De fato, essas variações ocorrem devido ao denominado efeito matriz, que consiste na re-excitação eletrônica de átomos pelos raios-X secundários emitidos pelos átomos vizinhos. Ou seja, ao realizar EDS do ponto desejado, é possível que os átomos adjacentes tenham sido atingidos pelo feixe, o que resulta na identificação de elementos químicos que não constituem o cristal em questão, alterando a quantidade encontrada do elemento

e, portanto, provocando a variação de percentual em relação à teoria. O efeito matriz ocorre devido às peculiaridades de cada amostra e a fatores inerentes ao equipamento utilizado, como a eficiência do espectômetro, já tendo sido abordado por Angulo Paredes (2012), Maliska (s.d) e Capraro (2016).

As imagens fornecidas por MEV apresentam diversos cristais em formato de placas que, juntamente com a composição química obtida a partir do EDS, permitem observar a presença de cristais de hidróxido de cálcio aos 91 dias, mesmo na mistura com maior teor de substituição do cimento por sílica de casca de arroz (traço 15x0), indicando haver reserva alcalina para ser consumida por atividade pozolânica.

Em se tratando de cristais de silicato de cálcio hidratado, a Tabela 21 e a Tabela 22 permitem observar que ocorreram variações na relação Ca/Si dos cristais encontrados no sistema, ficando numa faixa entre 1,00 e 3,92, o que evidencia a ausência de uma composição bem definida na formação desses cristais. De fato, a relação inconstante entre ambos os elementos químicos é a razão pela qual a abreviação do silicato de cálcio hidratado (C–S–H) é comumente encontrada na literatura de forma hifenizada.

Zhang et al. (2000) encontraram oscilações na relação Ca/Si que variaram entre 0,87 e 3,9, intervalo bastante condizente com o presente estudo, que pode ser atribuído devido à nanoheterogenia intrínseca ao C–S–H. Segundo Zhang et al. (2000), a natureza desordenada desse cristal dificulta determinar a relação Ca/Si, visto que um mesmo cristal é formado por diversas regiões nanométricas que são diferentes entre si. Essa heterogeneidade também já foi discutida por Rayment e Majudar (1982), Dolado et al. (2007), entre outros.

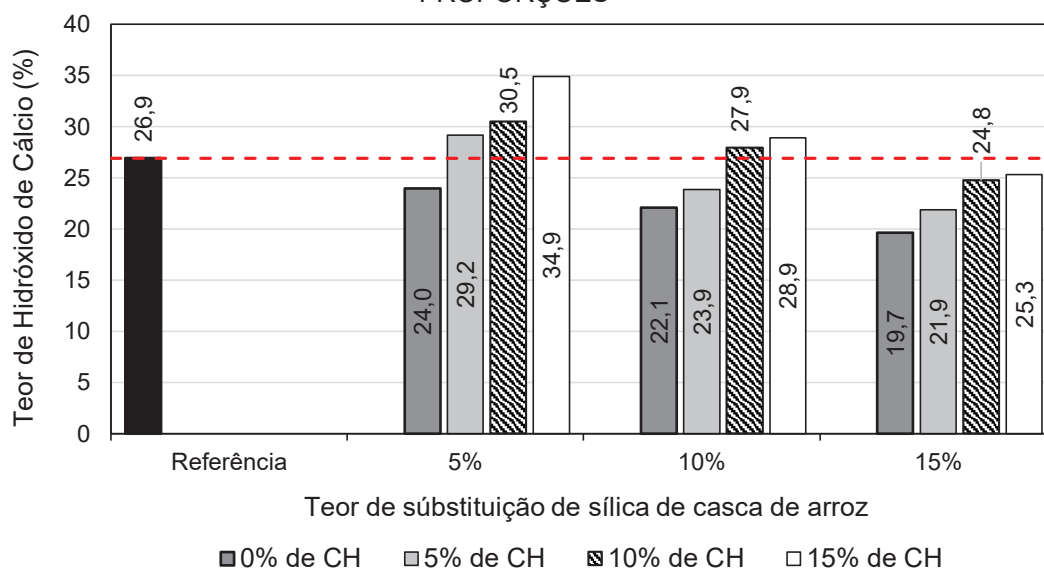
Além da variação natural da relação Ca/Si, a presença de outros materiais (como a sílica de casca de arroz e o hidróxido de cálcio) no sistema também pode ter influenciado a faixa de valores encontrada. De fato, Huang e Yang (2019) relatam que a presença de maior quantidade de cristais de CH na mistura pode favorecer a precipitação de cristais de C–S–H com relações Ca/Si mais baixas do que as encontradas em misturas com somente C₃S. Contudo, tal tendência não foi observada nessa pesquisa, sendo necessário mais estudos focados nessa área.

4.1.3 Titulação ácido-base

Ao realizar a titulação das amostras e aplicar os resultados na Equação 12, empregando as devidas considerações já comentadas na metodologia desse ensaio,

foi possível determinar o teor, em porcentagem, de hidróxido de cálcio que cada amostra apresentou aos 91 dias, como mostra a FIGURA 45.

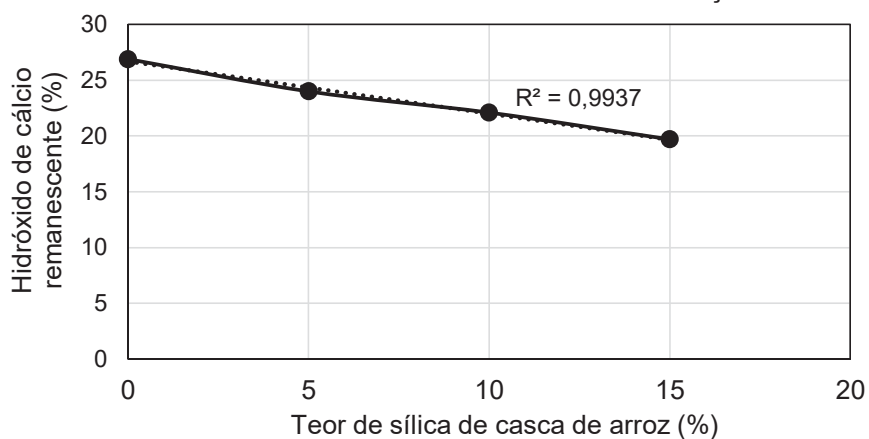
FIGURA 45 – TEOR EXPERIMENTAL DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO PARA TODAS AS PROPORÇÕES



Nota-se que para a série 5SCA a incorporação de hidróxido de cálcio já no teor de 5% foi eficiente para reestabelecer, e até mesmo superar, o teor de hidróxido de cálcio apresentado pela pasta referência aos 91 dias. Na série 10SCA apenas a partir da adição de 10% de CH houve o reestabelecimento do teor de CH. Por fim, para a série 15SCA nenhum teor de adição de CH avaliado foi capaz de restabelecer o teor observado na pasta de referência.

Ao comparar a proporção referência com os traços com substituição por sílica de casca de arroz (5x0, 10x0 e 15x0) percebe-se que a disponibilidade de hidróxido de cálcio foi reduzida gradativamente à medida que ocorreu o aumento da incorporação de SCA. De fato, ao relacionar o teor de hidróxido de cálcio encontrado com o teor de substituição do cimento por SCA, como é apresentado na FIGURA 46, é possível observar a presença de uma relação linear entre ambos os fatores, com uma correlação consistente, com um R^2 de 0,99.

FIGURA 46 – TEOR DE CH REMANESCENTE AOS 91 DIAS PARA TRAÇOS COM SOMENTE SCA



A fim de melhor compreender a origem do hidróxido de cálcio encontrado no experimento e comparar os resultados obtidos entre as amostras, se fez necessário normalizar os teores de cimento. A normalização do teor de cimento para cada proporção foi obtida pela razão entre o teor de cimento utilizado e o teor total de materiais secos (soma dos teores de cimento, SCA e CH) de cada amostra. De modo análogo, foram normalizados os teores de SCA e CH, apresentados na Tabela 23.

A Tabela 23 apresenta, ainda, o teor teórico de CH oriundo do cimento, o teor de CH da mistura após a adição de CH e o consumo de CH por atividade pozolânica.

Tabela 23 – Atividade pozolânica das proporções aos 91 dias

Tabela 20	Variação pozolânica que proporciona aos C/P, SCA e CH							
	Proporção	Teor normalizado (%)			Teor de Hidróxido de cálcio (%)			Atividade pozolânica (mg Ca(OH)/g SCA)
		Cimento	SCA	CH	Teórico cimento	Teórico total (pós reposição)	Experimental	
	REF	1,00	0,00	0,00	26,90	26,90	0,00	0,00
	5X0	95,00	5,00	0,00	25,56	25,56	1,56	311,00
	5X5	90,48	4,76	4,76	24,34	29,10	1,80	378,00
	5X10	86,36	4,55	9,09	23,23	32,32	1,82	401,00
	5X15	82,61	4,35	13,04	22,22	35,27	0,37	84,00
	10x0	90,00	10,00	0,00	24,21	24,21	2,11	211,00
	10x5	85,71	9,52	4,76	23,06	27,82	3,92	411,50
	10x10	81,82	9,09	9,09	22,01	31,10	3,20	352,00
	10x15	78,26	8,70	13,04	21,05	34,10	5,20	597,50
	15x0	85,00	15,00	0,00	22,87	22,87	3,17	211,00
	15x5	80,95	14,29	4,76	21,78	26,54	4,64	324,67
	15x10	77,27	13,64	9,09	20,79	29,88	5,08	372,33
	15x15	73,91	13,04	13,04	19,88	32,93	7,63	584,67

A Tabela 23 mostra que o teor de CH experimental da amostra referência foi utilizado como base na determinação do CH oriundo do cimento para as demais amostras, calculado pela proporcionalidade do teor de cimento entre os sistemas. Sabe-se que a hidratação do cimento nas proporções pode ter oscilado em face à adição de diferentes componentes no sistema e, conseqüentemente, ter levado a variações no teor de hidróxido de cálcio formado. Contudo, a hipótese de igualdade de grau de hidratação entre as amostras se faz necessária para dar prosseguimento aos cálculos.

A Tabela 23 também evidencia o teor de hidróxido de cálcio referente à hidratação do cimento sendo reduzido à medida que ocorre a redução do consumo de cimento devido a incorporação de SCA e CH. De modo que, numa mesma série, quanto maior o teor de hidróxido de cálcio incorporado menor é o teor de hidróxido de cálcio formado pela hidratação do cimento.

O teor teórico total de hidróxido de cálcio apresentado na Tabela 23 foi determinado somando-se duas parcelas: o teor de hidróxido de cálcio oriundo do cimento e o teor de incorporação de hidróxido de cálcio na etapa de dosagem.

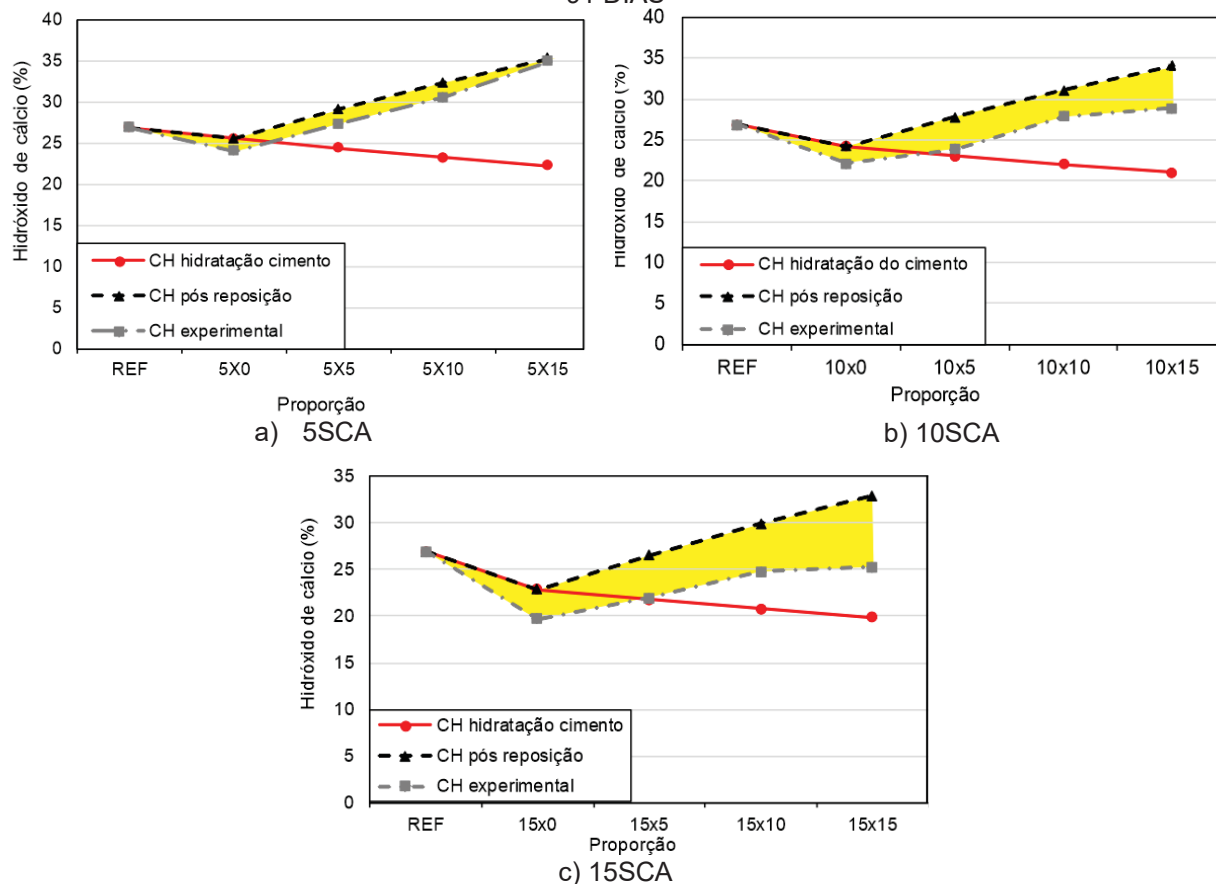
Os cálculos teóricos indicaram que a quantidade de hidróxido de cálcio é reestabelecida/superada com 5% de adição de CH para a substituição do cimento por sílica de casca de arroz nos teores de 5 e 10%, sendo necessária uma adição de 10% de CH para um teor de substituição de 15% de SCA.

Ao comparar os teores teóricos totais de CH e os teores encontrados experimentalmente, observa-se que o primeiro se apresenta invariavelmente superior ao teor de CH experimental, evidenciando o consumo de hidróxido de cálcio. Essa redução é atribuída essencialmente à atividade pozolânica aparente da sílica de casca de arroz. Sabe-se, entretanto, que uma parcela da diferença entre os teores teóricos e experimentais de CH é causada pelo processo de carbonatação, que o ensaio não permite distinguir.

O consumo de CH por unidade de massa de SCA foi determinado pela razão entre o teor de CH atribuído à atividade pozolânica e o teor de SCA presente na amostra. Nota-se que a proporção 10x15 apresentou o maior consumo de hidróxido de cálcio por grama de adição mineral (597,50 mg Ca(OH)_2 / g de SCA).

A FIGURA 47a, b e c foi esquematizada a partir dos dados fornecidos pela Tabela 23, com o intuito de melhor compreender e visualizar o comportamento do teor de hidróxido de cálcio em decorrência das variações na composição da pasta.

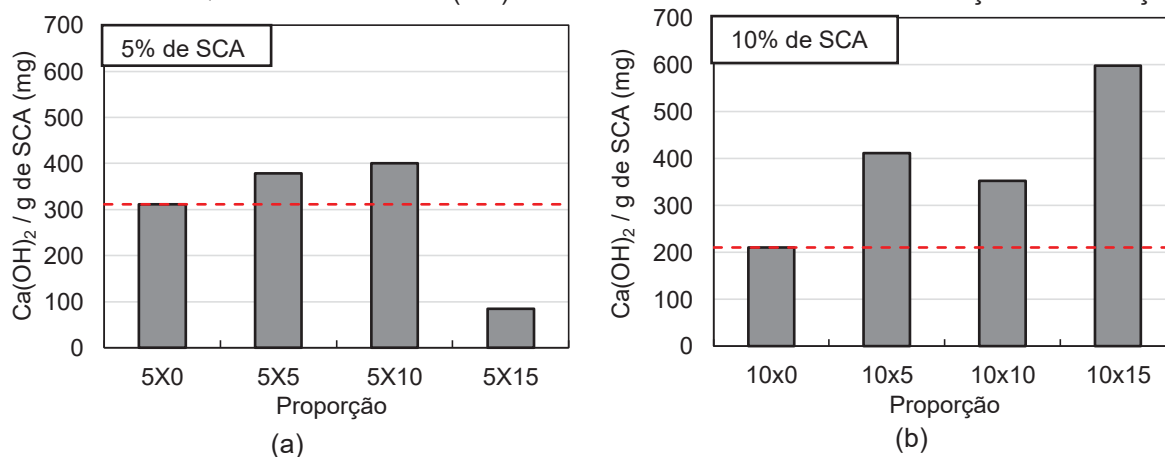
FIGURA 47 – COMPORTAMENTO DO TEOR DE CH PARA AS SÉRIE 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS

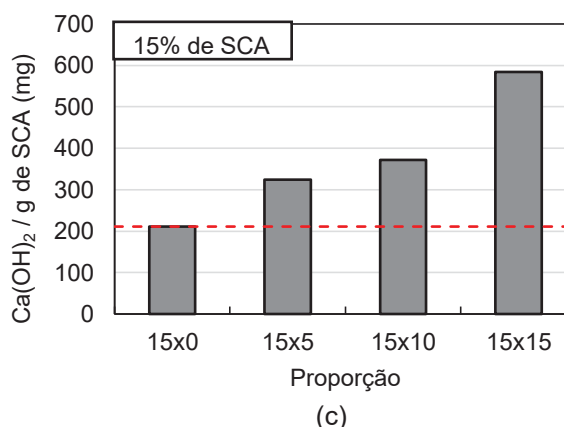


A faixa amarela indica a diferença entre os teores teóricos e experimentais de CH, evidenciando o teor de CH consumido por a atividade pozolânica em cada proporção.

Em se tratando da capacidade da adição de fixar CH, a FIGURA 48a, b e c apresenta a influência do aumento da disponibilidade de CH sobre o consumo por atividade pozolânica de todas as séries.

FIGURA 48 – QUANTIDADE DE Ca(OH)_2 CONSUMIDA AOS 91 DIAS EM FUNÇÃO DO TRAÇO





Verifica-se que, com exceção ao traço 5x15, todas as proporções com adição de CH apresentaram um consumo de CH superior à amostra com mesmo teor de SCA, porém sem adição de CH. Esse comportamento evidencia que a maior disponibilidade de portlandita favorece o consumo de CH por atividade pozolânica.

De fato, para a série 10 SCA, série que contém a proporção com maior consumo de CH por atividade pozolânica, a proporção 10x0 atingiu 15,8% da capacidade reativa da SCA (obtida no ensaio Chapelle modificado), enquanto a proporção com maior teor de CH dessa série (10x15) apresentou 44,7% do potencial reativo da pozolana.

É válido ressaltar, contudo, que os consumos de hidróxido de cálcio foram obtidos baseando-se no teor de SCA incorporado, porém, o real consumo ocorre entre o CH e a parcela vítrea da sílica de casca de arroz, que não pôde ser calculado, visto que a parcela vítrea não foi determinada.

A tendência de aumento da fixação de CH devido à maior disponibilidade de CH do sistema converge com os estudos realizados por Biernacki et al. (2001), Hoppe Filho (2008) e Wang (2014).

Ao comparar, numericamente, os valores de hidróxido de cálcio fixados por grama de SCA aos resultados obtidos por Quarcioni et al. (2015) em sistemas com relação hidróxido de cálcio:pozolana nas proporções 1:1 e 1:2, observa-se que os valores encontrados pelos autores variaram na faixa de 333 até 1426 mg Ca(OH)₂ / g de adição, o que indica que os resultados encontrados por meio do ensaio de titulação aqui apresentados se mostraram coerentes.

4.1.4 Termogravimetria

As curvas de perda de massa com o aumento de temperatura obtidas no ensaio de Termogravimetria, e que se encontram no Apêndice 1, foram utilizadas como base na elaboração da Tabela 24.

Além da determinação dos teores de água quimicamente combinada, hidróxido de cálcio remanescente e carbonato de cálcio, a Tabela 24 também fornece os fatores de correção (FC) necessários para normalizar a massa residual (MR) de cada amostra, dado pela razão de 100 sobre massa residual da amostra (massa remanescente da amostra após o ensaio).

Tabela 24 – Resultados da análise termogravimétrica das pastas estudadas

Proporção	AQC (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		MR (%)	FC
	C–S–H + aluminato	Água	CH	CO ₂	CaCO ₃		
REF	14,40	4,19	17,22	7,20	16,34	74,21	1,35
5X0	14,28	3,73	15,33	6,54	14,85	75,45	1,33
5X5	13,79	4,71	19,36	5,77	13,10	75,73	1,32
5X10	13,70	4,99	20,51	5,46	12,39	75,85	1,32
5X15	13,20	5,72	23,51	5,89	13,37	75,19	1,33
10X0	14,91	3,40	13,97	5,90	13,39	75,79	1,32
10X5	13,80	3,81	15,66	6,63	15,05	75,76	1,32
10X10	13,54	4,32	17,76	6,61	15,00	75,53	1,32
10X15	13,28	4,53	18,62	6,55	14,87	75,64	1,32
15X0	14,36	3,04	12,49	5,42	12,30	77,18	1,30
15X5	14,15	3,21	13,19	7,72	17,52	74,92	1,33
15X10	13,35	3,52	14,47	6,96	15,80	76,17	1,31
15X15	13,40	4,39	18,04	5,97	13,55	76,24	1,31

A determinação dos fatores de correção se faz necessária para corrigir os dados experimentais obtidos e deixá-los na mesma base de não voláteis, de modo a possibilitar a realização de uma análise comparativa entre as proporções estudadas. A correção se dá pela normalização da massa residual, resultante das amostras submetidas ao ensaio de termogravimetria, aplicando-se o fator de correção. A correção para a mesma base de não voláteis já foi utilizada por outros autores, como Hoppe Filho et al. (2017a) e Taylor (1990). Os teores já corrigidos para a mesma base de não voláteis encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25 – Resultados da análise termogravimétrica das pastas após normalização para a mesma base de não voláteis

Proporção	AQC (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		MR (%)
	C–S–H	Água	CH	CO ₂	CaCO ₃	
REF	19,40	5,65	23,21	9,70	22,02	100,00
5X0	18,93	4,94	20,32	8,67	19,68	100,00
5X5	18,21	6,22	25,56	7,62	17,30	100,00
5X10	18,06	6,58	27,04	7,20	16,34	100,00
5X15	17,56	7,61	31,27	7,83	17,78	100,00
10X0	19,67	4,49	18,44	7,78	17,67	100,00
10X5	18,22	5,03	20,67	8,75	19,87	100,00
10X10	17,93	5,72	23,51	8,75	19,87	100,00
10X15	17,56	5,99	24,61	8,66	19,66	100,00
15X0	18,61	3,94	16,19	7,02	15,94	100,00
15X5	18,89	4,28	17,61	10,30	23,39	100,00
15X10	17,53	4,62	18,99	9,14	20,74	100,00
15X15	17,58	5,76	23,67	7,83	17,78	100,00

A partir do resultado experimental do teor de água quimicamente combinada (AQC) obtido na amostra referência, é possível estimar o teor teórico de AQC oriundo da hidratação do cimento das demais pastas. Para isso, se faz necessário conhecer, de antemão, o teor de cimento de cada pasta corrigido para a base de não voláteis.

A correção dos teores de cimento que compõem cada proporção é determinada conforme mostra a Equação 13.

$$\text{Teor cimento corrigido (\%)} = \frac{\text{Teor cimento (\%)}}{100 + \text{teor CH (\%)} \cdot 0,757} \quad \text{Equação 13}$$

Onde o teor de CH é o teor de adição de CH de cada mistura, e a constante 0,757 é a fração não volátil do hidróxido de cálcio, dado pela razão entre a massa molecular do óxido de cálcio (56) e a massa molecular do hidróxido de cálcio (74).

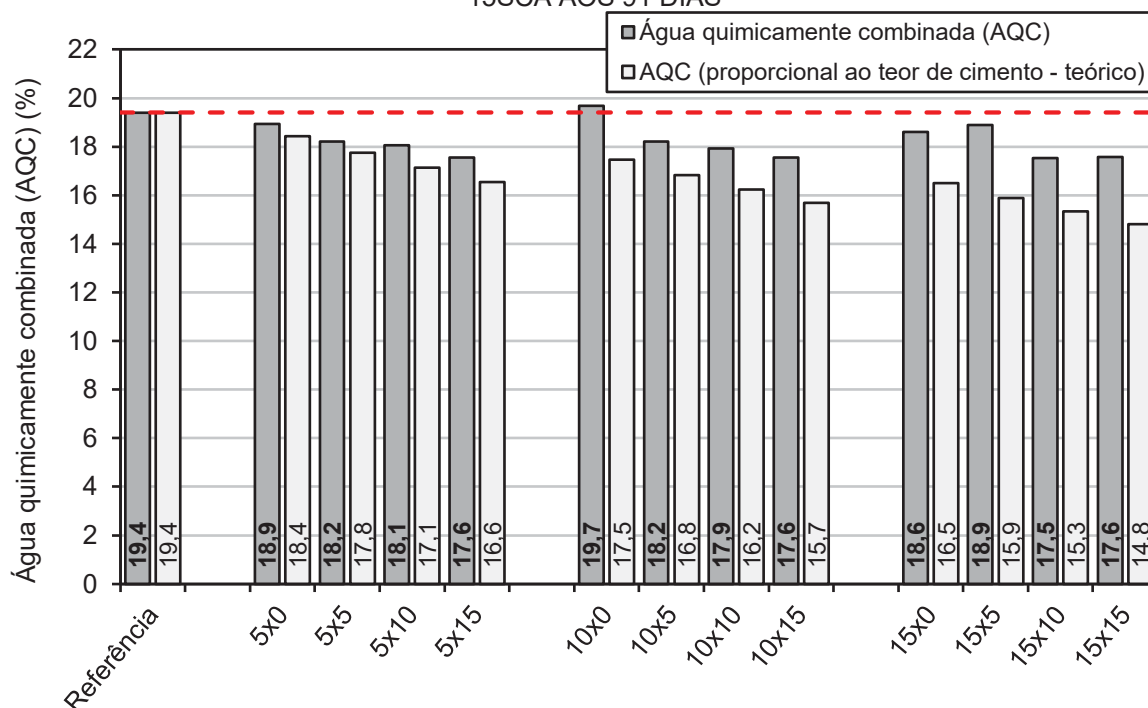
Desse modo, o teor teórico de AQC oriundo do cimento foi obtido a partir da proporcionalidade entre os teores de cimento corrigidos de cada proporção e o resultado de AQC da pasta referência, obtido experimentalmente, conforme mostra a Tabela 26.

Tabela 26 – Teores de água quimicamente combinada, na base de não voláteis, proporcionais aos teores de cimento contido nas pastas (teórico) e aqueles obtidos experimentalmente.

Proporção	Teor de cimento corrigido (%)	Teor de água quimicamente combinada – AQC (%)	
		Teórico (hidratação cimento)	Experimental
REF	100,00	19,40	19,40
5X0	95,00	18,43	18,93
5X5	91,54	17,76	18,21
5X10	88,32	17,14	18,06
5X15	85,32	16,55	17,56
10X0	90,00	17,46	19,67
10X5	86,72	16,83	18,22
10X10	83,67	16,24	17,93
10X15	80,83	15,68	17,56
15X0	85,00	16,49	18,61
15X5	81,90	15,89	18,89
15X10	79,02	15,33	17,53
15X15	76,33	14,81	17,58

Como desdobramento da Tabela 26, a FIGURA 49 fornece o comportamento dos teores de água quimicamente combinada (que está relacionada à formação de cristais de C–S–H, Aft, AFm e Hgt (hidrogranada)) para todas as séries estudadas.

FIGURA 49 – TEOR DE ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA PARA AS SÉRIES 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS



Ao analisar o comportamento do teor de água quimicamente combinada na série 5SCA, nota-se que houve uma redução do teor de AQC na pasta com 5% de substituição do cimento por sílica de casca de arroz, independentemente do teor de hidróxido de cálcio adicionado, em comparação à amostra referência aos 91 dias. A redução no teor de AQC decorre, sobretudo, da redução da quantidade de cimento por unidade de massa de amostra. A atividade pozolânica da SCA, ao consumir portlandita, forma compostos hidratados que restabelecem parcialmente o teor de AQC, porém sem atingir aquele observado na referência.

A redução do teor de AQC é um indicativo de existe uma alteração na composição dos hidratos e, uma vez que a hidratação do cimento e a atividade pozolânica são os agentes responsáveis pela formação dos produtos hidratados do sistema, a redução do teor de AQC indica que a atividade pozolânica da SCA não foi capaz de se equiparar a formação de hidratos oriundos das reações do cimento.

A redução do teor de AQC é intensificada com o aumento do teor de incorporação de hidróxido de cálcio que, ainda que tenha sido dosado em adição à massa do cimento, diminui o consumo global do cimento no sistema, reduzindo, consequentemente, a quantidade de material passível de formar compostos hidratados.

Diferente do observado na pasta com substituição de 5% por SCA (proporção 5x0), a substituição do cimento em 10% (proporção 10x0) resultou em uma equiparação do teor de AQC com a pasta referência. Esse cenário indica que apesar da quantidade de cimento passível de ser hidratado tenha sido reduzida, os efeitos físicos e químicos da adição mineral foram capazes de reestabelecer o teor de AQC desse sistema. Entretanto, a contínua redução do consumo de cimento ocasionada pela incorporação de CH nos demais traços da série foi reduzindo paulatinamente o teor de AQC.

Analisando o teor de AQC da série 15SCA, nota-se que a proporção 15x0 apresentou uma nova redução no teor de água quimicamente combinada em relação à pasta referência. Esse cenário indica que as alterações físicas e químicas causadas pela presença do material pozolânico nesse teor não foram capazes de compensar a redução da quantidade de cimento do sistema. Os demais traços que compõem a série também apresentaram um teor aquém de AQC quando comparados à pasta referência.

Ao analisar numericamente a redução do teor de AQC encontrado para a proporção 15x0 (18,6%) e a amostra referência (19,4%), encontra-se que a substituição de 15% do cimento Portland por SCA resultou numa perda percentual de 4,1. Uma vez que a proporção 5x0 apresentou uma perda relativa de 2,6%, fica perceptível que, ao triplicar o teor de substituição, a redução do teor de AQC não sofreu uma variação proporcional, evidenciando uma relação não-linear.

No que concerne ao estudo do teor de hidróxido de cálcio, a correção dos dados experimentais para a mesma base de não voláteis também se fez necessária, a fim de permitir a comparação entre os traços. Os resultados já corrigidos foram apresentados na Tabela 25.

Também se optou por estimar o teor teórico de hidróxido de cálcio da mistura. Para tanto, é necessário compreender que o teor total de hidróxido de cálcio advém de duas origens: da hidratação do cimento e da incorporação de CH diretamente na mistura.

A parcela referente à hidratação do cimento foi estimada pela extrapolação do teor de CH experimental da proporção referência, utilizando a proporcionalidade do teor de cimento de cada traço (calculado pela Equação 13), já corrigido para mesma base de não voláteis. É válido ressaltar que a adoção dessa prática implica na consideração de equidade do grau de hidratação das misturas, simplificação que se faz necessária para dar prosseguimento ao estudo.

A correção para a mesma base de não voláteis da segunda parcela de hidróxido de cálcio, referente à adição de hidróxido de cálcio à mistura, foi determinada conforme a Equação 14.

$$\text{Teor CH corrigido (\%)} = \frac{\left(CH (\%) \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}} \right) \cdot 100}{\left(100 + CH (\%) \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}} \right)} \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

$CH (\%)$ – teor de hidróxido de cálcio incorporado à mistura

M_{CaO} – Massa molar do óxido de cálcio, que equivale a 56

$M_{Ca(OH)_2}$ – Massa molar do hidróxido de cálcio, que equivale a 74.

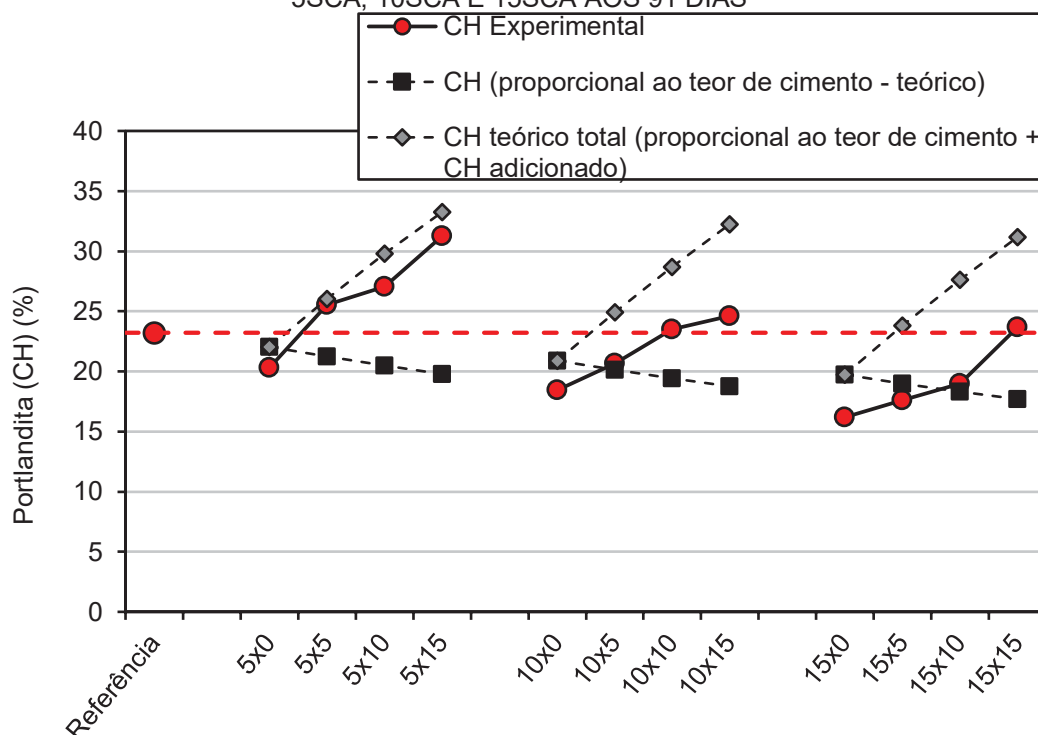
A soma de ambas parcelas resultou, portanto, no teor teórico total de hidróxido de cálcio contido em cada amostra, como mostra a Tabela 27.

Tabela 27 – Teores de hidróxido de cálcio das amostras aos 91 dias corrigidos para a mesma base de não voláteis

Proporção	Teor de cimento corrigido (%)	Teor de hidróxido de cálcio – CH (%)			
		Hid. cimento (teórico)	Adição	Total teórico	Experimental
REF	100,00	23,21	0,00	23,21	23,21
5X0	95,00	22,05	0,00	22,05	20,32
5X5	91,54	21,24	4,82	26,06	25,56
5X10	88,32	20,49	9,30	29,79	27,04
5X15	85,32	19,80	13,47	33,27	31,27
10X0	90,00	20,89	0,00	20,89	18,44
10X5	86,72	20,12	4,82	24,94	20,67
10X10	83,67	19,42	9,30	28,71	23,51
10X15	80,83	18,76	13,47	32,23	24,61
15X0	85,00	19,72	0,00	19,72	16,19
15X5	81,90	19,01	4,82	23,82	17,61
15X10	79,02	18,34	9,30	27,63	18,99
15X15	76,33	17,71	13,47	31,18	23,67

A FIGURA 50 ilustra o comportamento dos teores de hidróxido de cálcio para cada proporção.

FIGURA 50 – TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO TEÓRICO E EXPERIMENTAL PARA AS SÉRIES 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS



Ao observar o comportamento do teor de hidróxido de cálcio nas amostras aos 91 dias, nota-se uma redução do teor teórico de CH oriundo da hidratação do

cimento em todas as pastas quando comparadas à referência. Naturalmente, essas reduções são causadas pela diminuição da quantidade de cimento por unidade de massa. Contudo, em teoria, esse cenário de decaimento do teor de portlandita seria revertido com a incorporação de CH à mistura.

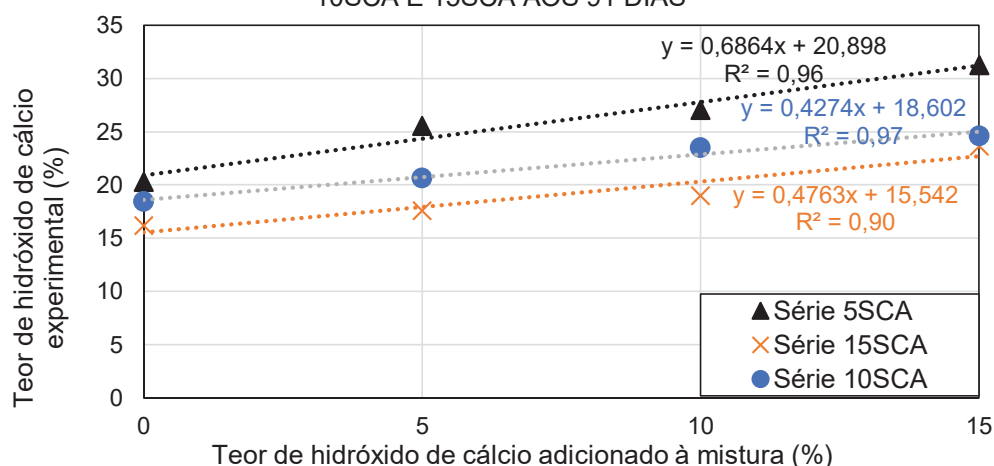
De fato, os teores totais teóricos de CH mostram que a adição de 5% de CH em sistemas com 5 e 10% de substituição de cimento por SCA seria capaz de superar o teor apresentado pela amostra referência, e equipar-se em sistemas com substituição de 15% por SCA.

Contudo, ao observar os resultados experimentais, nota-se que apenas a série 5SCA apresentou valores semelhantes aos estimados teoricamente. A série 10SCA apresentou teores de hidróxido de cálcio experimentais inferiores aos previstos na teoria, conseguindo reestabelecer o teor de portlandita remanescente apenas com a incorporação de 10% de CH. Para a série 15SCA, foi necessário a incorporação de 15% de CH para se equiparar ao teor remanescente de hidróxido de cálcio apresentado pela amostra referência.

Essa diferença entre o teor teórico total e o teor experimental de hidróxido de cálcio indicam que o efeito químico causado pela presença da pozolana foi predominante sobre o efeito físico, uma vez que o efeito físico promove uma melhor dispersão dos grãos anidros de cimento e, conseqüentemente, um aumento no grau de hidratação dos grãos, que acarretaria na potencialização dos teores de hidróxido de cálcio. O efeito químico, por sua vez, consiste na redução do teor de CH em decorrência da atividade pozolânica do material.

Também é importante ressaltar que o crescente aumento no teor incorporação de CH nas misturas resultou em um aumento linear da portlandita disponível no sistema para todas as séries (com correlações superiores a 0,9), como é apresentado pela a FIGURA 51.

FIGURA 51 – TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO EXPERIMENTAL PARA AS SÉRIES 5SCA, 10SCA E 15SCA AOS 91 DIAS



O estudo da atividade pozolânica envolvendo os teores de água quimicamente combinada e de hidróxido de cálcio, obtidos no ensaio de termogravimetria, requer a adoção de algumas simplificações. A começar pela adoção de igualdade no grau de hidratação das amostras.

Sabe-se que a diferença entre o teor teórico de AQC oriundo do cimento e o teor encontrado experimentalmente refere-se à formação de hidratos provenientes da nucleação heterogênea do próprio cimento e das reações pozolânicas. Ademais, em virtude da presença de fonte externa de hidróxido de cálcio na composição da pasta, há que se ter ciência que a cinética de hidratação do cimento Portland é alterada, com tendência de aceleração, o que pode incrementar o teor de água quimicamente combinada como compostos hidratados.

De maneira análoga, a nucleação heterogênea do cimento promove uma variação na quantidade de hidróxido de cálcio presente na pasta, sendo intensificada pela adição de novos materiais.

Outra simplificação adotada é que, com a extrapolação do teor de hidróxido de cálcio da amostra referência para determinar o teor teórico de CH oriundo do cimento nas demais proporções, o teor de carbonatação da amostra referência é passado de forma embutida para as demais proporções, o resulta em uma diferença entre o teor carbonatado real de cada amostra e o teor considerado.

Tendo em vista a dificuldade de isolar tais variáveis, assumiu-se a que a diferença entre os teores teóricos e experimentais da água quimicamente combinada e do hidróxido de cálcio se referem à formação de produtos hidratados e o consumo de CH devido à atividade pozolânica, respectivamente.

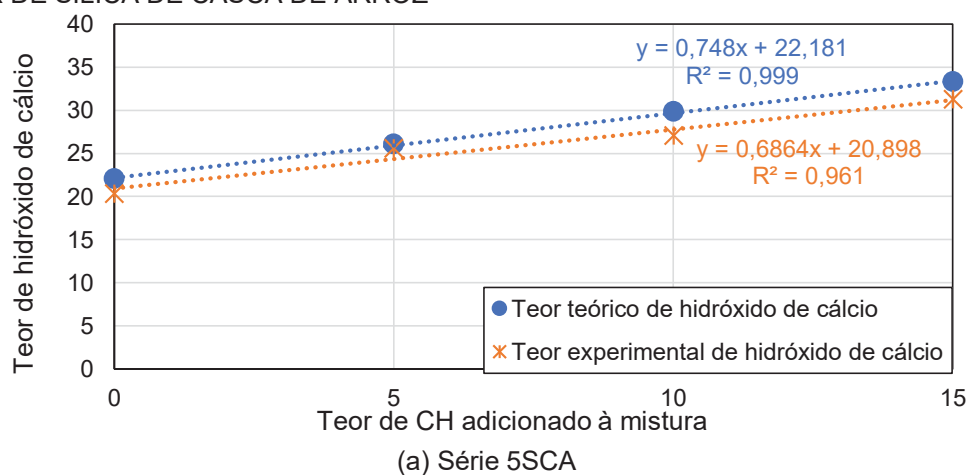
A Tabela 28 apresenta os teores de AQC atribuídos à atividade pozolânica, em que se verifica o maior teor de AQC por atividade pozolânica no traço 15x5.

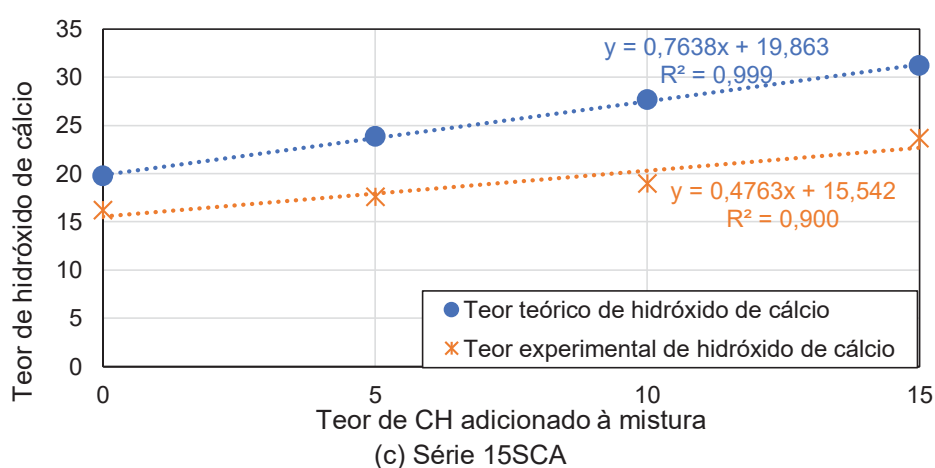
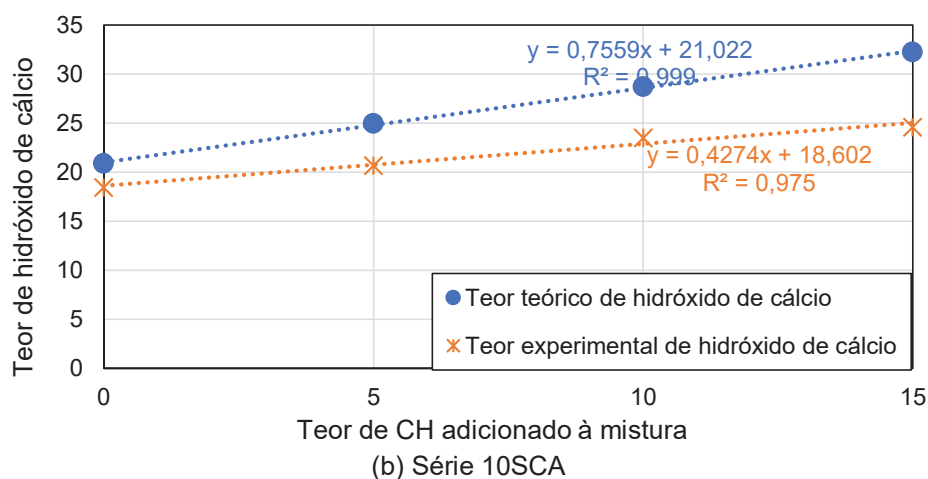
Tabela 28 – Teor de água quimicamente combinada atribuída à atividade pozolânica

Composição	Água quimicamente combinada (%)		
	Teórico	Experimental	Atividade pozolânica
5x0	18,43	18,93	0,50
5x5	17,76	18,21	0,45
5x10	17,14	18,06	0,92
5x15	16,55	17,56	1,01
10x0	17,46	19,67	2,21
10x5	16,83	18,22	1,39
10x10	16,24	17,93	1,69
10x15	15,68	17,56	1,88
15x0	16,49	18,61	2,12
15x5	15,89	18,89	3,00
15x10	15,33	17,53	2,20
15x15	14,81	17,58	2,77

A FIGURA 52 apresenta o comportamento dos teores teóricos e experimentais de hidróxido de cálcio para as séries 5SCA, 10SCA e 15SCA e suas respectivas linhas de tendência.

FIGURA 52 – COMPORTAMENTO DOS TEORES DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO COM A VARIAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA DE CASCA DE ARROZ



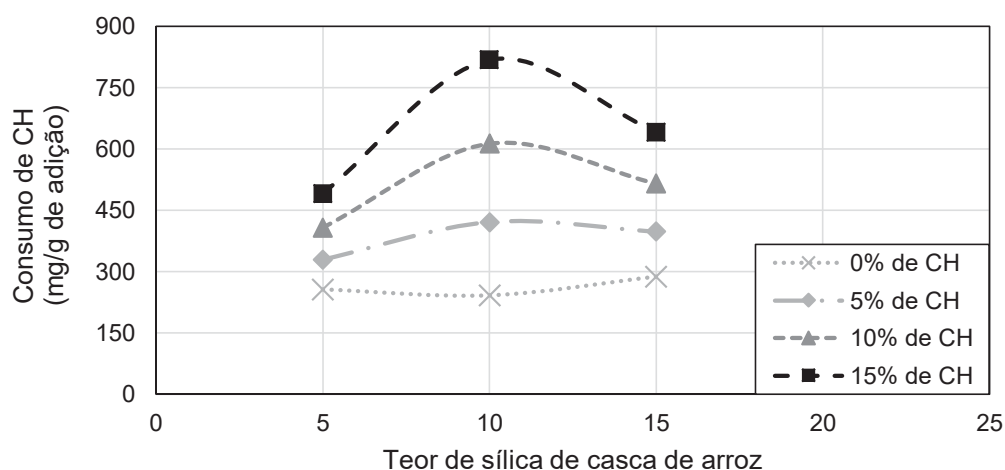


A FIGURA 52 deixa evidente a tendência linear entre as proporções, com R^2 superiores a 0,9, permitindo que as equações das linhas de tendência sejam utilizadas para calcular os teores de hidróxido de cálcio teóricos e experimentais, atenuando os pequenos desvios de comportamento apresentados pelas amostras.

Após esse tratamento dos dados, foi possível determinar um novo teor de atividade pozolânica para cada proporção. Para tanto, foi determinada a diferença entre o teor de hidróxido de cálcio teórico e o experimental. O consumo aparente de CH por grama de adição foi dado pela razão entre o consumo total de CH e o teor de pozolana da amostra, conforme apresentado pela Tabela 29 e a FIGURA 53

Tabela 29 – Consumo de hidróxido de cálcio por atividade pozolânica

Composição	Água quimicamente combinada (%)		Atividade pozolânica (%)	Consumo aparente de CH (mg/g de adição)
	Teórico	Experimental		
5x0	22,18	20,90	1,28	256,60
5x5	25,92	24,33	1,59	330,24
5x10	29,66	27,76	1,90	408,54
5x15	33,40	31,19	2,21	491,50
10x0	21,02	18,60	2,42	242,00
10x5	24,80	20,74	4,06	421,62
10x10	28,58	22,88	5,71	613,67
10x15	32,36	25,01	7,35	818,15
15x0	19,86	15,54	4,32	288,07
15x5	23,68	17,92	5,76	398,43
15x10	27,50	20,31	7,20	516,04
15x15	31,32	22,69	8,63	640,90

FIGURA 53 – CONSUMO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO POR AMOSTRA

Nota-se que o consumo de hidróxido de cálcio devido às reações pozolânicas dentro de uma mesma série (teor constante de SCA) cresceu à medida que cresceu a disponibilidade alcalina do sistema. Ademais, a série 10SCA apresentou os maiores consumos para um mesmo teor de adição de CH ao sistema, com destaque para a proporção 10x15, que apresentou o maior consumo dentre todas as amostras (818,15 mg de CH/g de SCA). Vale ressaltar que essa amostra também apresentou o maior consumo de hidróxido de cálcio no ensaio de titulação ácido-base, indicando uma coerência.

Analisando os resultados obtidos no ensaio de termogravimetria de modo abrangente, é possível perceber que o comportamento apresentado pelos teores de AQC e hidróxido de cálcio das amostras estudadas decorre das alterações dos

sistemas causadas pela incorporação de sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio nas misturas, que, além de provocarem mudanças microestruturais inerentes à sua presença, alteram a cinética das reações de hidratação oriundas do cimento.

Sabe-se que a incorporação de sílica de casca de arroz, além do efeito químico, também contribui para melhor dispersão dos grãos anidros do cimento, potencializando sua hidratação (ANTIOHOS et al., 2013; HE et al., 2017; VIEIRA et al., 2020).

Do mesmo modo, a adição de hidróxido de cálcio também pode ter alterado a cinética de hidratação do cimento devido às ações químicas e físicas do material. No aspecto físico, o filer carbonático e a fração insolúvel do hidróxido de cálcio atuam como pontos de nucleação, aumentando o grau de hidratação do cimento. Sob a perspectiva química, a presença de maior teor de hidróxido de cálcio fornece maior concentração de íons Ca^+ , acelerando as reações de hidratação do cimento (QUARCIONI, 2008).

Há ainda que considerar a variação da relação a/c entre as pastas, visto que nesse estudo foi fixada a relação água/material aglomerante (cimento+SCA). Desse modo, o aumento do teor de incorporação de SCA promove o aumento da relação a/c, propiciando o aumento do grau de hidratação do cimento (PARK et al., 2016).

Portanto, se de um lado temos que incorporação desses materiais acarreta a redução da quantidade de cimento utilizado e, conseqüentemente, a quantidade de material passível de hidratar, do outro, a presença desses materiais provoca novas reações químicas e o aumento do potencial de hidratação do cimento.

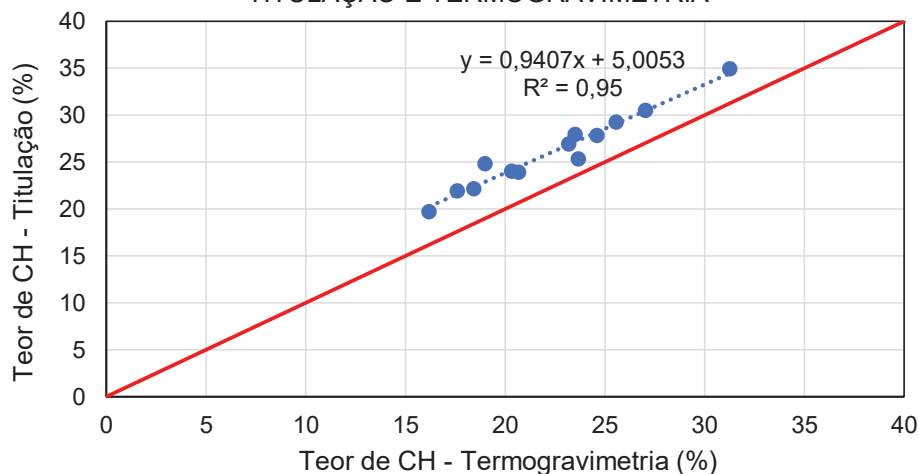
Desse modo, o teor de compostos hidratados presentes no sistema ao final das reações é função da quantidade de cimento, do aumento do grau de hidratação devido à presença de SCA e CH e do aumento da relação a/c dos sistemas. Uma vez que as ações atuam de modo concomitante, as relações de causa e efeito se tornam complexas. A resposta final dada por cada sistema evidencia o conjunto de efeitos que prevaleceram sobre os demais.

4.1.5 Correlação entre os ensaios de teor de hidróxido de cálcio remanescente

Um ponto a ser destacado é que o teor de hidróxido de cálcio remanescente das misturas foi discutido a partir do ensaio de titulação ácido-base e do ensaio termogravimetria. A correlação entre os resultados forneceu um R^2 de 0,95, como mostra a FIGURA 54. Essa correlação indica que, ainda que a termogravimetria seja

uma técnica mais refinada, o ensaio de titulação foi capaz de fornecer, alternativamente, resultados com uma confiabilidade satisfatória.

FIGURA 54 – CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE HIDRÓXIDO OBTIDOS PELO ENSAIO DE TITULAÇÃO E TERMOGRAVIMETRIA

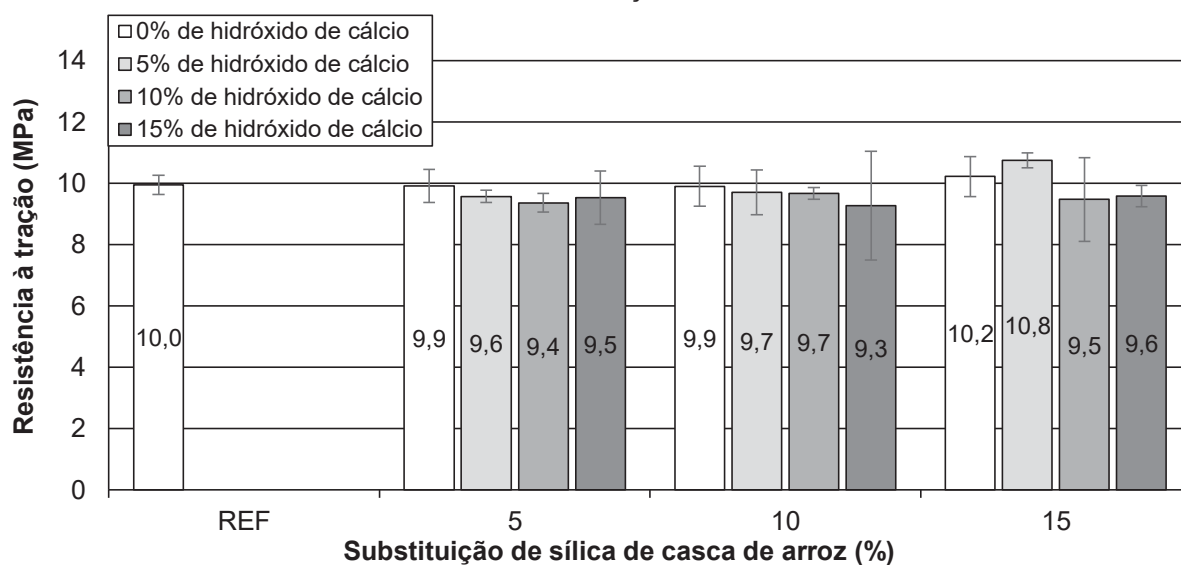


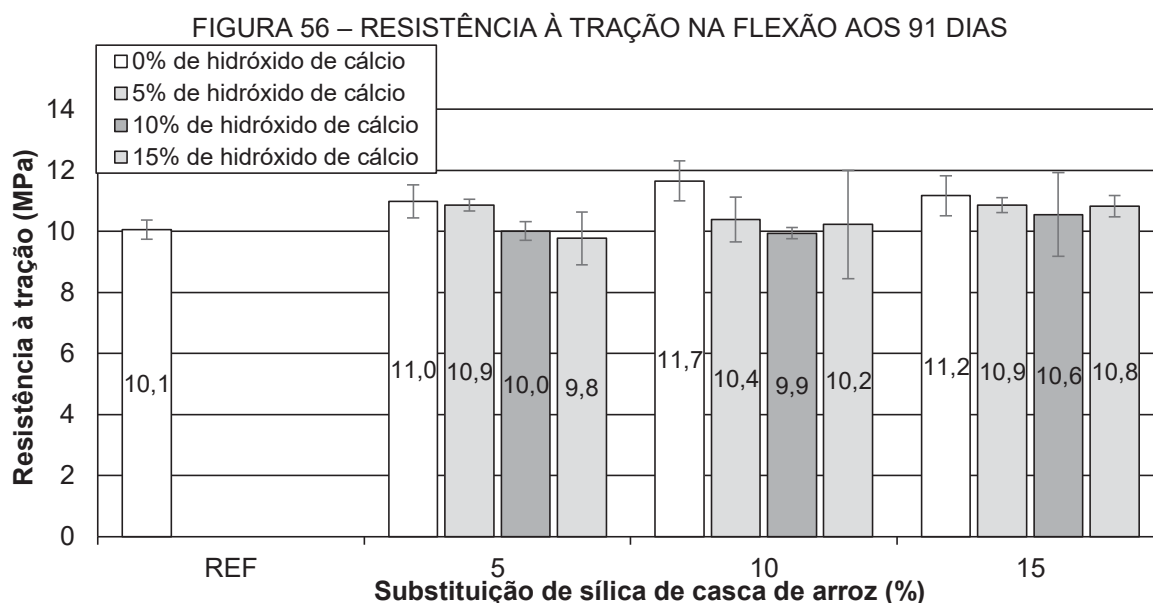
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.2.1 Resistência à tração na flexão

A FIGURA 55 e FIGURA 56 apresentam os resultados médios de resistência à tração na flexão das amostras aos 28 e 91 dias, respectivamente.

FIGURA 55 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO AOS 28 DIAS





É possível observar que não houve grandes incrementos de resistência à tração entre o período de 28 e 91 dias. Além disso, para uma mesma idade, a uniformidade de resultados apresentados mesmo com diferentes teores de sílica de casca de arroz e adição de hidróxido de cálcio indicam que a incorporação desses materiais não interferiu na resistência à tração. De fato, ao aplicar o teste de Tukey, que analisa, aos pares, se os valores são estatisticamente iguais ou diferentes, todas as proporções foram consideradas iguais ao concreto de referência dentro de um intervalo de confiança de 95%, tanto para os resultados obtidos aos 28 dias quanto aos 91 dias.

O comportamento constante da resistência à tração mesmo com diferentes teores de substituição de sílica de casca de arroz corrobora com os resultados obtidos por Saraswathy e Song (2007), que trabalharam com a sílica de casca de arroz como substituição da massa do cimento nos teores de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%.

Em contrapartida, o comportamento da resistência à tração apresentado difere dos resultados obtidos por Adesina e Olutoge (2019), que relataram uma redução da resistência à tração em relação ao concreto de referência, com maiores reduções de resistência à medida que o teor de substituição por cinza de casca de arroz é aumentado.

Uma razão que pode ter levado a variação entre os resultados aqui relatados e os resultados obtidos por Adesina e Olutoge (2019) é o tratamento da sílica de casca de arroz, visto que nessa pesquisa o processo de queima foi controlado, enquanto no estudo de Adesina e Olutoge (2019) a queima não foi controlada e o período de

moagem foi muito curto, o que reduz a reatividade do material. Os 5 minutos de moagem realizados por Adesina e Olutoge (2019) é um tempo de moagem atípico se comparado aos 60 minutos indicados por Zain et al. (2011) (utilizando material que teve sua queima controlada) ou as 5 horas utilizadas por Rêgo et al. (2015) para materiais com temperatura de queima não controlada.

Dessa forma, a presença de partículas com maiores dimensões devido a moagem insuficiente pode atrapalhar o arranjo físico, diminuindo o efeito fíler e prejudicando o empacotamento de partículas do sistema.

4.2.2 Resistência à compressão

As médias dos resultados obtidos no ensaio à compressão aos 28 dias, para cada traço, estão apresentados na FIGURA 57. A FIGURA 58 apresenta os resultados de resistência em termos de porcentagens em relação ao traço de referência aos 28 dias.

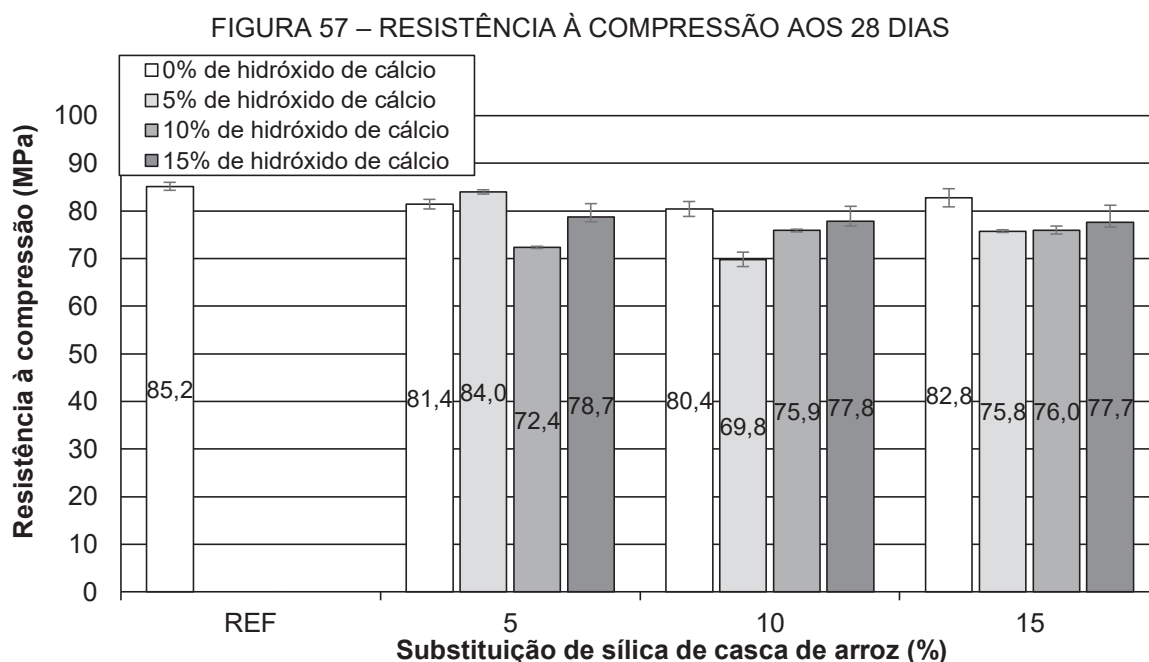
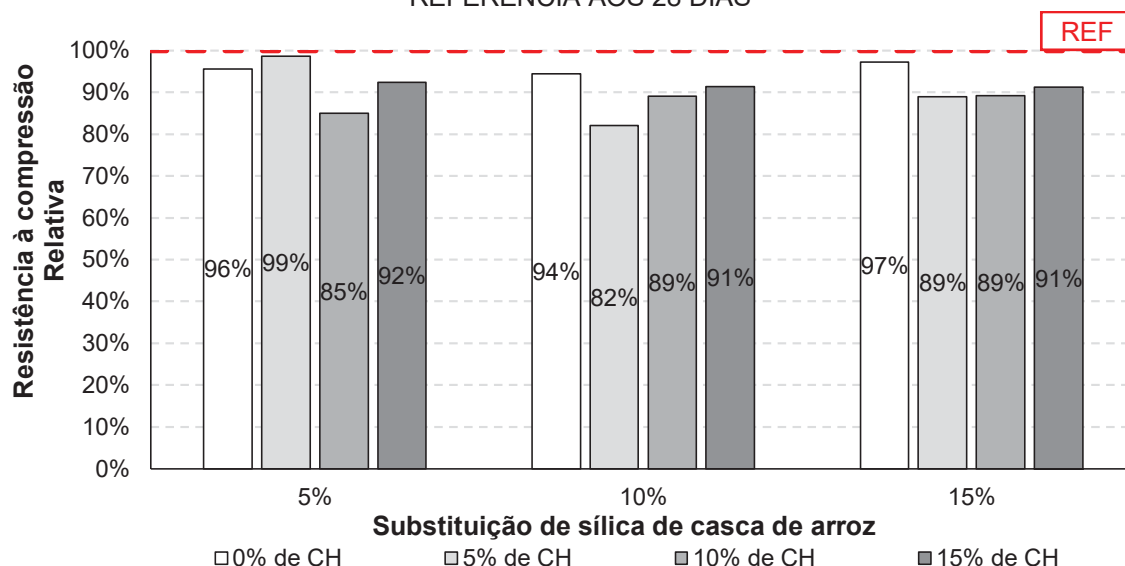


FIGURA 58 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM PORCENTAGEM RELATIVA AO TRAÇO REFERÊNCIA AOS 28 DIAS



É possível notar que a série composta pelos traços com 5% de SCA e diferentes teores de adição de hidróxido de cálcio (série 5SCA) apresentou valores de resistência à compressão um pouco inferiores ao concreto de referência. De fato, ao serem comparadas à resistência do concreto de referência, as reduções variam entre 1 e 15%. Ao submeter os resultados ao teste de Tukey, somente as proporções 5x0 e 5x5 apresentaram resistências estatisticamente iguais à resistência do concreto de referência, enquanto as proporções 5x10 e 5x15 sofreram reduções de resistência estatisticamente significantes.

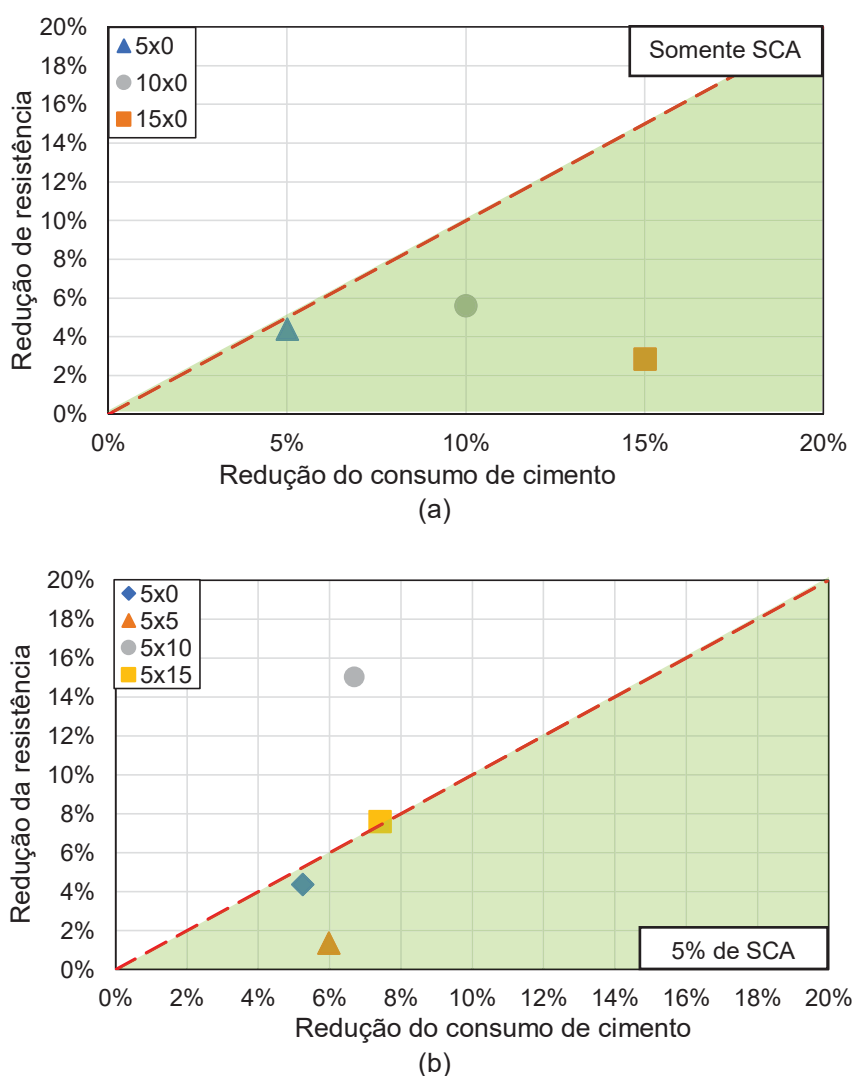
Para a série com 10% de SCA (10SCA), todos os concretos com adição de hidróxido de cálcio apresentaram resultados de resistência à compressão inferiores ao concreto referência, situando-se na faixa entre 9 e 18%. Essa redução de resistência foi confirmada pelo teste de Tukey para todas as misturas com hidróxido de cálcio, enquanto a resistência da proporção com somente sílica de casca de arroz (10x0) foi considerada igual à resistência do traço referência.

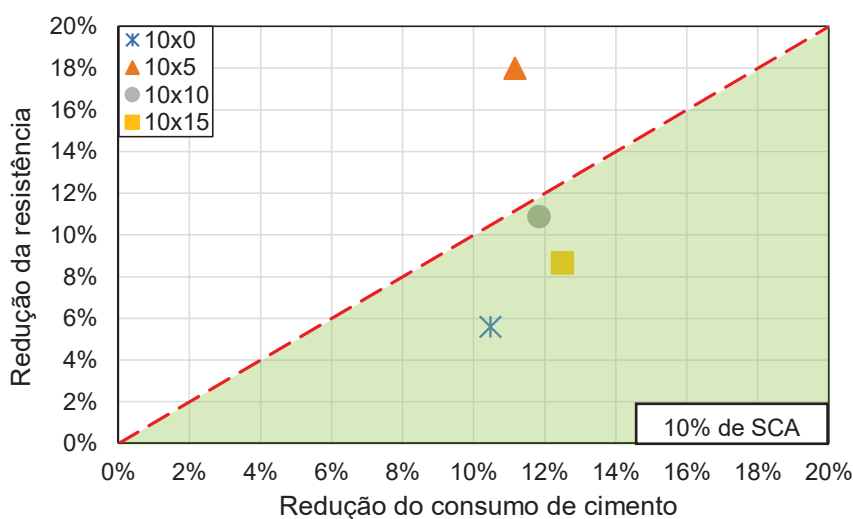
Um comportamento similar à série 10SCA foi encontrado para a série de 15% de SCA (15SCA), onde apenas o traço sem hidróxido de cálcio (15x0) apresentou resistência estatisticamente igual ao traço referência, enquanto os demais traços, que contém adição de hidróxido de cálcio, tiveram sua resistência afetada negativamente. Cabe ressaltar que a variação de resistência à compressão entre os diferentes teores de adição de hidróxido de cálcio se apresentou uniforme, com reduções entre 9 e 11%.

Esses resultados foram submetidos ao teste de Tukey que sustentou essas afirmações.

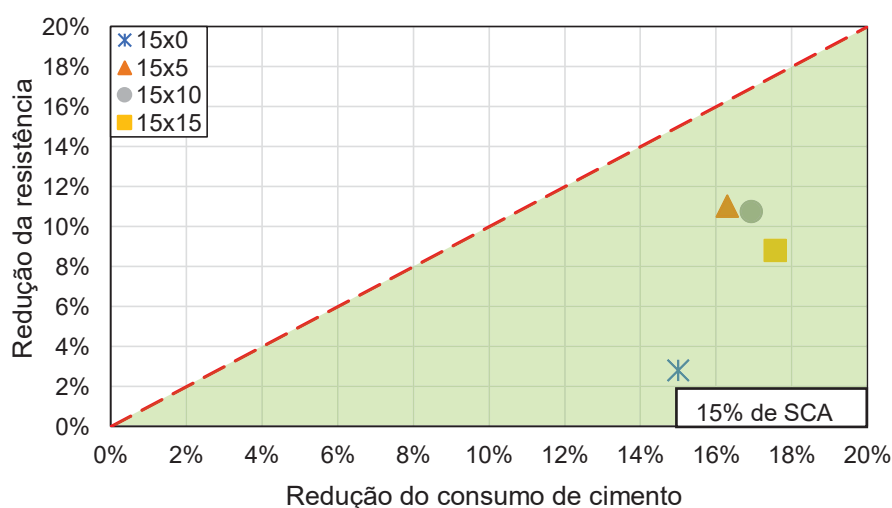
Abordando o comportamento da resistência à compressão sob a perspectiva do consumo de cimento, que variou em virtude da incorporação de sílica de casca de arroz e de hidróxido de cálcio (apresentado anteriormente na Tabela 17), tentou-se correlacionar a perda de resistência à compressão e a redução do consumo de cimento das misturas, ambas as grandezas relativas aos valores do concreto de referência, conforme mostra a FIGURA 59.

FIGURA 59 – REDUÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO X REDUÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO DAS SÉRIES AOS 28 DIAS





(c)



(d)

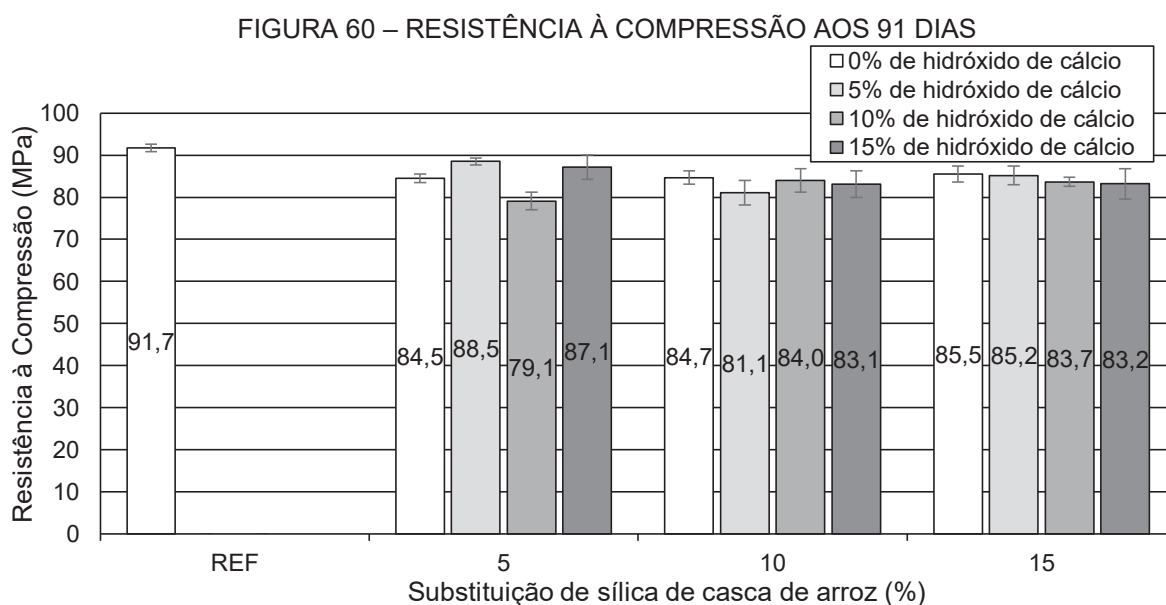
Ao observar a FIGURA 59a que compara traços com SCA sem CH, nota-se que as reduções de resistência à compressão apresentadas não acompanharam, proporcionalmente, a redução da quantidade de cimento das misturas. Isto é, a retirada de 5% da massa do cimento não levou a uma redução de 5% na resistência, o mesmo ocorreu para os teores de 10% e 15% de SCA, deixando dessa forma, todos os teores dentro de um limite vantajoso de substituição em que a redução da resistência é inferior à porcentagem de redução do consumo de cimento. Além disso, nota-se que a redução de resistência com o aumento do teor de substituição por SCA não ocorreu de maneira linear, sendo que a maior redução de resistência ocorreu na proporção 10x0, enquanto a proporção 15x0, que é a mistura com maior teor de substituição e, portanto, menor consumo de cimento, apresentou a resistência mais próxima à resistência do concreto referência.

A FIGURA 59b apresenta a série 5SCA em que se observa que os traços 5x0 e 5x5 tiveram o consumo de cimento reduzidos em 5% e 6%, respectivamente, enquanto a redução de resistência desses traços foi de apenas 4% e 1,4%, respectivamente. Os traços 5x10 e 5x15, por sua vez, tiveram seu consumo de cimento reduzido em 6,7% e 7,4%, porém apresentaram uma porcentagem de redução na resistência de 15% e 7,6%, respectivamente, o que evidencia que houve uma perda de resistência maior que a redução de consumo de cimento, percentualmente.

Observando a série 10SCA, os traços 10x0, 10x10 e 10x15 apresentaram uma economia de cimento percentual superior ao percentual de perda de resistência, ficando na faixa desejável (verde) da FIGURA 59c. Numericamente, os traços 10x0, 10x10 e 10x15 apresentaram redução de 10,5%, 11,8% e 12,5% no consumo de cimento, que acarretou em reduções da resistência à compressão de 5,6%, 10,9% e 8,7%, respectivamente. Para a proporção 10x5 a perda de resistência foi superior à redução do consumo de cimento, sendo que a resistência caiu em 18% para uma redução do consumo de cimento de 11,2%.

A FIGURA 59d apresenta o bom desempenho obtido pela série 15SCA, visto que, ainda que seja a série com os menores consumos de cimento, as reduções de resistência foram inferiores aos percentuais de redução do consumo de cimento, deixando todos os traços dentro da faixa desejável.

A FIGURA 60 apresenta a média dos resultados de resistência à compressão das proporções aos 91 dias.



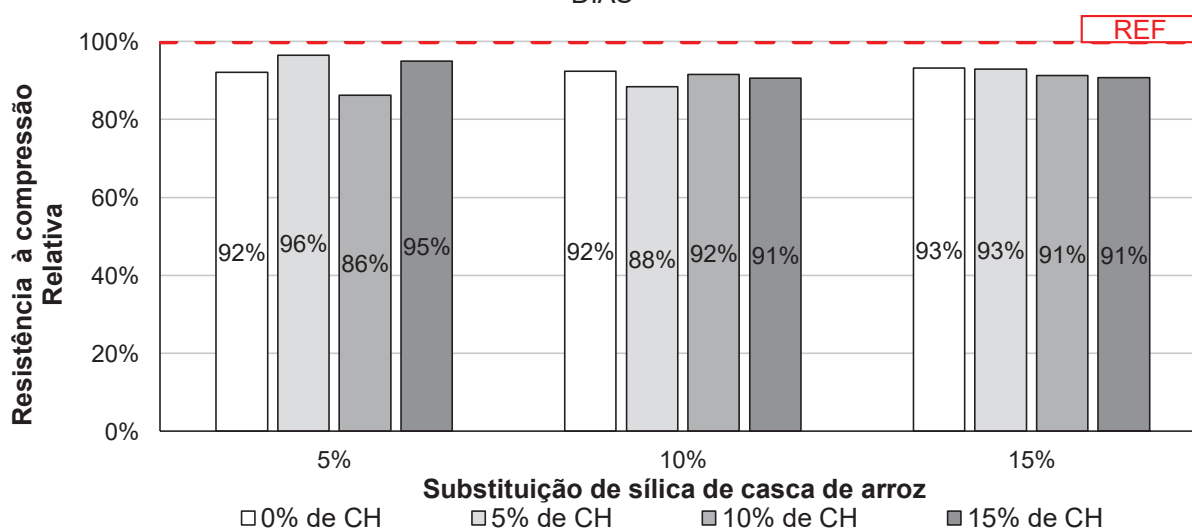
Nota-se que o comportamento observado na série 5SCA aos 91 dias foi semelhante ao observado aos 28 dias, com a menor resistência da série dada pela proporção 5x10. Ao submeter os resultados ao teste de Tukey, as resistências das proporções 5x0 e 5x5 se mantiveram estatisticamente iguais ao concreto de referência. A proporção 5x15 teve um maior ganho de resistência nesse intervalo de tempo, conseguindo equiparar-se, estatisticamente, à amostra de referência. Desse modo, somente a proporção 5x10 se manteve com resistência estatisticamente inferior ao concreto de referência.

Para a série 10SCA, as resistências das proporções 10x0, 10x10 e 10x15 se mostraram iguais à referência, enquanto a proporção 10x5 apresentou uma resistência inferior à referência, confirmada pelo teste de Tukey. Nota-se, portanto, que as proporções 10x10 e 10x15 tiveram maior ganho de resistência relativo ao traço referência nesse intervalo de tempo, visto que aos 28 dias essas proporções apresentaram resistências inferiores à referência.

Para a série 15SCA, as resistências apresentadas por todas as proporções foram consideradas estatisticamente iguais à referência quando submetidas ao teste de Tukey. Novamente é possível observar um desenvolvimento de resistência tardio significativo nesse traço, visto que, aos 28 dias, todos as proporções com adição de hidróxido de cálcio dessa série apresentaram resistência inferior à obtida pela amostra de referência.

A FIGURA 61 apresenta a resistência à compressão relativa ao traço referência das demais proporções aos 91 dias.

FIGURA 61 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO RELATIVA AO CONCRETO REFERÊNCIA AOS 91 DIAS



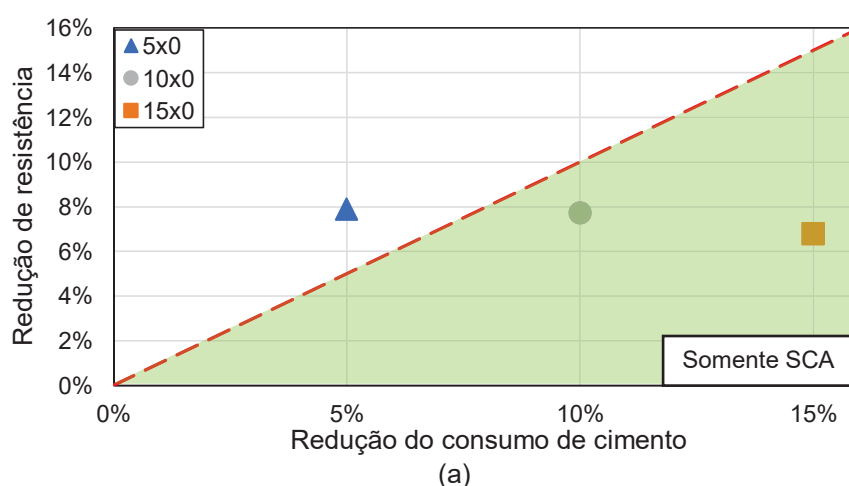
Fica evidente que a maior redução de resistência ocorre no traço 5x10, apresentando uma perda de 14% da resistência à compressão, seguido do traço 10x5, com uma redução de 12%, enquanto os demais traços apresentam mais de 90% da resistência obtida pelo concreto referência aos 91 dias. Dessa forma, apenas os traços 5x10 e 10x5 apresentaram resistência à compressão inferior ao concreto referência aos 91 dias.

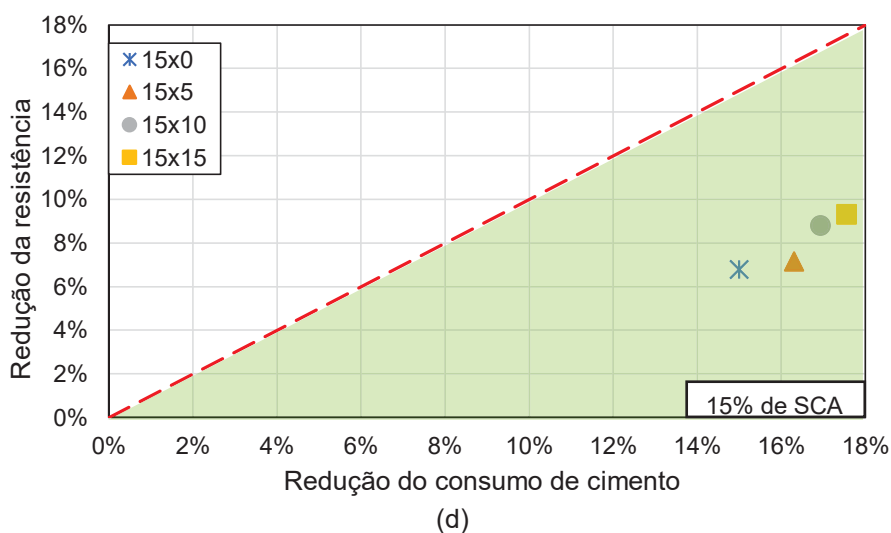
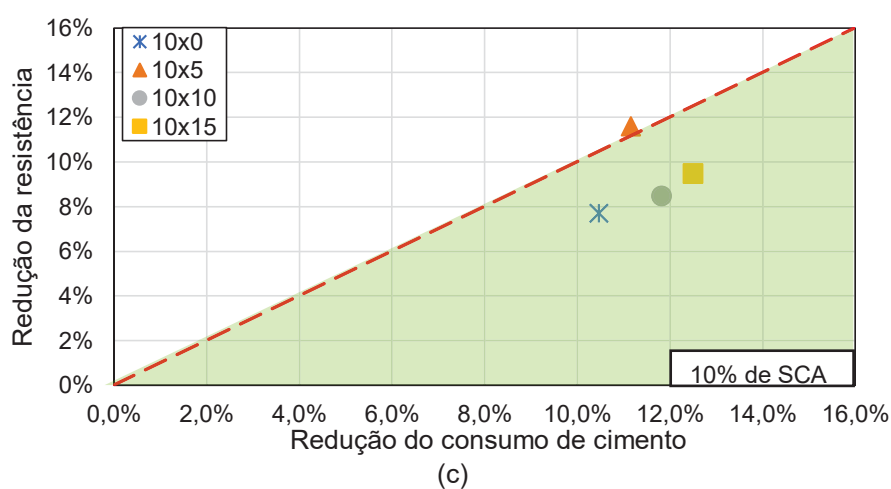
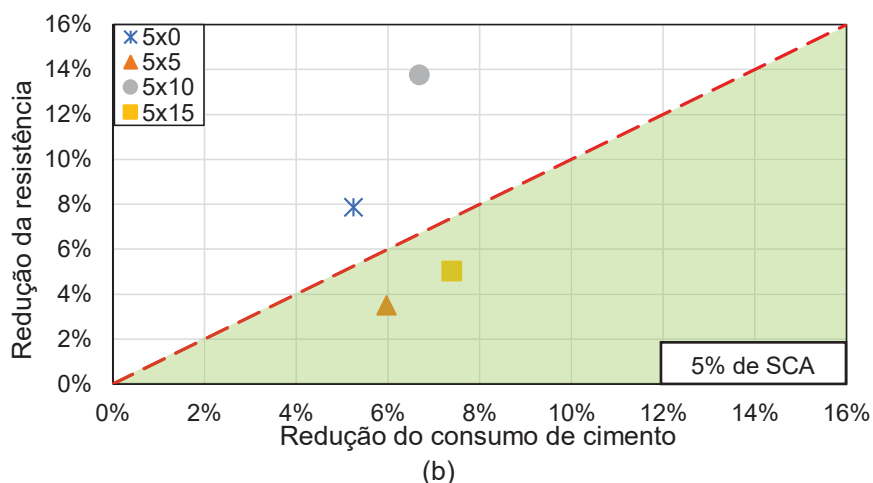
É válido observar que ainda que tenha ocorrido um aumento na porosidade das proporções (apontado pelo ensaio de índice de vazios), essas variações não acarretaram, de modo geral, na perda das capacidades mecânicas avaliadas em idades mais avançadas (91 dias), seja quanto à resistência à tração na flexão ou à compressão.

Ao comparar o comportamento da resistência das 3 séries aos 28 e 91 dias é possível notar que as misturas com sílica de casca de arroz e cal apresentaram melhorias com o ganho de idade. De fato, dos 8 traços que apresentaram redução de resistência aos 28 dias, apenas 2 se mantiveram com a resistência menor que a apresentada pelo concreto referência aos 91 dias.

Analisando as resistências à compressão aos 91 dias sob a perspectiva de consumo de cimento, a FIGURA 62 mostra a relação entre a redução de resistência à compressão e a redução do consumo de cimento.

FIGURA 62 – REDUÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO X REDUÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO DAS SÉRIES AOS 91 DIAS





Observa-se na FIGURA 62a que, com o avanço da idade, a proporção 5x0 não foi capaz de acompanhar o ganho de resistência do concreto referência de modo que a perda percentual de resistência passou de 4, aos 28 dias, para 8 aos 91 dias. Dessa forma, o percentual de perda de resistência foi superior à economia de cimento da proporção (5%). As proporções 10x0 e 15x0 se mantiveram dentro da área verde

da figura, onde a redução do consumo de cimento acarreta em uma redução de resistência percentualmente igual ou inferior.

A FIGURA 62b mostra que na série 5SCA, aos 91 dias, as proporções 5x0 e 5x10 tiveram os maiores percentuais de redução de resistência (7,9% e 13,8%, respectivamente), superiores à redução do consumo de cimento para cada traço (5% e 6,7%, respectivamente). A redução da resistência dos traços 5x5 e 5x15 foi inferior à economia de cimento, ficando dentro da área verde do gráfico.

A FIGURA 62c mostra que na série 10SCA apenas o traço 10x5 teve a resistência prejudicada de maneira que o percentual de redução (11,6%) fosse superior ao percentual de economia do cimento (11%), ficando próximo à linha limítrofe.

Para a série 15SCA a FIGURA 62d mostra que todas as proporções tiveram um percentual de economia de cimento superior à perda de resistência à compressão, assim como ocorrido aos 28 dias.

Diante dos dados analisados, a série 15SCA se sobressaiu dentre as séries estudadas, com destaque para a proporção 15x15, visto que é o traço que possui o menor consumo de cimento e, ainda assim, apresentou estatisticamente a mesma resistência do concreto de referência.

A literatura apresenta uma tendência de crescimento de resistência à compressão em concretos com a utilização de sílica de casca de arroz, como mostra o levantamento realizado por Miller et al. (2019). De fato, dos 19 estudos que realizaram o ensaio de resistência à compressão de misturas com SCA levantados por Miller et al. (2019), 16 apresentaram resistência superior ao traço referência, comportamento que não foi encontrado nesse estudo. Porém, ainda que em menor quantidade, alguns autores relatam a invariabilidade das resistências e até mesmo a redução destas ao utilizar a sílica de casca de arroz.

Em se tratando da incorporação de SCA (sem a adição de cal) os resultados encontrados nessa pesquisa corroboram com Chao-Lung et al. (2011), no qual o uso de SCA como substituição até 20% da massa do cimento não impactou na resistência à compressão.

Para Saraswathy e Song (2007) apenas o teor de 5% de substituição por SCA não apresenta variação de resistência à compressão, enquanto para teores entre 5% e 30% ocorre ganho de resistência.

Os resultados de resistência obtidos para os concretos com a adição de hidróxido de cálcio aos 28 dias corroboram com a pesquisa de Adesina e Olutoge (2019), que também encontraram uma tendência de redução da resistência à compressão de misturas com SCA e hidróxido de cálcio.

Além disso, Adesina e Olutoge (2019) relatam que a diferença reduz com o avanço do tempo, o que converge com os resultados obtidos nessa pesquisa, visto que aos 28 dias a maior parte das misturas apresentou uma resistência inferior à resistência do concreto referência e, aos 91 dias, passou a ser igual.

Antiohos et al. (2013) também observaram ganhos tardios de resistência com o uso de SCA mesmo para materiais sem queima e moagem adequados. Esse aumento de resistência tardio foi atribuído à mudança na cinética da hidratação do cimento devido ao efeito de diluição causado pela presença de sílica de casca de arroz.

O efeito de diluição também pode ter contribuído para os resultados do presente estudo, uma vez que todas as proporções avaliadas tiveram a relação água/aglomerante fixa, portanto, o aumento do teor de substituição de adição mineral reduziu a quantidade de cimento, gerando um aumento na relação água/cimento dos sistemas. Park et al. (2016) estudaram o efeito de diluição para esse tipo de sistemas e relataram que o aumento da relação água/cimento acarreta em aumento no grau de hidratação, porém menor quantidade de cimento para ser hidratado.

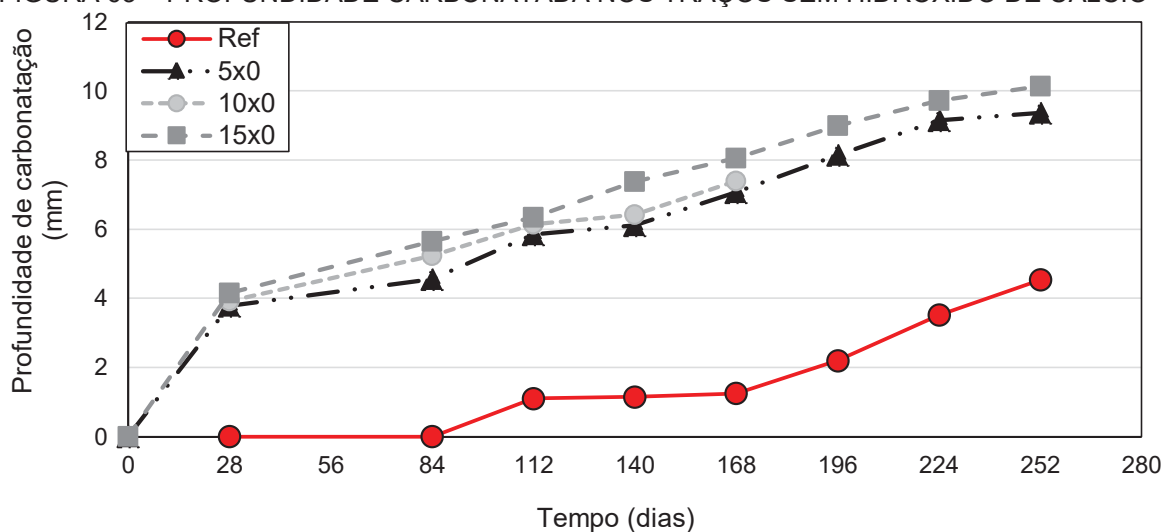
O comportamento da sílica de casca de arroz também pode ter contribuído com o ganho tardio de resistência. Inicialmente o grau de hidratação do cimento é reduzido devido a absorção de água da mistura pelos poros da sílica de casca de arroz. Porém, à medida que as reações se desenvolvem, a umidade relativa do sistema reduz, provocando a saída da água do interior dos poros da sílica de casca de arroz. A água liberada torna-se disponível para os grãos anidros de cimento que começam seu processo de hidratação com idades mais avançadas (PARK et al., 2016).

Além disso, o estudo realizado por Shatat (2016) indica que o crescimento do teor de sílica de casca de arroz incorporado provoca a formação de uma camada de partículas de sílica de casca de arroz em torno do grão de cimento anidro, o que pode ter contribuído com o retardamento da hidratação do cimento. Nesse caso, a presença de hidróxido de cálcio pode ter potencializado esse fenômeno.

4.3 CARBONATAÇÃO

O avanço da frente de carbonatação foi acompanhado ao longo de 252 dias de exposição ao CO₂ em câmara de carbonatação acelerada. A FIGURA 63 apresenta a média das leituras da profundidade carbonatada do concreto referência e dos traços com substituição de 5%, 10% e 15% de sílica de casca de arroz, sem adição de hidróxido de cálcio (5x0, 10x0 e 15x0, respectivamente).

FIGURA 63 – PROFUNDIDADE CARBONATADA NOS TRAÇOS SEM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO



É possível observar que não houve variação expressiva entre os teores de 5%, 10 e 15% de substituição de SCA. De fato, as amostras apresentaram valores tão próximos que, ao serem trabalhadas estatisticamente, são consideradas iguais ao longo de todo o período analisado (segundo o teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%), mesmo a proporção 15x0 apresentando 3 vezes mais sílica de casca de arroz que a proporção 5x0.

Também se observa na FIGURA 63 que, nos primeiros 140 dias, os concretos com SCA carbonataram de maneira mais expressiva que o concreto de referência, que passou a apresentar um crescimento mais expressivo da frente de carbonatação a partir dos 140 dias.

Contudo, a substituição do cimento por SCA aumentou a suscetibilidade do concreto à carbonatação ao longo de todo o período analisado de modo que, nos primeiros 84 dias de exposição, as profundidades carbonatadas dos concretos com SCA foram em torno de 5 vezes maiores que a profundidade do concreto de referência. Essa diferença foi sendo reduzida ao longo do tempo, chegando a ser

aproximadamente 2 vezes maior que a profundidade de carbonatação do concreto de referência aos 252 dias.

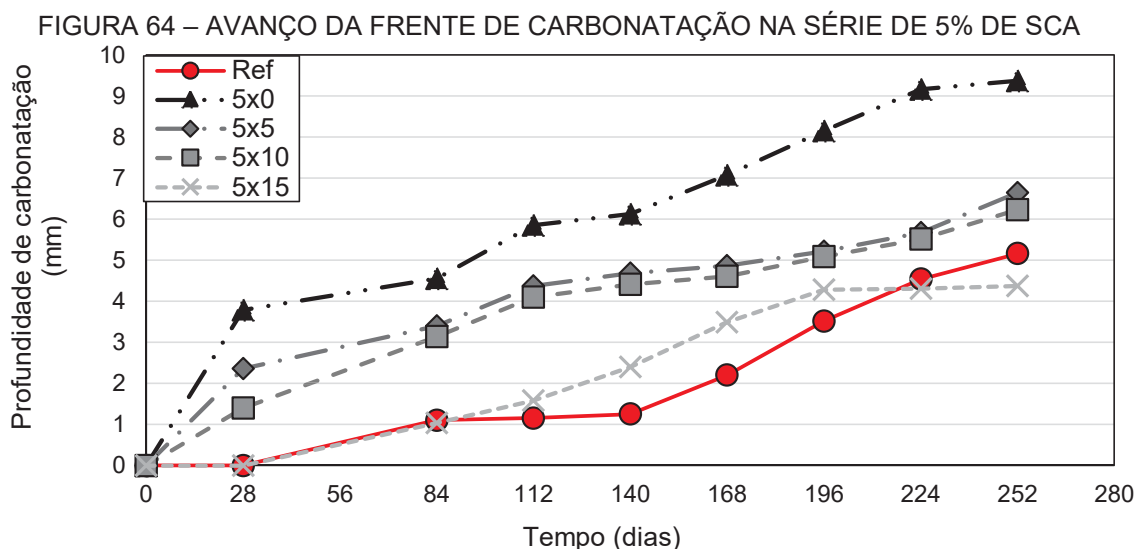
É válido ressaltar que essa diferença entre as frentes de carbonatação dos concretos com sílica de casca de arroz e da amostra de referência pode ter sido majorado no ensaio acelerado de carbonatação, visto que, com o decorrer do tempo, parte dos poros capilares são substituídos por mesoporos devido às reações pozolânicas. Essa mudança microestrutural, além de reduzir o diâmetro dos poros e sua conectividade, aumenta a tortuosidade dos caminhos de fluxo, o que dificulta a difusão do anidrido de carbono no interior do concreto.

Uma vez que a câmara de carbonatação promove um ataque acelerado, os compósitos com adições pozolânicas tem um tempo inferior para desenvolver suas reações e alterações microestruturais, como ocorreria naturalmente, o que pode levar a profundidades de carbonatação majoradas. Entretanto, esse efeito é mais sentido em concretos com elevados teores de substituição, conforme relatado por Hoppe Filho (2008).

O aumento da susceptibilidade à carbonatação de concretos com sílica de casca de arroz verificado nesse estudo também já foi encontrado por diversos autores como Rukzon et al. (2010), Chatveera e Lertwattanak (2011) e Antiohos et al. (2013). Esse aumento é explicado pela redução de reserva alcalina do sistema, visto que o hidróxido de cálcio referente à parcela do cimento retirado deixa de existir na mistura, além disso, a redução do teor de cimento aumenta a porosidade, permitindo que mais CO_2 se infiltre no interior do concreto, conforme abordado por Rukzon et al., 2010.

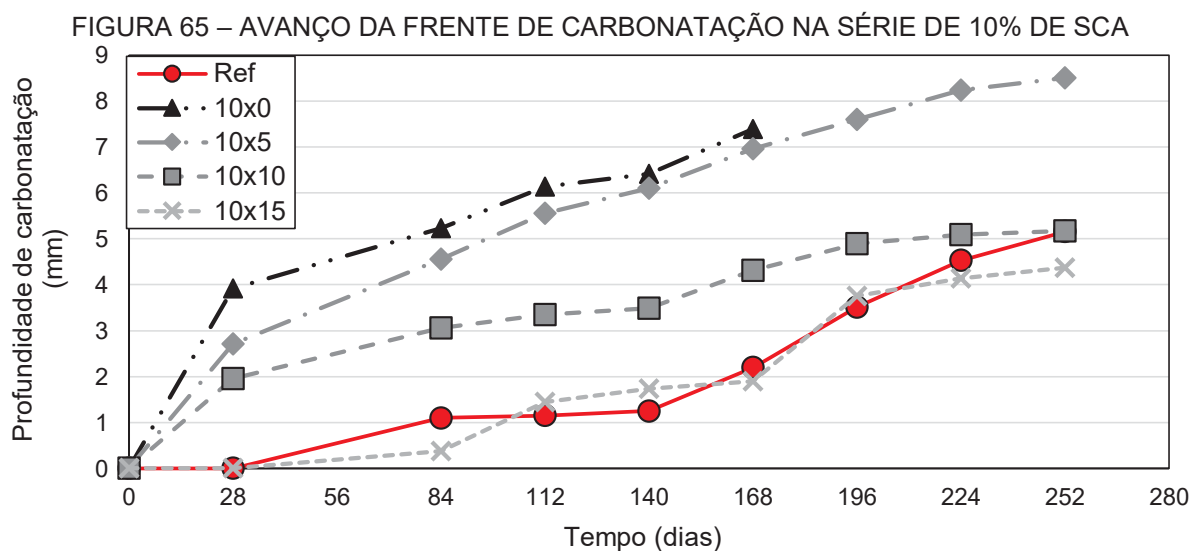
Além da redução da reserva alcalina, o aumento da porosidade indicado pelo ensaio de índice de vazios pode ter contribuído para o aumento de suscetibilidade desses traços.

A FIGURA 64 apresenta o avanço da profundidade carbonatada para a série 5SCA, com diferentes teores de hidróxido de cálcio, ao longo do tempo.



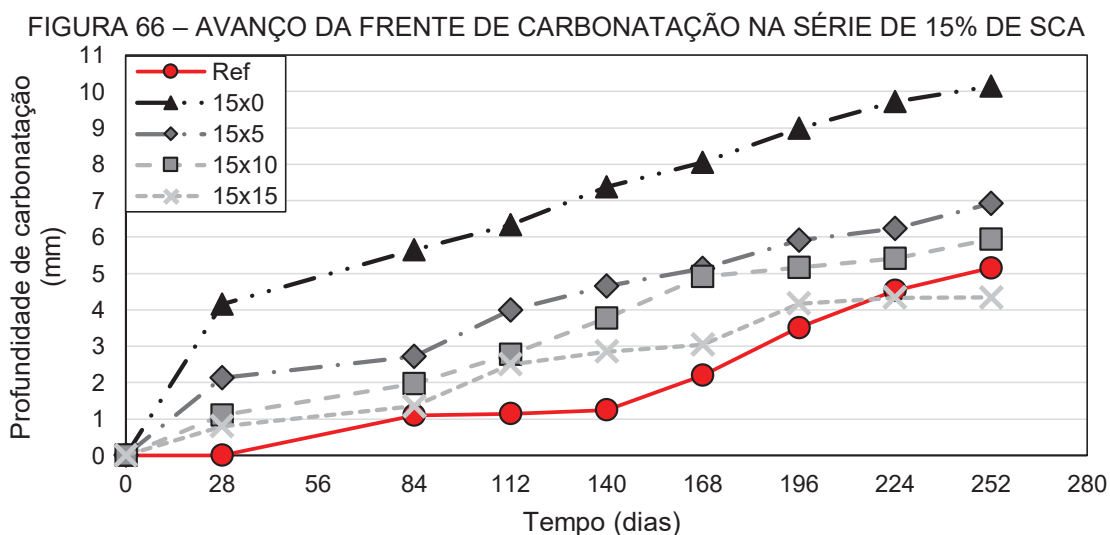
Observa-se que a tentativa de reposição de reserva alcalina por meio da adição de hidróxido de cálcio resultou na redução da frente de carbonatação dos concretos da série 5SCA, de maneira que a frente carbonatada foi reduzindo com o aumento do teor de adição de hidróxido de cálcio (CH) incorporado. Dessa forma, concretos com maior teor de CH apresentaram menores profundidades de carbonatação, se aproximando das medidas encontradas para o concreto de referência. De fato, a incorporação de 15% de CH para a série com 5% de SCA (traço 5x15) foi capaz de reduzir a profundidade de carbonatação de tal maneira que, nas idades mais avançadas (224 e 252 dias) apresentou profundidades carbonatadas ligeiramente inferiores ao concreto de referência.

A FIGURA 65 apresenta o avanço da frente de carbonatação para a série com 10% de SCA.



Para a série 10SCA nota-se, mais uma vez, que a incorporação de CH foi eficiente na redução da profundidade carbonatada, sendo que as misturas com maiores teores de incorporação apresentaram menores profundidades carbonatadas. Contudo, a proporção 10x5 apresentou maiores profundidades de carbonatação em relação à proporção referência ao longo de todo o período analisado. A proporção 10x10 também apresentou maiores profundidades de carbonatação quando comparada ao traço referência, porém a diferença entre as profundidades atingidas foram reduzindo de tal maneira que, aos 252 dias, ambos os traços apresentaram a mesma profundidade de carbonatação. A série 10x15, por sua vez, apresentou valores de frente carbonatada e comportamento ao longo do tempo bastante semelhante ao concreto de referência, de modo que, a partir dos 224 dias passou a apresentar uma profundidade carbonatada ligeiramente menor que o concreto de referência.

A FIGURA 66 apresenta o avanço da frente de carbonatação para a série de 15SCA, em que novamente é possível observar a redução do avanço da frente de carbonatação com a incorporação de hidróxido de cálcio.



A FIGURA 66 permite observar que com a incorporação de 5% de hidróxido de cálcio sobre a massa do material aglomerante (cimento+sca) a profundidade de carbonatação foi reduzida, porém o teor não foi capaz de produzir uma profundidade de carbonatação similar ao traço referência, ficando entre 1,3 a quase 4 vezes o valor apresentado pelo traço referência.

Situação similar ocorreu para o traço 15x10 que teve profundidades carbonatadas até 3 vezes maiores que o concreto referência. O traço 15x15 manteve-

se com profundidades superiores ao concreto de referência (aproximadamente 2 vezes), porém essa diferença foi sendo reduzida a partir dos 168 dias de exposição até que, aos 224 dias passou a apresentar uma profundidade carbonatada ligeiramente inferior ao concreto de referência.

Dessa forma, nota-se que a incorporação de hidróxido de cálcio trouxe benefícios na redução de profundidade de carbonatação para todas as séries estudadas, com sua efetividade aumentada ao longo do tempo e com o acréscimo de teor de CH adicionado.

Contudo, o fator químico da incorporação de CH não explica, por si só, a cinética da frente de carbonatação, visto que o ensaio de titulação apontou uma disponibilidade alcalina inferior do traço 15x15 em comparação ao traço referência e, ainda assim, a frente de ambos os traços foram se aproximando e tornando-se similares, indicando que outros fatores tiveram influência nesse comportamento, como as alterações físicas causadas pelo material. De fato, a estrutura dos poros que compõe o sistema pode ter contribuído com a frente de carbonatação obtida, visto que o ensaio de porosidade acusou porosidades iguais entre os referidos traços.

A redução da profundidade carbonatada devido ao emprego de cal ou hidróxido de cálcio na dosagem corrobora com os resultados obtidos por Mira et al. (2002), Stumpp (2003), Dalla Lana (2005) e Cadore (2008).

Segundo Mira et al. (2002) adição de cal/hidróxido de cálcio em sistemas com adição pozolânica reduz a porosidade, visto que ocorre o aumento de material sólido. Entretanto, a porosidade ainda se mantém maior que em misturas com somente cimento. Uma vez que a profundidade de carbonatação diminui com o aumento do teor de portlandita ou com a redução da difusão (que está atrelada a porosidade), a adição de hidróxido de cálcio promove ambos. Dessa forma, a redução da profundidade de carbonatação observada em misturas com adição de hidróxido de cálcio se deve à ação combinada de ambos os efeitos (físico e químico).

4.4 PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

As FIGURA 67, FIGURA 68, FIGURA 69 apresentam o comportamento das correntes de corrosão (i_{corr}) para as séries 5SCA, 10SCA, 15SCA, respectivamente, ao longo de 308 dias. As correntes de corrosão para cada traço foram obtidas a partir da média de 4 leituras por idade analisada, enquanto as faixas limites foram determinadas conforme recomenda a RILEM TC 154-EMC (2004).

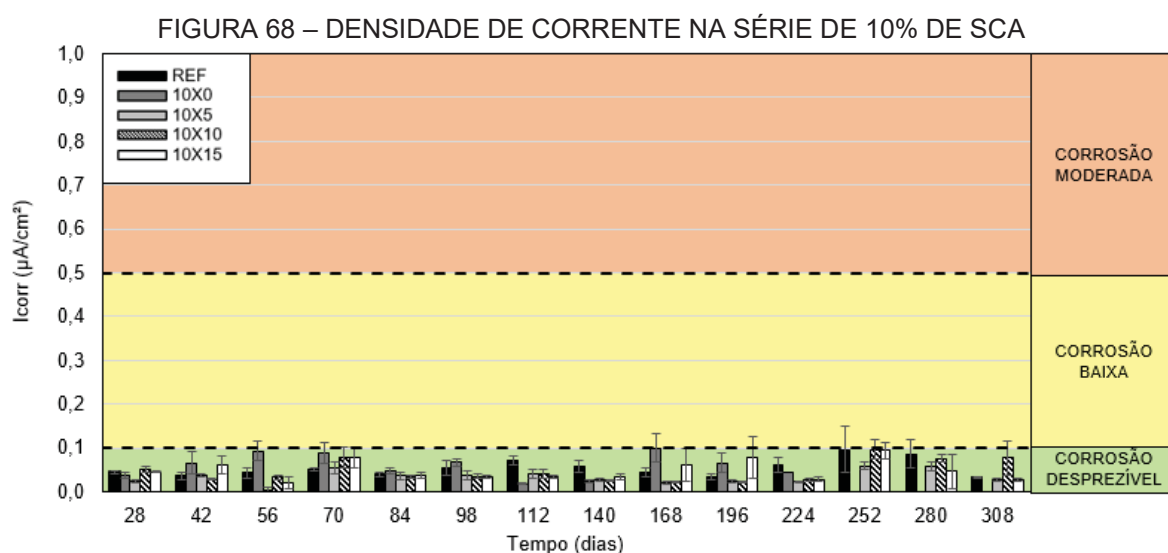
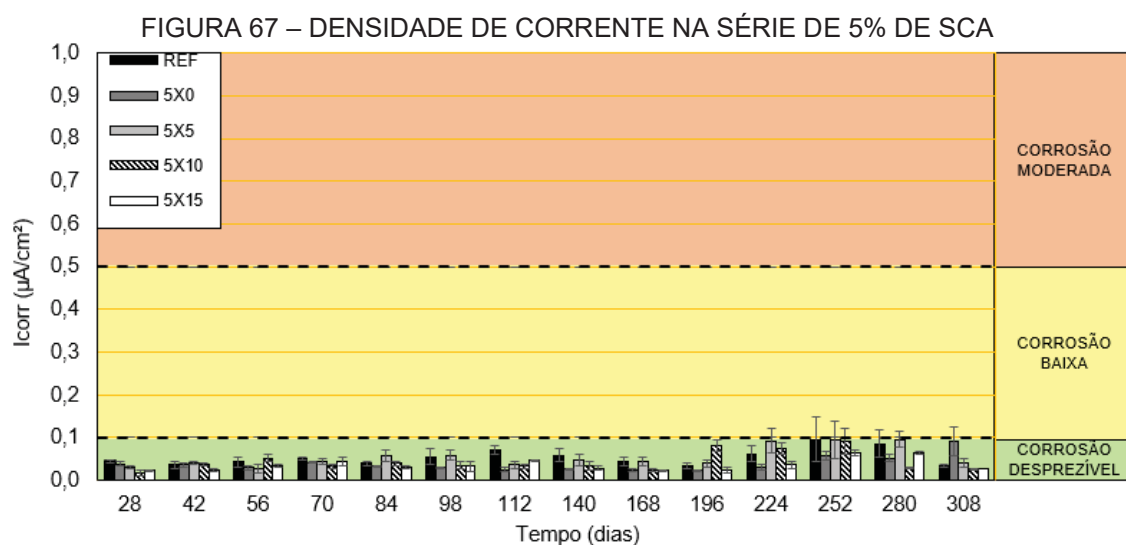
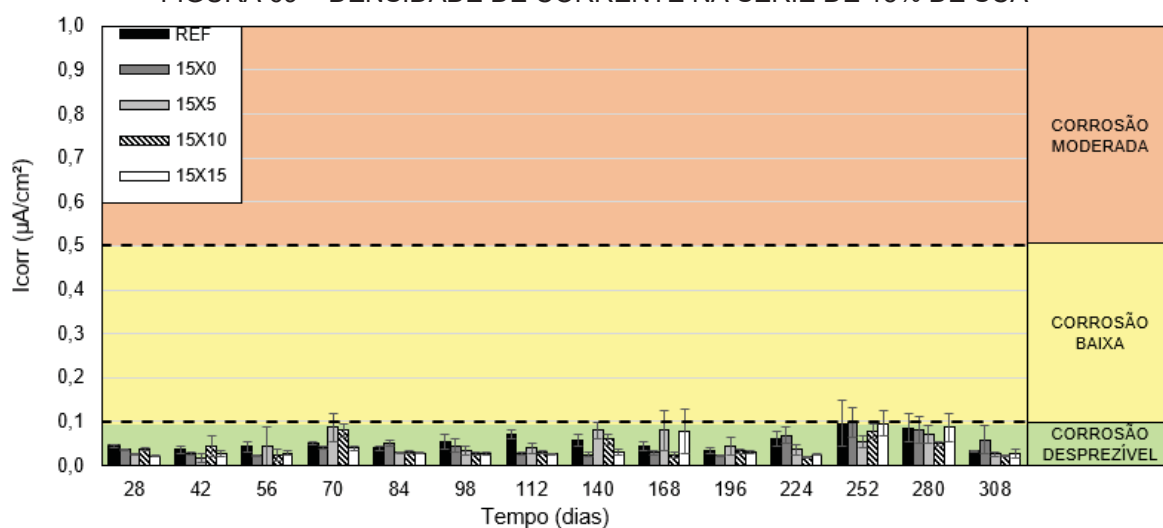


FIGURA 69 – DENSIDADE DE CORRENTE NA SÉRIE DE 15% DE SCA



É possível perceber que todos os traços apresentaram, em média, corrente de corrosão (i_{corr}) menor que $0,1 \mu A/cm^2$, permanecendo, portanto, dentro da faixa de corrosão desprezível ao longo de todo o período de análise. Nota-se também que as leituras apresentaram desvios-padrão que se mantiveram, preponderantemente, dentro da mesma faixa de classificação do estado de corrosão que as médias ficaram inseridas. Diante disso, a corrente de corrosão se mostrou um parâmetro assertivo, visto que as amostras permaneceram em um ambiente altamente alcalino, sem condições agressivas de deterioração para o concreto e/ou aço.

Observa-se também que não há uma tendência de comportamento entre os diversos traços que compõem as séries ou, ainda, de um mesmo traço ao longo do tempo, o que dificulta encontrar a influência das alterações físicas e/ou químicas causadas pelos materiais alternativos empregados (sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio) na formação da película passivadora. Entretanto, fica claro que houve a formação da película passivadora previamente à primeira leitura (28 dias) para todas as proporções, indicada pela baixa corrente de corrosão.

A rápida formação da película passivadora em concretos com substituição do cimento por materiais pozolânicos também foi observado por Ortolan et al. (2016), que utilizou concretos com sílica ativa nos teores de 0%, 5% e 10% e observou as barras passivadas aos 7 dias.

Poursaei e Hansson (2007) estudaram a formação da película passivadora em aços embebidos em argamassa e em solução de poros, que também já atingiram o estado de passivação aos 7 e 3 dias, respectivamente.

O equipamento utilizado no presente estudo para o monitoramento dos parâmetros eletroquímicos calcula a corrente de corrosão a partir da resistência à polarização, sendo estas grandezas inversamente proporcionais. Uma vez que todas as proporções apresentaram baixas correntes de corrosão, não houve redução expressiva da resistência à polarização em relação ao concreto de referência.

Na literatura, trabalhos como de Mancio (2008) relatam que a redução do pH do meio provoca redução da resistência à polarização do aço, mantendo a força iônica do meio constante.

Segundo Mancio (2008), a resistência à polarização do aço aumenta com o pH entre 13 e 11 e diminui com o pH entre 11 e 9. Uma vez que a resistência à polarização é inversamente proporcional à corrente de corrosão, a redução do pH leva ao aumento da corrente de corrosão, tornando o aço passível de iniciar o processo de corrosão.

Diante dessa conjuntura, uma possível explicação para a corrente de corrosão ter se mantido baixa nas misturas com SCA é que a redução de portlandita causada pela substituição do cimento por material pozolânico aliada às reações pozolânicas advindas desse material, não foram capazes de reduzir a alcalinidade do meio a ponto de retardar a formação da película passivadora formada que, como dito anteriormente, ocorreu antes dos 28 dias.

As FIGURA 70, FIGURA 71 e FIGURA 72 apresentam as médias de 4 leituras de potencial de corrosão (E_{corr}) de cada proporção que compõe as séries 5SCA, 10SCA e 15SCA, respectivamente. Foram utilizados os limites propostos pela ASTM C876 (2015) para determinar as faixas de probabilidade de corrosão.

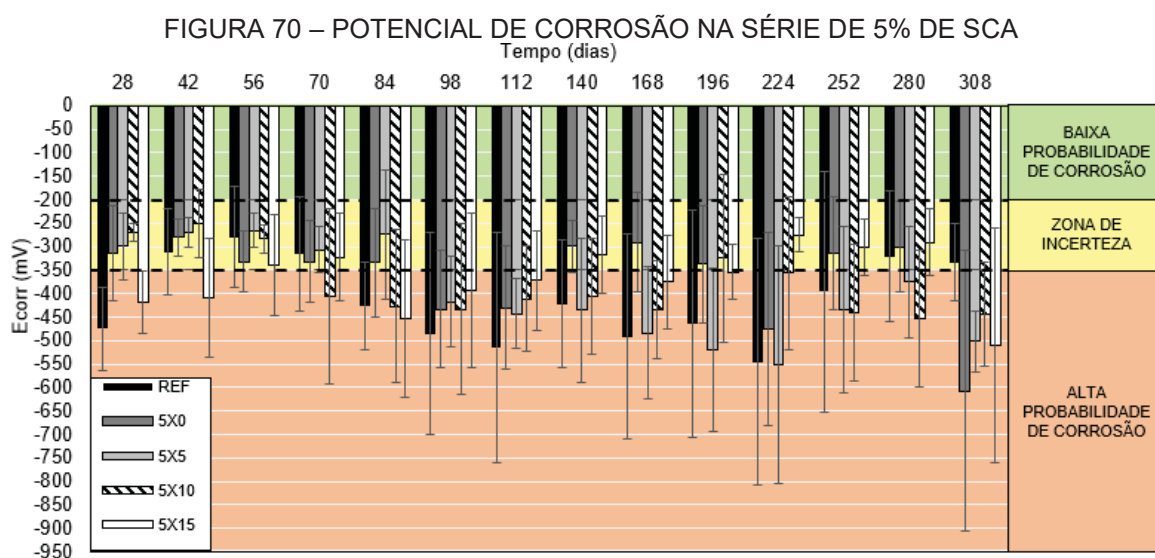


FIGURA 71 – POTENCIAL DE CORROSÃO NA SÉRIE DE 10% DE SCA

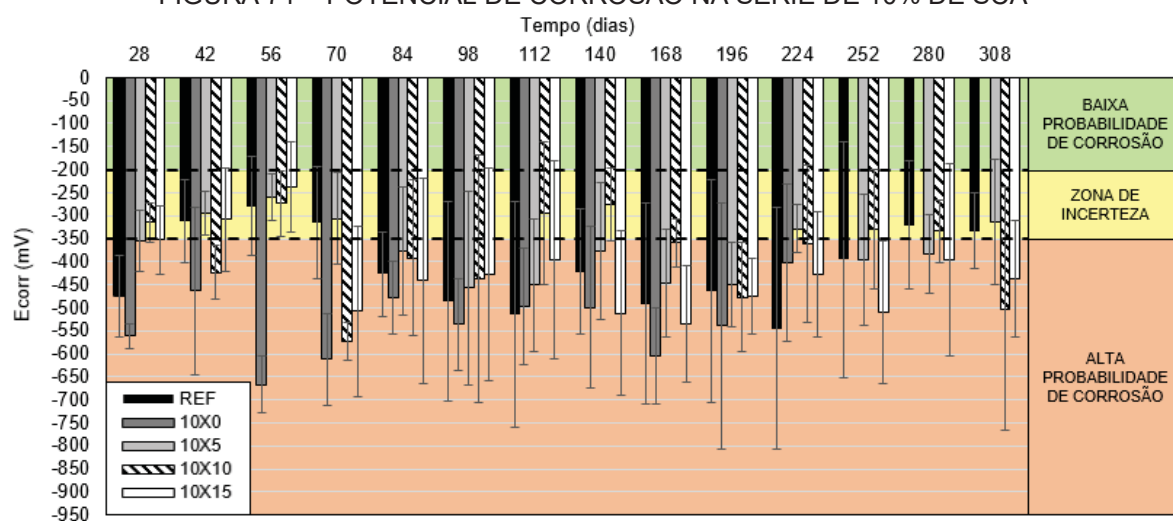
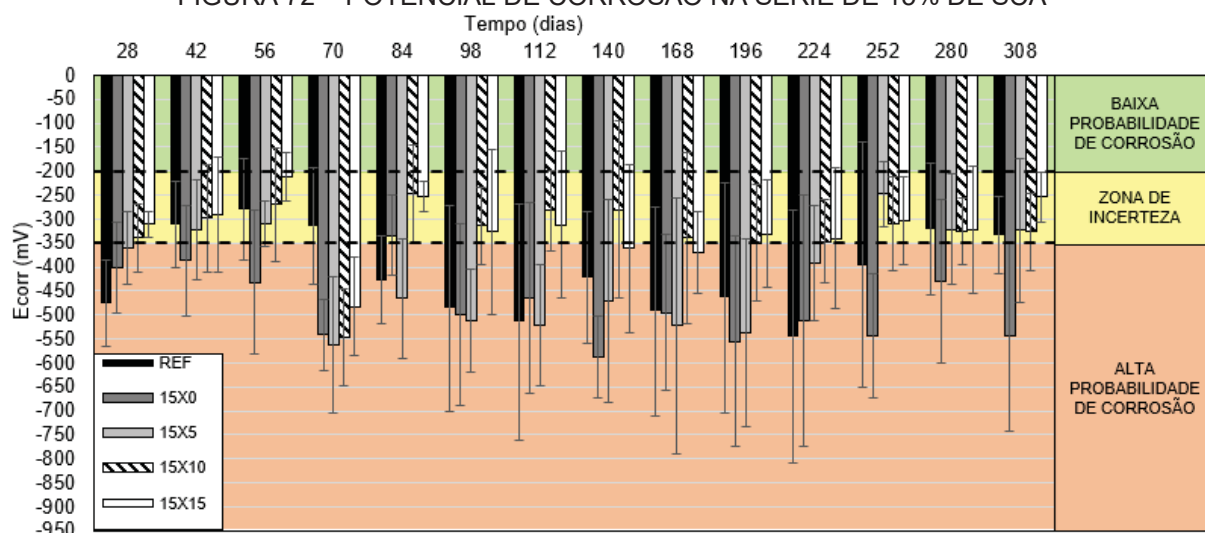


FIGURA 72 – POTENCIAL DE CORROSÃO NA SÉRIE DE 15% DE SCA



É possível verificar que todas as 13 proporções estudadas apresentaram um potencial de corrosão menor que -200 mV, se enquadrando na zona de incerteza ou alta probabilidade de corrosão. Também se nota que não houve nenhuma clara influência da incorporação de sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio no parâmetro eletroquímico monitorado ao longo do tempo.

Um ponto a ser observado é que, enquanto a corrente de corrosão teve pequenas oscilações que a mantiveram dentro da faixa de corrosão desprezível ao longo de todo o período analisado, as oscilações de potencial fizeram as amostras variarem entre a zona de incerteza e a alta probabilidade de corrosão, sem apresentar uma tendência ao longo do tempo. Não obstante, a variação do potencial de uma amostra em uma mesma idade de análise (representadas pelas barras de desvio-

padrão mostradas nas figuras), indica uma grande variabilidade do parâmetro, que chega a flutuar entre duas, e até mesmo as três faixas de probabilidade de corrosão.

Cabe destacar que a variação obtida nos ensaios de potencial de corrosão é inerente a este parâmetro. Uma vez que é um parâmetro com maior sensibilidade a alguns fatores externos, como o teor de umidade que, quando aumentado, torna o potencial de corrosão mais eletronegativo devido ao aumento de condutividade elétrica do sistema, conforme relatado por Medeiros et al. (2017c). Diante disso, ainda que se tenha tentado padronizar as condições de ensaio, não houve um cuidado rigoroso com a umidade, visto que a amostra pode ter perdido umidade para o meio devido ao tempo fora da água durante o período de leitura, a esponja que auxilia o ensaio pode ter apresentado diferentes umidades, entre outras situações; podendo ser, dessa forma, um dos fatores que contribuíram para a variação do potencial de corrosão de um mesmo traço em uma mesma idade.

Em se tratando do comportamento do potencial de corrosão ao longo do tempo, a literatura é escassa de estudos que observem a influência de sílica de casca de arroz ou hidróxido de cálcio nos parâmetros eletroquímicos utilizando os materiais isoladamente, tornando-se ainda mais raros os estudos que abordam ambos os materiais de forma concomitante.

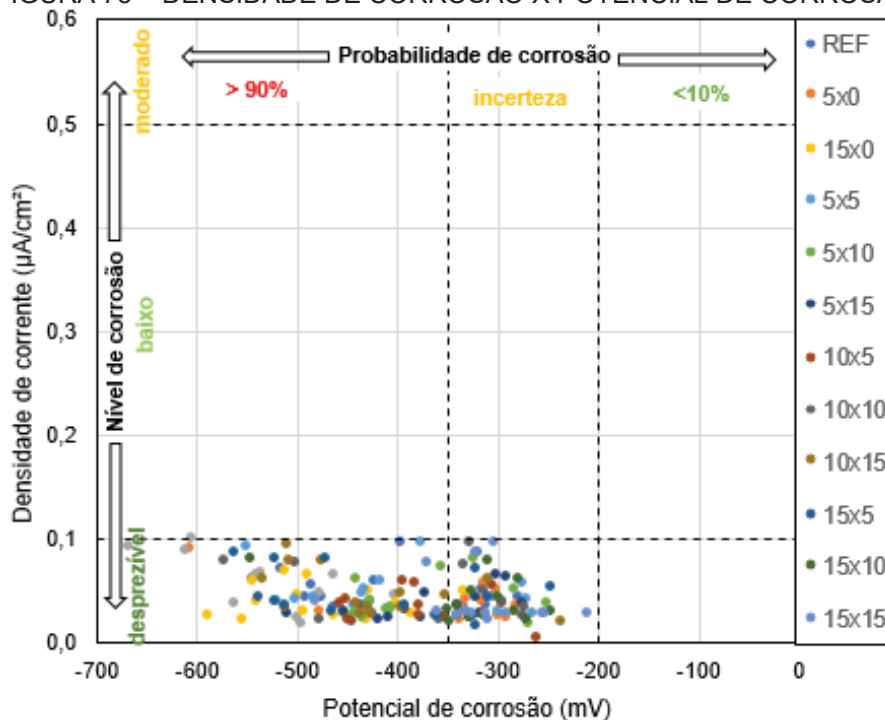
Saraswathy e Song (2007) investigaram apenas a influência da sílica de casca de arroz (SCA) no potencial de corrosão. Os concretos foram expostos a ataque por cloretos e tiveram seu potencial reduzido com a incorporação de SCA, o que não se aplica a esse estudo, visto que não houve qualquer tipo de ataque. Ainda assim, ambas as pesquisas convergem em não haver tendência clara ao variar o teor de SCA incorporado.

A pesquisa realizada por Mira et al. (2002) se assemelha mais a esse estudo, uma vez que investigaram a influência no potencial de corrosão de barras inseridas em concretos compostos por adição pozolânica (cinza volante) e hidróxido de cálcio. As amostras foram submetidas à ação de cloretos e tiveram seu potencial de corrosão reduzidos em relação ao concreto de referência. Entretanto, esse comportamento não foi encontrado no presente estudo, onde não houve qualquer tipo de ataque.

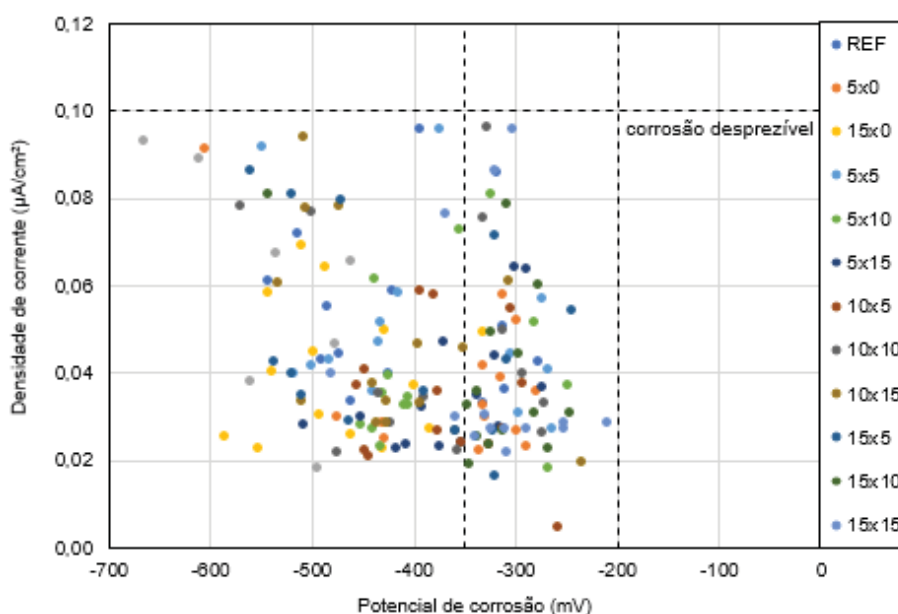
A FIGURA 73 apresenta as densidades de corrente e seus respectivos potenciais de corrosão obtidos em todas as proporções estudadas durante o período de monitoramento. Esses pontos foram plotados juntamente com a delimitação das faixas indicativas do estado de corrosão segundo o valor de corrente de corrosão

proposto pela RILEM TC 154-EMC (2004), e as faixas de probabilidade de corrosão segundo o potencial de corrosão, proposto pela ASTM C876 (2015).

FIGURA 73 – DENSIDADE DE CORROSÃO X POTENCIAL DE CORROSÃO



(a) Localização dos pontos em relação aos limites estipulados



(b) zona desprezível ampliada

Ao analisar a FIGURA 73 nota-se que nenhum dos 175 pontos plotados apresentaram um potencial de corrosão que corrobora com a velocidade de corrosão. Ou seja, não há nenhum ponto menos eletronegativo que -200mV e com corrente de

corrosão inferior a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que evidencia a falta de correlação entre ambos os parâmetros.

Uma vez que os corpos de prova permaneceram saturados em água com cal durante todo o período de monitoramento, as faixas de probabilidade de corrosão baseadas no potencial de corrosão utilizadas não se mostraram sensatas, já que é ínfima a probabilidade de que as barras estejam corroendo nessa situação.

De fato, a ASTM-C876 (2015) deixa claro que a técnica de magnitude numérica não deve ser aplicada a concretos saturados ou próximos à condição de saturação, como é o caso desta pesquisa. Além disso, as faixas de probabilidade apresentadas pela ASTM-C876 (2015) foram obtidas para um caso muito específico, que é a exposição a cloretos.

A busca por uma correlação entre a corrente de corrosão e o potencial de corrosão também foi abordada no estudo apresentado pela RILEM TC 154-EMC (2004), porém nenhuma relação satisfatória entre os parâmetros foi encontrada. Os autores atribuem a falta de correlação às diferentes respostas de ambos os parâmetros para as mesmas variáveis, como valor de umidade, temperatura, disponibilidade de oxigênio e resistividade do concreto.

Contudo, analisando a FIGURA 73b é possível observar que ocorre uma densificação de pontos em faixas de potenciais de corrosão mais eletronegativos, entre -200mV e -600mV , de modo que essa faixa reuniu 98% das amostras. Diante dessa conjuntura, percebe-se uma tendência de comportamento do potencial de corrosão de amostras saturadas, que podem levar a criação de novas faixas de potencial de corrosão para aços embebidos em concretos saturados ou próximos ao estado de saturação, sendo necessária mais estudos que confirmem essa faixa.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no programa experimental executado, nos resultados discutidos e tendo em conta as hipóteses assumidas ao longo dessa pesquisa, algumas conclusões podem ser inferidas, como apresentados a seguir.

- O sistema com sílica de casca de arroz como substituição parcial ao cimento Portland tem sua porosidade aumentada à medida que o teor de cimento na mistura é reduzido.
- A utilização de sílica de casca de arroz como substituição parcial ao cimento Portland nos teores de 5, 10 e 15% não interferiu na resistência à tração dos concretos analisados aos 28 e 91 dias.
- A adição de hidróxido de cálcio nos teores de 5, 10 e 15% em misturas com substituição parcial do cimento por sílica de casca de arroz não interferiu na resistência à tração obtida pelos concretos aos 28 e 91 dias.
- A substituição do cimento Portland pela sílica de casca de arroz nos teores 5%, 10 e 15% não alterou a resistência à compressão nas idades de 28 e 91 dias.
- A adição de hidróxido de cálcio provocou redução de resistência à compressão aos 28 dias, com exceção aos traços 5x5 e 5x15 que se mostraram iguais ao concreto referência.
- A adição de hidróxido de cálcio não alterou a resistência à compressão aos 91 dias, com exceção dos traços 5x10 e 10x5 que tiveram suas resistências reduzidas em relação ao concreto de referência.
- O aumento da porosidade devido à incorporação de sílica de casca de arroz como substituição parcial ao cimento não afetou a resistência às solicitações mecânicas geradas nos ensaios.
- Concretos com sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio apresentaram aumento de resistência à compressão tardio em relação ao concreto referência.
- A proporção 15x15 apresentou a melhor relação resistência versus consumo de cimento.
- A incorporação de sílica de casca de arroz reduziu a resistência à carbonatação dos concretos estudados, com aumento da profundidade de carbonatação próximo a 150%, aos 196 dias.

- As proporções com sílica de casca de arroz tiveram um avanço da frente de carbonatação semelhantes entre si, independente do teor utilizado.
- A adição de hidróxido de cálcio foi eficiente na redução da profundidade carbonatada, sendo que, para um mesmo teor de SCA, quanto maior foi o teor de hidróxido de cálcio adicionado, menor foi a profundidade carbonatada.
- Além do efeito químico, os efeitos físicos causados pela incorporação de hidróxido de cálcio, como a alteração na porosidade e/ou estrutura dos poros, também alteram o avanço da frente de carbonatação.
- O teor de hidróxido de cálcio remanescente apresentado pela amostra de referência foi reestabelecido nos sistemas quando o uso de CH e SCA ocorreu em igualdade de teor. Contudo, somente a adição de 15% de CH foi capaz de reduzir o avanço da frente de carbonatação das misturas com SCA (independente do teor) de modo a se assemelhar ao concreto de referência.
- O maior consumo foi de 734,75 mgCH/g (proporção 10x15), que representa 55% da capacidade máxima de fixar cal da SCA (1336 mgCH/g), determinado no ensaio Chapelle modificado.
- A incorporação de sílica de casca de arroz e hidróxido de cálcio não apresentou uma tendência de comportamento nos parâmetros eletroquímicos medidos (corrente de corrosão e potencial de corrosão) ao longo do período analisado.
- A densidade de corrosão na faixa desprezível na primeira leitura (28 dias) indica que a película passivadora já estava formada nessa idade para todas as proporções.
- As faixas de probabilidade de corrosão baseadas no potencial de corrosão recomendadas pela ASTM C876-15 não se mostraram aplicáveis a esse estudo, uma vez que amostras apresentaram potenciais na zona de incerteza ou na região de alta probabilidade de corrosão, mesmo com a película passivadora formada e sem serem submetidas aos ataques externos. Dessa forma, fica evidente que as faixas recomendadas pela ASTM C876-15 não podem ser utilizadas indiscriminadamente.
- Os potenciais de corrosão das amostras aqui estudadas (em situação próxima ao estado de saturação) apresentaram uma densificação de resultados na faixa de -200mV a -600mV estando em estado passivo, o que indica a

possibilidade da criação de faixas para concretos nessa situação, sendo necessários mais estudos que confirmem essa faixa.

- Foi provado que, apesar do consumo de hidróxido de cálcio devido as reações pozolânicas da sílica de casca de arroz, a reserva alcalina foi suficiente para passivar as armaduras em todas as séries desta pesquisa.
- Sob a perspectiva das características analisadas nesse estudo, a proporção 15x15 merece destaque, visto que, ainda que tenha ocorrido a maior redução do consumo de cimento dentre as amostras, estatisticamente foi provado que não houve perda de resistência mecânica e/ou de resistência à carbonatação, não houve aumento do volume de poros e o teor de hidróxido de cálcio foi semelhante à amostra referência.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a realização desta pesquisa, algumas lacunas foram evidenciadas, ficando a elucidação a cargo de novos estudos, de modo a contribuir no avanço do conhecimento na influência de materiais alternativos incorporados em sistemas cimentícios. Como sugestão de trabalhos futuros, é possível citar:

- Avaliar o efeito da adição de hidróxido de cálcio na etapa de dosagem em misturas submetidas à corrosão por carbonatação.
- Determinar novas faixas de potencial de corrosão para concreto em condições de saturação e/ou concretos submetido à carbonatação.
- Investigar a formação da película passivadora em concretos com elevado teor de substituição do cimento por pozolanas.

REFERÊNCIAS

- ADESINA, P. A.; OLUTOGE, F. A. **Structural properties of sustainable concrete developed using rice husk ash and hydrated lime**. Journal of Building Engineering. v. 25, 2019.
- ALEX, J.; DHANALAKSHMI, J.; AMBEDKAR, B. **Experimental investigation on rice husk ash as cement replacement on concrete production**. Construction and Building Materials. v. 127, p. 353-362, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Designation C876 – 15, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete**. Philadelphia, PA, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Designation G1 – 03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. Philadelphia, PA, 2017.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **222R**: Protection of metals in concrete against corrosion. Committee, 2001.
- ANDRADE, C.; ALONSO, M. C.; GONZALEZ, J. A. **An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability**. Corrosion rates of steel in concrete, ASTM STP 1065, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 29-37, 1990.
- ANDRADE, C.; ALONSO, M. C. **Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site**. Construction and Building Materials. v.10, p. 315-328, 1996.
- ANDRADE, C.; D'ANDREA, R. **La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad**. Revista ALCONPAT. v. 1, nº 2, p. 90-98, 2011.
- ANGULO PAREDE, Y. R. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular** – Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- ANTIOHOS S. K.; TAPALI, J. G.; ZERVAKI, M. SOUSA-COUTINHO, J.; TSIMAS, S.; PAPADAKIS, V. G. **Low embodied energy cement containing untreated RHA: A strength development and durability**. Construction and Building Materials. v. 49, p. 455-463, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 30**: Agregado miúdo – Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7251**: Agregado em estado solto – Determinação da massa unitária. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 52**: Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificações. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projetos de estruturas de concreto – Procedimentos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais Pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 30**: Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 μm , por lavagem. Rio de Janeiro, 2015.

BAKKER, R. F. M. Chapter Three. In: P. Schiessl, ed, **Corrosion of Steel in Concrete. RILEM Report of Technical Committee 60-CSC**. London, Chapman & Hall, p. 22-55, 1988.

BIERNACKI, J. J.; WILLIAMS, J.; STUTZMAN, P. E. **Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash**. ACI Materials Journal, v. 98, p. 340-349, 2001.

BRANCA, C.; FRATESI, R.; MORICONI, G.; SIMONCINI, S. **Influence of fly ash on concrete carbonation and rebar corrosion**. International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 4th, Istanbul, Turkey, 1992.

BRAZILIAN RICE. Projeto nacional, s.d. Disponível em:
<<http://brazilianrice.com.br/br/sobre-o-brasil/>>. Acesso em: 12 de julho 2019.

CADORE, W. W.; **Estudo da Carbonatação da Camada de Cobrimento de Protótipos de Concreto com Altos Teores de Adições Minerais e Cal hidratada** – Dissertação – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2008.

CAPRARO, A. P. B. **Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em engenharia de construção civil, UFPR, Curitiba, 2016.

CARMONA, T. G. **Modelos de previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas à carbonatação** – Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2005.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto, inspeção e técnicas eletroquímicas**. Editora Pini, 1997.

CASTRO, A. **Influência das adições Minerais na Durabilidade do Concreto Sujeito à Carbonatação** – Dissertação – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2003.

CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P. **Durability of conventional concretes containing black rice husk ash**. Journal of Environmental Management. v. 92, p. 59, 66, 2011.

CHAUHAN, A.; SHARMA, U. K. **Influence of temperature and relative humidity variations on non-uniform corrosion of reinforced concrete**. Structures. v, 19, p. 296-308, 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **CONAB** - Série histórica das safras de arroz total, 2018. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=10> > Acesso em: 10 de Julho de 2018.

COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BETÓN (CEB 192). **Durable concrete structures. Design guide**. Thomas Telford, 1989.

CUI, D.; BANTHIA, N.; WANG, Q.; SUN, W. **Investigation on porosity of partly carbonated paste specimens blended with fly ash through dual CT scans**. Construction and Building Materials. v. 196, p. 692-702, 2019.

DALLA LANA, E. F. **Carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal** – Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. **Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida de casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz**. Química Nova, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, São Paulo, 2006.

DE LARRARD, F. **Concrete mixture proportioning: a scientific approach**. Modern Concrete Technology Series, v. 9. E&FN SPON, London, 1999.

DOLADO, J. S.; GRIEBEL, M.; HAMACKERS. **A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C–S–H) gels**. Journal of the American Ceramic Society, v. 90, p. 3938-3942, 2007.

DROUET, E.; POYET, S.; BESCOP, P.; TORRENTI, J. M.; BOURBON, X. **Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature**. Cement and Concrete Research, v. 115, p. 445-459, 2019.

DUFFÓ, G. S.; FARINA, S. B.; SCHULZ RODRÍGUEZ, F. M. **Corrosion behaviour of non-ferrous metals embedded in mortar**. Construction and Building Materials, v. 210, p. 548-554, 2019.

DUTZER, V.; DRIDI, W.; POYET, S.; BESCOP, P.; BOURBON, X. **The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes**. Cement and Concrete Research, v. 123, 2019.

ELSALAMAWY, M.; MOHAMED, A. R.; KAMAL, E. M. **The role of relative humidity and cement type on carbonation resistance of concrete**. Alexandria Engineering Journal, v. 58, p. 1257-1264, 2019.

ESCALANTE, E.; ITO, S. **Measuring the Rate of Corrosion of Steel in Concrete**. Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM STP 1065, N S Berke, V Chaker, and D Whiting, Eds, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 86-102, 1990.

ESKANDARI, H.; NIC, A. M.; GHANEI, A. **Effect of air entraining admixture on corrosion of reinforced concrete**. Procedia Engineering, v. 150, p. 2178-2184, 2016.

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; ROCHA, T. L. A. C.; BREHM, F. A.; MODOLO, R. C. E. **Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy**. Fuel, v. 165, p. 351-359, 2016.

GILL, A. S.; SIDDIQUE, R. **Durability properties of self-compacting concrete incorporating metakaolin and rice husk ash**. Construction and Building Materials, v. 176, p. 323-332, 2018.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: Uma análise crítica a partir de métodos complementares** – Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GONZÁLEZ, J. A.; FELIÚ, S.; RODRÍGUEZ, P.; RAMÍREZ, E.; ALONSO, C.; C. ANDRADE. **Some questions on the corrosion of steel in concrete - Part 1: when, how and how much steel corrodes**. Materials and Structures, v. 29, p. 40-46, 1996.

GOYAL, A.; POUYA, H. S.; GANJIAN, E.; OLUBANWO, A. O.; KHORAMI, M. **Predicting the corrosion rate of steel in cathodically protected concrete using potential shift**. Construction and Building Materials, v. 194, p. 344-349, 2019.

HE, Z.; LI, L.; DU, S. **Creep analysis of concrete containing rice husk ash**. Cement and Concrete Composites. v. 80, p. 190-199, 2017.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado** – Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HORNBOSTEL, K.; LARSEN, C. K.; GEIKER, M. R. **Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review**. Cement and Concrete Composites, v. 38, p. 60-72, 2013.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. **Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste**. Cement and Concrete Research. v. 24, nº 6, p. 1165-1176, 1994.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. **Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation**. Cement and Concrete Research. vol. 32, Issue 12, p. 1923-1930, 2002.

HOPPE, A. E. **Carbonatação em concretos com cinza de casca de arroz sem moagem** – Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2008.

HOPPE FILHO, J. **Efeitos da adição de cal hidratada sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concreto com altos teores de adições minerais** – Dissertação – Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul, 2002.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto** – Tese de Doutorado – Escola politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V. A.; MEDEIROS, M. H. F. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado**. Revista Matéria. v. 22, nº 3, 2017a.

HOPPE FILHO, J.; GARCEZ, M. R.; MEDEIROS, M. H. F.; SILVA FILHO, L. C. P.; ISAIA, G. C. **Reactivity Assessment of Residual Rice-Husk Ashes**. Journal of Materials in Civil Engineering v. 1, p. 04017003, 2017b.

HOPPE FILHO, J.; GARCEZ, M. R.; GARCEZ, E. O.; SILVA FILHO, L. C. P.; ISAIA, G. C. **Evaluation of residual rice husk ash reactivity**. Australian Ceramic Society. v. 53, p. 917-924, 2017c.

HUANG, L.; YANG, Z. **Hydration kinetics of tricalcium silicate with the presence of portlandite and calcium silicate hydrate**. Thermochemica Acta, v. 681, 2019.

HUSSAIN, S.; BHUNIA, D.; SINGH, S. B. **Comparative study of accelerated carbonation of plain cement and fly-ash concrete**. Journal of Building Engineering. v. 10, p. 26-31, 2017.

HUSNI, H.; NAZARI, M. R.; YEE, H. M.; ROHIM, R.; YOUSUFF, A.; ARIFF, M. A. M.; AHMAD, LEO, C. P.; JUNAIDI, M. U. M. **Superhydrophobic rice husk ash coating on concrete**. Construction and Building Materials. v. 144, p. 385-391, 2017.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; MORAES, R. **Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete**. Cement and Concrete Composites v. 25, p. 69-76, 2003.

JAMIL, M.; KAISH, A. B. M. A.; RAMAN, S. N.; ZAIN, M. F. M. **Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system**. Construction and Building Materials. v. 47, p. 588-593, 2013.

KAZMIERCZAK, C. S. **Contribuição para análise de eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação** – Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KONG, L.; MENGDI, H. YANG, X. **Evaluation on relationship between accelerated carbonation and deterioration of concrete subjected to a high-concentrated sewage environment**. Construction and Building Materials. v. 237, 2020.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa** – Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2002.

KUMAR, A.; SENGUPTA, B.; DASGUPTA, D.; MANDAL, T.; DATTA, S. **R Recovery of value added products from rice husk ash to explore an economic way for recycle and reuse of agricultural waste**. Environmental Science Biotechnology. v. 15, p. 47-65, 2016.

LINARES-ALEMPARTE, P.; ANDRADE, C.; BAZA, D. **Porosity and electrical resistivity-based empirical calculation of the oxygen diffusion coefficient in concrete**. Construction and Building Materials. v. 198, p. 710-717, 2019.

LUJÁN, V. A. F.; GARCÍA, M. A. M.; RANGEL, J. M. M.; GARCÍA, P. M. **Chloride-induced reinforcing steel corrosion in ternary concretes containing fly ash and untreated sugarcane bagasse ash**. Construction and Building Materials. v. 198, p. 608-618, 2019.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, sd (sem data).

MACIOSKI, G.; SOUZA, D. J.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. **Análise da corrosão de barras de aço em função da variação do pH do meio**. Revista Alconpat. v. 6, nº 3, p. 223-234, 2016.

MANCIO, M. **Electrochemical and in situ surface-enhanced raman spectroscopic (SERS) study of passive films formed on low-carbon steel in highly alkaline environments** – Dissertação de PhD – University of California, 2008.

MEDEIROS, M. H. F. **Estudo de variáveis que influenciam nas medidas de resistividade de estruturas de concreto armado**. Engenharia Civil UM (Braga), Guimarães - Portugal, v. 12, p. 55-64, 2001.

MEDEIROS, M. H. F.; RAISDORFER, J. W. ; HOPPE FILHO, J. . **Influência da sílica ativa e do metacaulim na velocidade de carbonatação do concreto: relação com resistência, absorção e relação a/c**. Ambiente Construído, v. 17, p. 125-139, 2017a.

MEDEIROS, M. H. F.; RAISDORFER, J. W.; HOPPE FILHO, J; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. **Partial replacement and addition of fly ash in Portland cement: influences on carbonation and alkaline reserve**. Journal of Building Pathology and Rehabilitation, v. 2, p. 1-9, 2017b.

MEDEIROS, M. H. F.; ROCHA, F. C.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; HELENE, P. **Potencial de corrosão: influência da umidade, relação água/cimento, teor de cloretos e cobrimento**. Revista Ibracon de Estruturas e Materiais. v. 10, nº 4, p. 864-885, 2017c.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G. **Electrical resistivity of unsaturated concrete using diferente types of cement**. Construction and Buiding Materials. v. 107, p. 11-16, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. **Concrete: microstructure, properties and materials**. 3ª Edição em Inglês. Editora McGraw-Hill Companies. EUA, 2006.

MENDES, E. S. S.; OLIVEIRA, R. L. N.; CREMONEZ, C.; PEREIRA, E.; PEREIRA, E.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. **Electrical resistivity as a durability parameter for concrete design: Experimental data versus estimation by mathematical model**. Construction and Buiding Materials. v. 192, p. 610-620, 2018

MILLER, S. A.; CUNNINGHAM, P. R.; HARVEY, J. T. **Rice-based ash in concrete: A review of past work and potential environmental sustainability**. Resources, Conservation and Recycling. v. 146, p. 416-430, 2019.

MIRA, P.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. **Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete**. Cement and Concrete Research. v. 32, p. 683-689, 2002.

MOHSENI, E.; KAZEMI, M. J.; KOUSHKBAGHI, M.; ZEHTAB.; BEHFOROUZ, B. **Evaluation of mechanical and durability properties of fiber-reinforced**

lightweight geopolymer composites based on rice husk ash and nano-alumina. Construction and Building Materials. v. 209, p. 532-540, 2019.

MUNSHI, S.; SHARMA, R. P. **Investigation on the pozzolanic properties of rice straw ash prepared at different temperatures.** Materials Express. v. 8, nº 2, p. 157-164, 2018.

MUTHADHI, A.; KOTHANDARAMAN, S. **Optimum production conditions for reactive rice husk ash.** Material and Structures. v 43, p. 1303-1315, 2010.

NAGATAKI, S. OHGA, H. **Combined effect of carbonation and chloride on corrosion of reinforcement in fly ash concrete.** ACI Proceedings, 1992.

NAIR, D. G.; JAGADISH, K. S.; FRAAIJ, A. **Reactive pozolanas from rice husk ash: an alternative to cement for rural housing.** Cement and Concrete Research. v. 36, p. 1062–1071, 2006.

NEVILLE, A. M.; BROKS, J. J. **Concrete technology.** 2ª edição em inglês. Editora Pearson Education Limited. England, 2010.

NGALA, V.T.; PAGE, C. L. **Effect of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydreted cement paste.** Cement and Concrete Research, v. 27, p. 995-1007, 1997.

NUNES, D. G. **Carbonatação acelerada em concretos compostos com cinza de casca de arroz de diferentes teores de carbono grafítico** – Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2014.

OLUTOGE, F. A.; ADESINA, P. A. **Effects of rice husk ash prepared from charcoal-powered incinerator on the strength and durability properties of concrete.** Construction and Building Materials. v. 196, p. 386-394, 2019.

ORTOLAN, V., MANCIO, M e TUTIKIAN, B. **Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement.** Journal of Building Pathology and Rehabilitation. p. 1-10, 2016.

PARK, K. B.; KWON, S. J.; WANG, X. Y. **Analysis of the effects of rice husk ash on the hydration of cementitious materials.** Construction and Building Materials. v. 105, p. 196-205, 2016.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação.** – Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. **Carbonatação Acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil.** Ambiente Construído. v. 7, p. 7-20, 2007.

PHAM, S. T.; PRINCE, W. **Effects of Carbonation on the Microstructure of Cement Materials: Influence of Measuring Methods and of Types of Cement.**

International Journal of Concrete Structures and Materials, v. 8, nº 4, p. 327-333, 2014.

PLANETA ARROZ. Cachoeira do Sul: Casa Brasil Editores, 2006. Disponível em: <https://www.planetaarroz.com.br/noticias/2912/Geracao_de_energia_a_partir_de_casca_de_arroz_atrai_aportes>. Acesso em: 07 de maio 2018.

POURSAEE, A.; HANSSON, C. M. **Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution.** Cement and Concrete Research, v. 37, p. 1127–1133, 2007.

PU, Q.; JIANG, L.; XU, J.; CHU, H.; XU, Y.; ZHANG, Y. **Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete.** Construction and Building Materials. v. 28, p. 519-524, 2012.

QIU, Q.; GU, Z.; XIANG, J.; HUANG, C.; HONG, S.; XING, F.; DONG, B. **Influence of slag incorporation on eletrochemical behavior of carbonated cement.** Construction and Building Materials. v. 147, p. 661-668, 2017.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland** – Estudo em pasta. – Tese de doutorado –Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.; COELHO, A. C. V.; CINCOTTO, M. A. **Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials.** Revista Ibracon de Estruturas e Materiais. v. 8, p. 1-7, 2015.

RAISDORFER, J. W. **Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos** – Dissertação – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

RAYMENT, D. L.; MAJUDAR, A. J. **The composition of the C-S-H phases in Portland cement pastes.** Cement and Concrete Research. v. 12, p. 753-764, 1982.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N. P. **Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of lowamorphous silica content.** Construction and Building Materials. v.80, p. 56-68, 2015.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES ET EXPERTS DES MATÉRIAUX, SYSTÈMES DE CONSTRUCTION ET OUVRAGES. RILEM CPC-18. **Measurement of hardened concrete carbonation depth.** Materials and Structures, v. 21, n. 6, p. 453-55, 1988.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES ET EXPERTS DES MATÉRIAUX, SYSTÈMES DE CONSTRUCTION ET OUVRAGES. RILEM TC 116-PCD: **Permeability of concrete as a criterion of its durability: tests for a gas permeability of concrete.** Materials and Structures, v. 32, p. 174-179, 1999.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES ET EXPERTS DES MATÉRIAUX, SYSTÈMES DE CONSTRUCTION ET OUVRAGES. RILEM TC

154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. **Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method**. Materials and Structures. v. 37, p. 623-643, 2004.

ROUGEAU, P. Les résultats d'essais croisés AFREM: Essai de carbonation accélérée. In: Comptes-rendu des journées techniques – **AFPC-AFREM Durabilité des béton, méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité**. Toulouse, p. 87-103, 1997.

RUKZON, S. CHINDAPRASIRT, P. ; MAHACHAI, R. **Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash**. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. v. 16, nº 2, p. 242, 2010.

SAGOE-CRENTSILI, K. K.; GLASSER, F. P. **Analysis of the steel concrete interface**. Elsevier Applied Science. 3rd Symp. Corrosion of Reinforcement in Concrete, p. 74–96, 1990.

SARASWATHY, V.; SONG, H. W. **Corrosion performance of rice husk ash blended concrete**. Construction and Building Materials. v. 21, p. 1779-1784, 2007.

SEIDLER, N.; DAL MOLIN, D. C. **Influência das adições minerais e da resistência a compressão na carbonatação dos concretos**. Congresso Brasileiro do Concreto. Rio de Janeiro, 2006.

SHAH, V.; SCRIVENER, K.; BHATTACHARJEE, B.; BISHNOI, S. **Changes in microstructure characteristics of cement of cement paste on carbonation**. Cement and Concrete Research. v. 109, p. 184-197, 2018.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Relatório anual **SNIC 2013**. Disponível em: <http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2013.pdf>. Acesso em: 05 de Maio de 2018.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Números da indústria, **SNIC 2019**. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1585058407.pdf>>. Acesso em: 05 de Fev de 2020.

SOUSA COUTINHO, J. **The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures**. Cement e Concrete Composites. v. 25, p. 51-59, 2003.

STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. **Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review**. Cement and Concrete Research. v. 103, p. 35-48, 2018.

STUMPP, M. J. **Carbonatação de concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada** – Dissertação – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2003.

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU, J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES, L. P. **Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica**. Ambiente Construído. V.12, nº 2, p. 151-163, Porto Alegre, 2012.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 1. ed. London: Academic Press, 1990.

TAE-KYUN, K.; SEUNG-JAI, C.; JANG-HO, J.K.; YONG-SIK, C. EUNJONG, Y. **Performance based evaluation of carbonation resistance of concrete according to various curing conditions from climate change effect**. International Journal of Concrete Structures and Materials. v. 11, nº4, p. 687-700, 2017.

THIÉRY, M. **Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons** – Tese de Doutorado – Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2005.

THIÉRY, M.; DANGLA, P.; VILLAIN, G.; PLATRET, G. **A prediction model for concrete carbonation based on coupled CO₂-H₂O- ions transfers and chemical reactions**. International Conference On Durability of Building Materials and Components. France, 2005.

THOMAS, B. S. **Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 82 p. 3913–3923, 2018.

TORBATI-SARRAF, H.; POURSAEE. **Study of passivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using scanning electrochemical microscope (SECM)**. Materialia. v. 2, p. 19-22, 2018.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.

VAGHETTI, M. A. O. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos, com adições minerais** – Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2005.

VENQUIARUTO, S. D.; ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. **Carbonatação do concreto com altos teores de adições minerais e diferentes finuras**. IX Encontro Nacional de Tecnologia de Ambiente Construído. Foz do Iguaçu, Paraná, 2002.

VIEIRA, A. P.; TOLEDO FILHO, R. M.; TAVARES, L. M.; CORDEIRO, G. C. **Effect of particle size, porous structure and content of rice husk ash on the hydration process and compressive strength evolution of concrete**. Construction and Building Materials. v. 236, 2020.

VLOGER, N.; LINDEMANN, M.; DRABETZKI, P.; KUHNE, H. C. **Alternative pH-indicators for determination of carbonation depth on cement-based concretes**. Cement and Concrete Composites. v. 109, 2020.

WANG, S. **Quantitative kinetics of pozzolanic reactions in coal/cofired biomass fly ashes and calcium hydroxide (CH) mortars**. Construction and Building Materials, v. 51, p. 364-371, 2014.

WEI, X.; XIAO, L. **Kinetics parameters of cement hydration by electrical resistivity measurement and calorimetry**. Advances in Cement Research. v. 26, p. 187-193, 2014.

WOLF, J. **Influência do teor de calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco** – Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

XU, W.; LO, T. Y.; WANG, W.; OUYANG, D.; WANG, P.; XING, F. **Pozzolan reactivity of silica fume and ground rice husk ash as reactive silica in a cementitious system: A comparative study**. Materials. v. 9, 2016.

ZHANG, X. **Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste**. Journal of the American Ceramic Society. v. 83, p. 2600-2604, 2000.

ZAIN, M. F. M.; ISLAM, M. N.; MAHMUD, F.; JAMIL, M. **Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material**. Construction and Building Materials. v. 25, p. 798-805, 2011.

ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; BATIC, O. R.; ISAIA, G. C. **Alkali-silica reaction in mortars and concretes incorporating natural rice husk ash**. Construction and Building Materials. v. 36, p. 796-806, 2012.