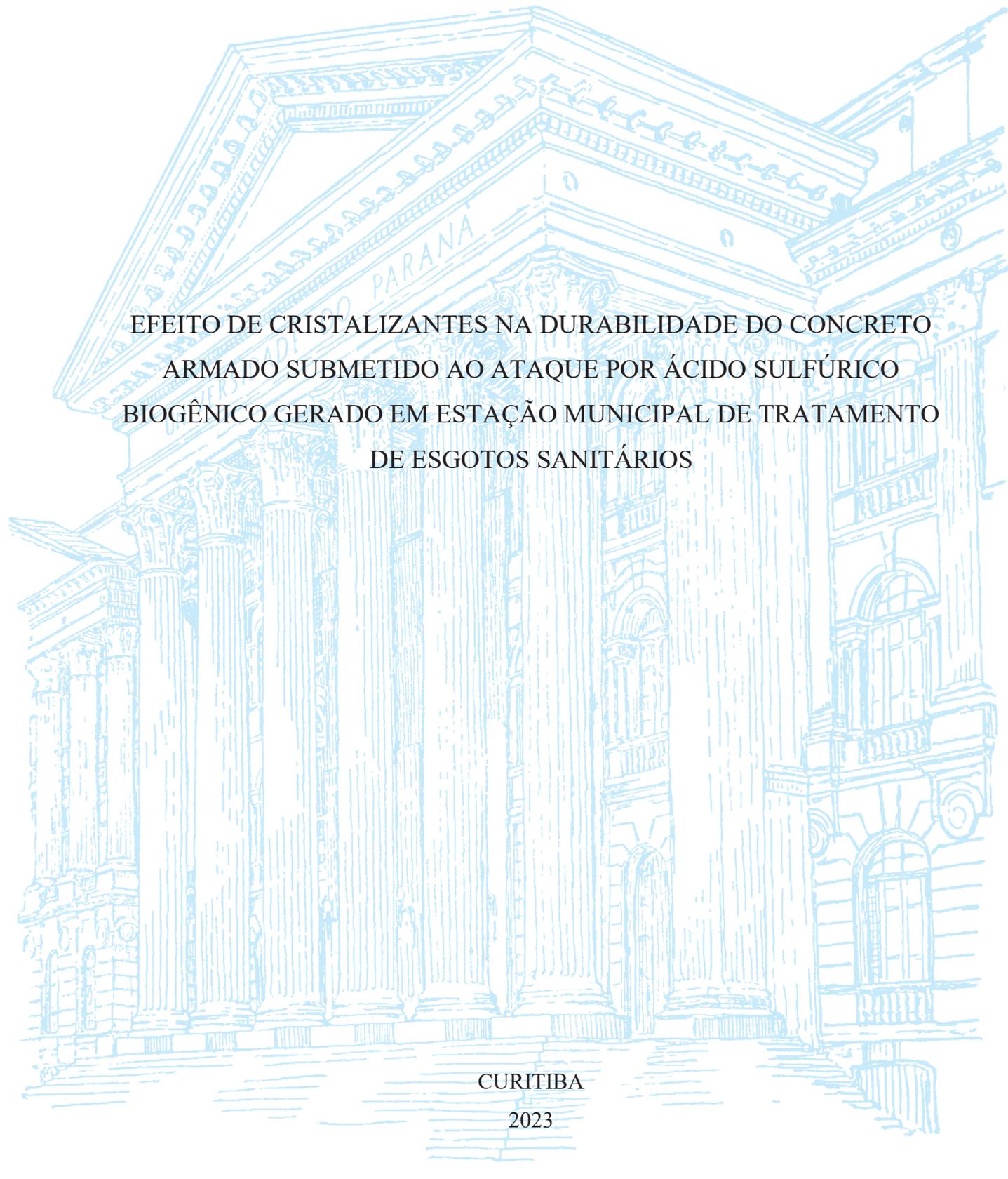


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JAYSON PEREIRA GODINHO



EFEITO DE CRISTALIZANTES NA DURABILIDADE DO CONCRETO  
ARMADO SUBMETIDO AO ATAQUE POR ÁCIDO SULFÚRICO  
BIOGÊNICO GERADO EM ESTAÇÃO MUNICIPAL DE TRATAMENTO  
DE ESGOTOS SANITÁRIOS

CURITIBA

2023

JAYSON PEREIRA GODINHO

EFEITO DE CRISTALIZANTES NA DURABILIDADE DO CONCRETO  
ARMADO SUBMETIDO AO ATAQUE POR ÁCIDO SULFÚRICO  
BIOGÊNICO GERADO EM ESTAÇÃO MUNICIPAL DE TRATAMENTO  
DE ESGOTOS SANITÁRIOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil, Área de concentração em Materiais e Estruturas, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros.

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Godinho, Jayson Pereira

Efeito de cristalizantes na durabilidade do concreto armado submetido ao ataque por ácido sulfúrico biogênico gerado em estação municipal de tratamento de esgotos sanitários / Jayson Pereira Godinho. – Curitiba, 2023.  
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros

1. Construção de concreto armado. 2. Ácido sulfúrico. 3. Águas residuais.  
4. Esgotos - Tratamento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. IV. Título.

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JAYSON PEREIRA GODINHO** intitulada: **EFEITO DE CRISTALIZANTES NA DURABILIDADE DO CONCRETO ARMADO SUBMETIDO AO ATAQUE POR ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO GERADO EM ESTAÇÃO MUNICIPAL DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor 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, 31 de Maio de 2023.

Assinatura Eletrônica  
12/06/2023 14:08:54.0

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
01/06/2023 12:09:19.0

CARLOS WELLIGTON DE AZEVEDO PIRES SOBRINHO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE PERNAMBUCO)

Assinatura Eletrônica  
31/05/2023 15:51:21.0

EDUARDO PEREIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Assinatura Eletrônica  
31/05/2023 15:37:24.0

ANTÔNIO ACACIO DE MELO NETO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO)

Assinatura Eletrônica  
01/06/2023 01:43:30.0

DIEGO JESUS DE SOUZA  
Avaliador Interno (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK)

Dedico este trabalho aos meus pais Amaildo e Helena, por serem as bases para me tornar a pessoa que sou hoje e também a minha esposa Vanessa que não mediu esforços para me ajudar nessa etapa tão importante da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que está acima de tudo, que guiou os meus passos nessa caminhada, me dando forças para continuar e sempre fazer o melhor.

Aos meus pais, Helena da Silva Pereira e Amaildo da Silva Godinho, por todo o amor, apoio e confiança em mim depositado durante todos os momentos da minha vida. A eles todo meu amor, admiração e respeito.

À minha esposa Vanessa Piffer, que permaneceu do meu lado sempre me incentivando e encorajando em todos os desafios e não mediu esforços para me ajudar nessa etapa tão importante da minha vida.

Aos meus tios Francisco Cassemiro Corrêa e Mailza da Silva Godinho, por me acolherem em sua casa em Curitiba, desde a época do mestrado, sempre fazendo todo o possível para me ajudar e me apoiar.

A toda a minha família, que direta, ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

Ao meu orientador, Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros, pelos conselhos, pelas orientações, conversas e o apoio dado durante todo o período do doutorado.

Aos membros da banca examinadora, pelas contribuições para a melhoria deste trabalho.

Aos professores e pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) pelos ensinamentos e apoio dado durante todo o período do doutorado.

A todos os colegas da UFPR, em especial, Guilherme, Mateus, Bruno, Roberto, Rafael, João, Analiet, Ana Paula, Andressa, Gustavo, Giovana, Eloise, Thaísa, Gilberto, Isaac, Janderson, Marcela, Maurício, Mauro, Pâmela, Paulo, Sandro, Tennison, Marion, Andreia, Carla, Dayane, Diogo, Fabrício, Isabela, Murilo e Natalia.

A todas as amigas forjadas durante o doutorado, por estarem ao meu lado, me apoiando, ajudando, aconselhando e tornado assim os meus dias mais felizes e produtivos.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) campus Curitiba, sede Centro Politécnico, setor de Tecnologia, pelo espaço cedido e apoio financeiro para realização desta pesquisa e a todos os demais professores do campus que me apoiaram nessa jornada.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro.

Ao Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções (PRC) da UFPR, liderado pelo professor Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros, pelo apoio.

Ao Laboratórios de Materiais e Estruturas (LAME) da UFPR pela estrutura e equipamentos cedidos para realização desta pesquisa.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Curitiba, sede Ecoville pela estrutura e equipamentos cedidos para realização desta pesquisa.

Ao Centro de Estudos de Engenharia Civil Professor Inaldo Ayres (CESEC) da UFPR pelo espaço cedido para realização desta pesquisa.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pela estrutura e equipamentos cedidos para realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Óptica de Raios-X (LORXI) da UFPR pela estrutura e equipamentos cedidos para realização desta pesquisa.

Ao Instituto Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (iLAMIR) pela estrutura e equipamentos cedidos para realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Geologia pela estrutura e equipamentos cedidos do Laboratório de Estudos Costeiros (LECOST) e Laboratório de Pesquisa em Microscopia (LAPEM) para realização desta pesquisa.

Ao IDD - Educação Avançada pelos equipamentos cedidos para realização desta pesquisa.

À Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), pelo espaço cedido para realização desta pesquisa e todo apoio.

Às empresas MC-Bauchemie, Penetron Brasil do grupo Penetron International Ltd., Buschle & Lepper S.A., Lubeco Ind. de Lubrificantes Vegetais, Viapol integrante do Euclid Group, Cimento Itambé, Concrebrás do grupo Itambé e Votorantim Cimentos, pelo apoio com a doação de produtos para a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito Obrigado!

Educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo.  
(Paulo Freire)

## RESUMO

É fundamental investigar a degradação do concreto causada pelo ácido sulfúrico de origem biogênica devido a vários fatores, incluindo questões sociais, ambientais e econômicas. Além disso, há uma falta de normas brasileiras e poucos estudos no país que identifiquem a melhor composição do concreto para resistir a esse tipo de ataque ou as soluções mais eficazes para proteger as estruturas de concreto quando expostas a esse agente agressivo. Deste modo, o objetivo do estudo foi avaliar o efeito de cristalizantes comerciais e da solução de silicato de sódio neutro ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) no aumento da durabilidade do concreto armado, submetido ao ataque sulfúrico de origem biogênica em uma ETE e de origem química em laboratório. Para atingir esse objetivo, foi realizada primeiramente a caracterização do concreto da ETE, no qual os testemunhos foram testados com ensaios microestruturais e mecânicos. Também foi definido em experimentos preliminares o teor ótimo da solução de silicato de sódio neutro, e ao final, foram moldados diferentes corpos de prova para a realização de diversos ensaios como velocidade de pulso ultrassônico (VPU), resistência à tração na flexão e à compressão, profundidade de neutralização, variação dimensional e de massa do concreto, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Como resultados em relação ao Capítulo 4, foi possível notar que o pH do interior das lajes se manteve acima da faixa de viragem da solução de fenolftaleína, a resistência à compressão se manteve acima daquela especificada em projeto, e por meio das análises microestruturais, foi possível identificar a presença de etringita e gipsita ao longo de toda a profundidade do testemunho da laje. Em relação ao Capítulo 5, somente foi possível verificar a influência do ataque ácido na VPU e resistência à compressão uniaxial após 56 dias de exposição, onde todos os concretos tiveram redução dos parâmetros mecânicos aos 91 dias. Ao final do estudo no Capítulo 6, foi constatado que a velocidade de deterioração e perda de massa são os melhores indicadores da durabilidade a longo prazo do concreto exposto ao ácido sulfúrico. Os concretos com cinza volante e cristalizantes comerciais apresentaram valores mais baixos desses parâmetros, indicando maior durabilidade. Os ensaios eletroquímicos de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão foram eficazes na avaliação da durabilidade dos corpos de prova armados, com os mesmos resultados favoráveis aos concretos com as adições mencionadas.

**Palavras-chaves:** Estação de tratamento de esgoto. Concreto armado. Ácido sulfúrico biogênico. Águas residuais. Produtos deletérios

## ABSTRACT

It is essential to investigate the degradation of concrete caused by biogenic sulfuric acid due to various factors, including social, environmental, and economic issues. In addition, there is a lack of Brazilian standards and few studies in the country that identify the best concrete composition to resist this type of attack or the most effective solutions to protect concrete structures when exposed to this aggressive agent. Thus, the objective of the study was to evaluate the effect of commercial crystallizers and neutral sodium silicate solution ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) on increasing the durability of reinforced concrete subjected to biogenic sulfuric acid attack in an ETE and chemical sulfuric acid attack in the laboratory. To achieve this objective, the concrete of the ETE was first characterized, where the specimens were tested with microstructural and mechanical tests. The optimal content of the neutral sodium silicate solution was also defined in preliminary experiments, and different specimens were molded for various tests, such as ultrasonic pulse velocity (UPV), flexural and compressive strength, neutralization depth, concrete dimensional and mass variation, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). As results in relation to Chapter 4, it was observed that the pH inside the slabs remained above the phenolphthalein turning range, the compressive strength remained above that specified in the project, and through microstructural analysis, the presence of ettringite and gypsum was identified throughout the depth of the slab specimen. In relation to Chapter 5, it was only possible to verify the influence of acid attack on UPV and compressive uniaxial strength after 56 days of exposure, where all concretes had a reduction in mechanical parameters after 91 days. At the end of the study in Chapter 6, it was observed that Portland cement composites with the addition of neutral sodium silicate were also susceptible to sulfuric acid degradation, but to a lesser extent when compared to those with the addition of alkaline sodium silicate. At the end of the study, it was found that the speed of deterioration and mass loss are the best indicators of long-term durability of concrete exposed to sulfuric acid. Concretes with fly ash and commercial crystallizers showed lower values of these parameters, indicating greater durability. Electrochemical tests of corrosion current density and corrosion potential were effective in evaluating the durability of reinforced specimens, with the same favorable results for concretes with the mentioned additions.

**Keywords:** Sewage treatment plant. Reinforced concrete. Biogenic sulfuric acid. Wastewater. Deleterious products.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Panorama geral do serviço de esgotamento sanitário no Brasil para o ano de referência 2021. ....	27
Figura 2 - Sequência resumida do processo de digestão anaeróbia de macromoléculas complexas (os números referem-se a percentagens, expressas como DQO digerida). ....	30
Figura 3 – Degradação do concreto armado em diferentes ETEs na região metropolitana de Curitiba-PR: A e B – Canaletas de escoamento do esgoto sanitário com armaduras expostas; C – Laje acima da canaleta com agregados expostos devido ao ataque por ácido sulfúrico; D – Canaleta com agregados expostos logo acima do nível de esgoto. ....	32
Figura 4 - Representação esquemática do ciclo do enxofre na rede de esgoto e sua na biodeterioração de materiais cimentícios. ....	33
Figura 5 – Composição granulométrica dos agregados. ....	40
Figura 6 - Difratoograma de Raios-X da cinza volante. ....	41
Figura 7 - Difratoograma de Raios-X do cimento Portland CP V ARI. ....	43
Figura 8 - Difratoograma de Raios-X das adições cristalizantes comerciais (M e P). ....	46
Figura 9 - Esquema do posicionamento dos transdutores para emissão e recepção da onda ultrassônica nos corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm. ....	47
Figura 10 – Ensaio de resistência à tração na flexão em corpos de prova prismático de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm. ....	48
Figura 11 - Ensaio de resistência à compressão em corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões aproximada de 4 cm x 4 cm x 8 cm. ....	49
Figura 12 – Ensaio de profundidade de neutralização em corpos de prova de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 8 cm frente a penetração por ácido sulfúrico. (A) Antes da aplicação da solução marcadora; (B) Após a aplicação da solução marcadora. ....	50
figura 13 – Ensaio de variação dimensional em corpos de prova de concreto. ....	51
Figura 14 - Metalização das amostras com ouro. ....	53
Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). ....	53
Figura 16 – Moinho de panelas utilizado para a pulverização das amostras de concreto. ....	54
Figura 17 – Porta amostra de alumínio utilizado na análise de DRX. ....	55
Figura 18 – Difratometro SHIMADZU, modelo XRD-7000 <i>X-ray diffractometer</i> . ....	55
Figura 19 - Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R. ....	56

Figura 20 – Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier FT-IR (Varian, modelo 640-IR). .....	57
Figura 21 – Exemplos de espectros de infravermelho com transformada de Fourier FT-IR. (A) Ylmén <i>et al.</i> (2009); (B) Alghamri <i>et al.</i> (2016). .....	58
Figura 22 - ETE da cidade de Curitiba-Brasil. (A) Visão geral; (B) Locais de retirada de amostras da parede da canaleta de escoamento do esgoto e de local da extração de testemunhos da laje.....	61
Figura 23 - Degradação do concreto da ETE da cidade de Curitiba-Brasil: A e B – Paredes das canaletas de escoamento do esgoto sanitário com armaduras expostas; C – Estruturas metálicas suplementares do reator UASB com intensa corrosão; D – Laje acima da canaleta de escoamento com agregados expostos. ....	61
Figura 24 – Locais de coleta das amostras de concreto do reator UASB: (A) Extração dos testemunhos da laje; (B) Laje sem contato direto com o efluente; (C) Parede da canaleta de escoamento do esgoto do reator com contato direto com o líquido. ....	62
Figura 25 – Fatiamento dos testemunhos. (A) retífica. (B) testemunho dividido em 8 fatias..	63
Figura 26 - Estereomicroscópio da marca Zeiss modelo SteREO Discovery.V12. ....	64
Figura 27 – Esquema do ensaio para a realização das leituras de potencial de corrosão.....	65
Figura 28 - Procedimento de capeamento com enxofre dos testemunhos.....	66
Figura 29 – Ensaio de resistência à compressão nos testemunhos extraídos. ....	68
Figura 30 – Ensaio de profundidade de neutralização. (A) antes da aspersão da solução de fenolftaleína; (B) após a aspersão da solução de fenolftaleína. ....	68
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cada uma das 8 fatias do testemunho extraído. ....	70
Figura 32 – EDS dos pontos indicados na Figura 31. ....	71
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias 1 e 8 do testemunho extraído. ....	72
Figura 34 – EDS dos pontos indicados na Figura 33. ....	73
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias 1 e 8 do testemunho extraído. ....	74
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias 1 e 8 do testemunho extraído. ....	75
Figura 37 – EDS dos pontos indicados na Figura 35 e Figura 36. ....	76
Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da parede do reator UASB da ETE.	77
Figura 39 - EDS dos pontos indicados na Figura 38. ....	78

Figura 40 – Microscopia óptica das fatias de 1 dos testemunhos de concreto das lajes da ETE. A e B – fatia 1; C e D - fatia 3; E – fatia 4; F – fatia 5; G – fatia 6; H – fatia 7; I – fatia 8. ....	80
Figura 41 - Armaduras oxidadas no interior do testemunho fatiado para as análises microestruturais. ....	81
Figura 42 – Espectros Raman de cada uma das 8 fatias do testemunho extraído. ....	82
Figura 43 - Difractogramas das camadas de concreto do testemunho extraído da laje de cobertura do reator UASB, com destaque à região de pico de máxima intensidade da etringita (E) e da gipsita (G). ....	83
Figura 44 - Difractogramas: paredes das canaletas do reator UASB, camadas superficiais (base e topo) e camada interna do testemunho, com destaque à região de pico de máxima intensidade da etringita (E) e da gipsita (G). ....	83
Figura 45 - Difractogramas do núcleo de concreto do núcleo extraído da laje de cobertura do reator UASB, com destaque para a região do pico de intensidade máxima do portlandita (P). ....	85
Figura 46 – Potencial de corrosão das barras de aço carbono do reator UASB. ....	86
Figura 47 - Testemunhos das lajes da ETE após as rupturas. ....	87
Figura 48 - Resistência à compressão axial dos testemunhos das lajes da ETE. ....	88
Figura 49 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em água saturada com cal. ....	97
Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do concreto aos 28 dias de cura em água saturada com cal: 1 ao 3 (AG-00); 4 e 5 (AG-01); 7 e 8 (AG-05); 6 e 9 (AG-10). ....	98
Figura 51 - EDS dos pontos indicados na Figura 50. ....	99
Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do concreto após 14 dias de ataque por ácido sulfúrico: 1 ao 3 (AS-00); 4 e 5 (AS-01); 6 e 7 (AS-05); 8 e 9 (AS-10). ....	100
Figura 53 - EDS dos pontos indicados na Figura 52. ....	101
Figura 54 – Corpos de prova de concreto após 14 dias de ataque por ácido sulfúrico químico. ....	102
Figura 55 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos tratamentos (a) AS-00, (b) AS-01, (c) AS-05 e (d) AS-10, após 182 dias de exposição ao ataque por ácido sulfúrico. ....	102
Figura 56 - Análise de FTIR das pastas de cimento contendo (A) 0%, (B) 1%, (C) 5% e (D) 10% de solução de silicato de sódio neutro aos 56 dias. ....	105

Figura 57 – Difractogramas dos tratamentos (A) AS-00, (B) AG-00, (C) AS-01 e (D) AG-01 após 0, 91 e 182 dias.....	107
Figura 58 - Difractogramas dos tratamentos (A) AS-05, (B) AG-05, (C) AS-10 e (D) AG-10 após 0, 91 e 182 dias.....	108
Figura 59 – Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU) após os 28 dias de cura, nos dois diferentes tipos de ambiente: A – solução de água saturada com cal; B – solução de ácido sulfúrico.....	109
Figura 60 - Resistência à compressão dos concretos ao longo do tempo de (a) amostras expostas à água com cal e (b) amostras expostas a solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	110
Figura 61 – Avaliação visual da aplicação de fenolftaleína nos corpos de prova com 10% de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> expostos à água saturada com cal após (a) 91 dias e (b) 182 dias; e solução 0,5% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , após (c) 91 e (d) 182 dias.....	111
Figura 62 – (a) Substância gelatinosa e (b) friabilidade dos corpos de prova imersos em solução 0,5% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	112
Figura 63 - Índice de vazios dos concretos ao longo do tempo de (a) amostras expostas à água com cal e (b) amostras expostas a solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	113
Figura 64 - Variação dimensional linear do concreto.....	114
Figura 65 - Variação de massa das amostras imersas em (a) água saturada com cal e (b) solução contendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	115
Figura 66 - Concretos de referência após 182 dias de exposição, sendo (a) superfície de amostras imersas em água saturada com cal e (b) desgaste superficial em amostras imersas em solução 0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	117
Figura 67 – Barras de aço carbono. (A) antes da limpeza; (B) após a limpeza.....	122
Figura 68 – Forma de madeira para moldagem dos corpos de prova prismáticos de concreto armado de dimensões 17 cm x 17 cm x 11 cm. ....	123
Figura 69 – Corpos de prova prismáticos de concreto armado de dimensões 17 cm x 17 cm x 11 cm, com barra de aço carbono de 6,3 mm de diâmetro: (A) esquema; (B) foto antes do isolamento completo da extremidade externa da barra. ....	123
Figura 70 – Esquema da sequência do isolamento da extremidade externa da barra de aço carbono. A – Contato com fio de cobre; B – Isolamento do fio com fita isolante autofusão; C – Isolamento do fio, da barra e da face inteira do concreto com sistema de dupla camada de proteção de epóxi + poliuretano. ....	124
Figura 71 – Ambientes de exposição dos corpos de prova. A - Tanque com água saturada com cal; B - Tanque com solução de ácido sulfúrico.....	125

Figura 72 – Ambiente de exposição na canaleta de distribuição do esgoto sanitário tratado de um reator UASB de uma ETE operada na cidade de Curitiba-PR. A – Vista frontal; B – Vista superior. ....	125
Figura 73 – Locais das medições da velocidade de degradação dos corpos de prova de concreto, indicados pelos círculos pequenos de borda vermelha e interior amarelo. ....	126
Figura 74 – Ensaio de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão em corpos de prova de concreto armado com o equipamento GECOR 10, da marca IDS S.L (Geocisa®). ....	129
Figura 75 – Ensaio de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão em corpos de prova de concreto armado com o equipamento potenciostato/galvanostato Bio-Logic SP-200. A – Indicação dos três tipos de eletrodos. B – Visão da gaiola de Faraday. ....	130
Figura 76 – Ensaio de caracterização nas idades iniciais de hidratação dos cinco diferentes concretos antes da exposição aos ambientes agressivos. A: Resistência à compressão; B: Resistência à tração na flexão; C: Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU). ....	132
Figura 77 – Seção transversal dos corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 8 cm após a aplicação da solução marcadora aos 350 dias de idade do concreto antes da exposição aos ambientes agressivos: (a) CP V; (b) R; (c) M; (d) P; (e) S. ....	133
Figura 78 – Ensaio eletroquímico dos concretos armados antes da exposição aos ambientes agressivos. A - Densidade de corrente de corrosão; B - Potencial de corrosão. ....	134
Figura 79 – Intensidade do pico principal de portlandita ao longo de 350 dias de idade do concreto referência (R) antes da exposição aos ambientes agressivos. ....	135
Figura 80 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de concreto com 950 dias de exposição. ....	136
Figura 81 - Difratogramas das amostras de concreto com 950 dias de exposição, com destaque à região de pico de máxima intensidade da gipsita ( $11,6^{\circ}2\theta$ ). ....	138
Figura 82 – Corpos de prova dos cinco diferentes concretos após 300 dias de exposição nos dois ambientes agressivos. ....	139
Figura 83 – Corpos de prova dos cinco diferentes concretos após 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos. ....	140
Figura 84 – Variação de massa dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos. A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE. ....	141
Figura 85 - Progressão da profundidade de descamação do concreto armado considerando os dados da Tabela 30. A - Topo dos corpos de prova do tanque com solução de ácido sulfúrico; B – Zona de molhagem e secagem dos corpos de prova da canaleta da ETE. ....	143

Figura 86 - Profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos após 300 dias de exposição. ....	144
Figura 87 - Profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos após 950 dias de exposição. ....	145
Figura 88 - Resistência à compressão uniaxial: A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE; C - Variação em percentual comparando os concretos do Tanque com solução de ácido sulfúrico com o Tanque com água com cal; D - Variação em percentual comparando os concretos da Canaleta da ETE com o Tanque com água com cal; E - Resistência à compressão uniaxial em MPa dos concretos no Tanque com água com cal. ....	147
Figura 89 – Velocidade de pulso ultrassônico (VPU): A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE; C - Variação em percentual comparando os concretos do Tanque com solução de ácido sulfúrico com o Tanque com água com cal; D - Variação em percentual comparando os concretos da Canaleta da ETE com o Tanque com água com cal; E - Velocidade de Pulso Ultrassônico dos concretos no Tanque com água com cal. ....	149
Figura 90 – Potencial de corrosão. A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE. ....	151
Figura 91 – Densidade de corrente de corrosão das barras de aço carbono do concreto armado para os dois ambientes agressivos. A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE. ....	152
Figura 92 - Barra de aço que sofreu corrosão homogênea antes da remoção da ferrugem. ...	155
Figura 93 - Perda de seção do aço da armadura ao longo do tempo para os corpos de prova de concreto expostos na canaleta da ETE, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990). ...	157
Figura 94 - Tempo para abertura de fissura no concreto armado para os corpos de prova expostos na canaleta da ETE, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990). ....	158

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição percentual do biogás formado na digestão anaeróbia do tratamento de esgoto.....	31
Tabela 2 - Trabalhos sobre a degradação do concreto/argamassa por ácido sulfúrico químico. ....	37
Tabela 3 - Propriedades físicas dos agregados. ....	39
Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas da cinza volante.....	41
Tabela 5 - Propriedades químicas do cimento Portland CP V-ARI por FRX.....	42
Tabela 6 - Propriedades físicas e mecânicas do cimento Portland CP V-ARI fornecidas pela fabricante com base nas normas da ABNT e ASTM.....	43
Tabela 7 - Características físicas do aditivo. ....	44
Tabela 8 - Características físicas e químicas dos dois tipos de soluções de silicato de sódio líquidos (neutro e alcalino). ....	44
Tabela 9 – Características físicas dos dois produtos cristalizantes comerciais. ....	45
Tabela 10 – Composição química aproximada das adições cristalizantes comerciais. ....	45
Tabela 11 - Propriedades químicas das adições cristalizantes comerciais (M e P) por FRX...	46
Tabela 12 – Posição dos picos mais intensos dos difratograma de Raios-X das principais espécies químicas da matriz cimentícia analisadas no presente estudo.....	56
Tabela 13 – Critério de avaliação do potencial de corrosão (eletrodo de referência: cobre-sulfato de cobre - Cu/CuSO <sub>4</sub> ). ....	66
Tabela 14 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre, alumínio e hidrogênio na etringita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 31. ....	71
Tabela 15 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre e hidrogênio na gipsita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 33. ....	73
Tabela 16 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre, alumínio e hidrogênio na etringita em relação aos gráficos de EDS da Figura 37.....	76
Tabela 17 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre e hidrogênio na gipsita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 38. ....	78
Tabela 18 - Definição dos tratamentos e condições de exposição. ....	93
Tabela 19 - Consumo de materiais (kg/m <sup>3</sup> ) para cada proporção de mistura dos concretos. ...	94
Tabela 20: Consumo de materiais (kg/m <sup>3</sup> ) para cada proporção de mistura das pastas. ....	95
Tabela 21 - Proporção dos elementos cálcio, oxigênio e hidrogênio no hidróxido de cálcio (portlandita) em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 50.....	99

Tabela 22 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre, alumínio e hidrogênio na etringita e gipsita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 52.....	101
Tabela 23 - Proporção dos componentes da gipsita (teórica versus pontos da Figura 55).....	103
Tabela 24 - Profundidade média de neutralização dos corpos de prova em exposição ao ataque por ácido sulfúrico.....	111
Tabela 25 – Formulações dos cinco diferentes concretos.....	121
Tabela 26 - Critério de avaliação dos resultados das medidas de potencial de corrosão (eletrodo de referência: cobre-sulfato de cobre - Cu/CuSO <sub>4</sub> ).....	128
Tabela 27 - Critério de avaliação do nível de corrosão (eletrodo de referência: cobre-sulfato de cobre - Cu/CuSO <sub>4</sub> ).....	128
Tabela 28 – Quantidade total de corpos de provas.....	131
Tabela 29 - Proporção dos componentes da gipsita (Composição teórica versus pontos da Figura 80).....	137
Tabela 30 – Velocidade de degradação dos cinco diferentes concretos após 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos.....	141
Tabela 31 - Profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes após 950 dias de exposição.....	145
Tabela 32 - Valores utilizados para os cálculos de perda de seção da armadura e tempo de abertura de fissuras para os corpos de prova de concreto expostos na canaleta da ETE.....	156

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFm	- Monossulfoaluminato
AFt	- Etringita
AGV	- Ácidos graxos voláteis
AT	- Alcalinidade Total
AV	- Ácidos Voláteis
C	- Carbono
CaCO <sub>3</sub>	- Carbonato de cálcio
Ca <sup>2+</sup>	- Cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	- Hidróxido de cálcio
CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Ferrato de cálcio
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de carbono
CH <sub>4</sub>	- Metano
C-H	- Hidróxido de cálcio
C-S-H	- Silicato de cálcio hidratado
CV	- Coeficiente de Variação
DBO <sub>5</sub> <sup>20</sup>	- Demanda Bioquímica de Oxigênio (leitura por cinco dias à 20 °C)
DRX	- Difração de raios-X
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
DVP	- Desvio Padrão
EEDA	- Estado de Equilíbrio Dinâmico Aparente
ETE	- Estação de Tratamento de esgoto
FA	- Filtro Anaeróbio
HAc	- Ácido acético
ICDD	- International Center for Diffraction Data
K <sup>+</sup>	- Potássio
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- Carbonato de potássio
Máx	- Máximo
Méd	- Média
Mín	- Mínimo
MIC <sup>1</sup>	- Microbiologically Induced Corrosion
MIC <sup>2</sup>	- Microbiologically Influenced Corrosion

N	- Nitrogênio
NT	- Nitrogênio Total
N-amon	- Nitrogênio Amoniacal
N-NH <sub>3</sub>	- Amônia
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- Nitrogênio Amoniacal
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	- Nitrito
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- Nitrato
N-NTK	- Nitrogênio Total Kjeldahl
N <sub>2</sub>	- Nitrogênio Gasoso
O <sub>2</sub>	- Oxigênio Gasoso
OH <sup>-</sup>	- Íon hidroxila
P	- Fósforo total
PVC	- Policloreto de Polivinila
Q	- Vazão
RALF	- Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado
SNIS	- Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
ST	- Sólidos Totais
TDH	- Tempo de Detenção Hidráulica
UAHB	- Reator Anaeróbio Híbrido
UASB	- Reator Anaeróbio de Manta de Lodo de Fluxo Ascendente
UNT	- Unidades Nefelométricas de Turbidez

## LISTA DE SÍMBOLOS

© - copyright

@ - arroba

® - marca registrada

$\Sigma$  - somatório de números

$\Pi$  - produtório de números

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.2 OBJETIVO .....	26
1.2.1 Objetivo geral .....	26
1.2.2 Objetivos específicos .....	26
1.3 JUSTIFICATIVA .....	27
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>30</b>
2.1 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATORES BIOLÓGICOS .....	30
2.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CONCRETO POR ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO .....	32
<b>3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO</b> .....	<b>39</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	39
3.1.1 Agregados .....	39
3.1.2 Pozolana (Cinza Volante) .....	40
3.1.3 Aglomerantes .....	41
3.1.4 Água de amassamento .....	44
3.1.5 Aditivo superplastificante .....	44
3.1.6 Produtos cristalizantes .....	44
3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS .....	47
3.2.1 Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU) .....	47
3.2.2 Resistência à tração na flexão .....	48
3.2.3 Resistência à compressão uniaxial .....	49
3.2.4 Profundidade de neutralização .....	50
3.2.5 Variação dimensional linear do concreto .....	50
3.2.6 Variação de massa .....	52
3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	52
3.2.8 Difratomia de raios X (DRX) .....	54
3.2.9 Espectroscopia Raman .....	56
3.2.10 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	57
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	58

<b>4 ESTUDO DE CASO DA DEGRADAÇÃO DE CONCRETO ARMADO POR ÁCIDO SULFÚRICO BIOTÉGICO GERADO EM ESTAÇÃO MUNICIPAL DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS .....</b>	<b>59</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	59
4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	60
4.2.1 Coleta das amostras do concreto degradado.....	60
4.2.2 Profundidade de neutralização .....	62
4.2.3 Fatiamento dos testemunhos de concreto .....	63
4.2.4 Ensaio microestruturais.....	63
4.2.5 Microscopia óptica do concreto.....	64
4.2.6 Potencial de corrosão das barras de aço carbono do reator UASB .....	64
4.2.7 Resistência à compressão axial.....	66
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
4.3.1 Profundidade de neutralização .....	68
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	69
4.3.3 Microscopia óptica do concreto.....	80
4.3.4 Espectroscopia Raman e Difractometria de raios-X (DRX) .....	81
4.3.5 Potencial de corrosão das barras de aço carbono do reator UASB .....	85
4.3.6 Resistência à compressão axial das lajes da ETE.....	87
4.3.7 Sugestões de possíveis técnicas de reabilitação com base na literatura .....	89
4.4 CONCLUSÕES.....	90
<b>5 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO NEUTRO JUNTAMENTE COM CINZA VOLANTE NA DURABILIDADE DE CONCRETOS SUBMETIDOS AO ATAQUE COM ÁCIDO SULFÚRICO QUÍMICO.....</b>	<b>92</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	92
5.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	93
5.2.1 Delineamento experimental.....	93
5.2.2 Ensaio microestruturais.....	94
5.2.3 Profundidade de neutralização .....	95
5.2.4 Índice de vazios .....	95
5.2.5 Variação dimensional linear e de massa.....	96
5.3 RESULTADOS .....	96

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) .....	96
5.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	103
5.3.3 Difratometria de Raios-X (DRX) .....	106
5.3.4 Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU) .....	109
5.3.5 Resistência à compressão .....	110
5.3.6 Profundidade de neutralização .....	111
5.3.7 Índice de vazios .....	113
5.3.8 Variação dimensional linear .....	114
5.3.9 Variação de massa .....	115
5.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	116
5.5 CONCLUSÕES .....	118
<b>6 COMPARAÇÃO DE CRISTALIZANTES COMERCIAIS, SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO NEUTRO (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) E CINZA VOLANTE NA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO EXPOSTO AO ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO E QUÍMICO .....</b>	<b>119</b>
6.1 INTRODUÇÃO .....	119
6.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	120
6.2.1 Variáveis independentes .....	120
6.2.2 Variáveis dependentes .....	121
6.2.3 Ensaio microestruturais .....	121
6.2.4 Procedimento de limpeza e isolamento das barras de aço carbono .....	122
6.2.5 Cura e ambientes de exposição .....	124
6.2.6 Velocidade de degradação e variação de massa .....	126
6.2.7 Avaliação da passivação e da corrosão do aço carbono do concreto armado .....	127
6.2.8 Quantidade total de corpos de provas .....	130
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	131
6.3.1 Caracterização do concreto antes da exposição aos ambientes agressivos .....	131
6.3.2 Ensaio microestruturais após a exposição aos ambientes agressivos .....	136
6.3.3 Velocidade de degradação e variação de massa após a exposição aos ambientes agressivos .....	138
6.3.4 Profundidade de neutralização após a exposição aos ambientes agressivos .....	144
6.3.5 Ensaio mecânicos .....	146
6.3.6 Corrosão do aço carbono do concreto armado após a exposição aos ambientes agressivos .....	150

6.3.7 Análise de vida útil do concreto armado após a exposição aos ambientes agressivos..	153
6.4 CONCLUSÕES .....	159
<b>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>161</b>
7.1 CONCLUSÕES GERAIS .....	161
7.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	162
7.3 ATUAÇÃO EM PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS.....	162
7.3.1 Artigos relacionados a degradação de concreto armado por ácido sulfúrico biogênico	162
7.3.2 Outros artigos dentro do Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções .....	164
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>166</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A degradação do concreto ocasionada pelo ataque por ácido sulfúrico biogênico ( $H_2SO_4$ ), também chamado de corrosão microbiologicamente induzida (CMI), do inglês *microbiologically induced corrosion* (MIC<sup>1,2</sup>), foi estudado inicialmente por Parker (1945), quando o mesmo autor descobriu que não somente os sulfatos eram os responsáveis por essa corrosão, mas sim um complexo mecanismo de degradação, que envolviam comunidades de micro-organismos, entre outros fatores.

Nas primeiras pesquisas realizadas sobre o assunto, os autores acreditavam que os maiores danos ao concreto ocorriam pela presença de altas concentrações de sulfatos nos esgotos, mas posteriormente foi descoberto que na verdade um dos grandes problemas é o acúmulo de ácido sulfúrico em certos locais do sistema de coleta e tratamento dos esgotos (ATTIOGBE; RIZKALLA, 1988).

Nas tubulações e estações de tratamento de esgoto sanitário (ETEs), o líquido transportado possui vários compostos dissolvidos que são agressivos ao concreto das estruturas, e dentre eles, compostos de enxofre que são facilmente oxidados por bactérias do gênero *Thiobacillus sp.* e transformam esses compostos em ácido sulfúrico biogênico (PINTO; TAKAGI, 2007).

O ácido sulfúrico reage com a matriz cimentícia formando gipsita e etringita, produtos estes que são associados a expansões, em relação aos produtos que deram origem, em torno de 2 vezes e 7 vezes, respectivamente (BONEN, 1993; WAFI, 1994; MONTENY *et al.*, 2000).

Deste modo, essas expansões geram tensões internas e deterioração do concreto, ocasionando o aparecimento de microfissuras, que podem gerar vias de corrosão por outros agentes e até mesmo chegar na armadura. Além dessas expansões, ocorre a dissolução do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), influenciando na perda de resistência do concreto (HUSNI *et al.*, 2012; GODINHO; MEDEIROS, 2021).

Existem diversas formas de mitigar a degradação dos compostos hidratados do cimento causada pelo ataque por ácido sulfúrico. Uma dessas formas é a utilização de componentes químicos cristalizantes. O silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ), por exemplo, é uma adição química cristalizante que tem sido estudada como uma opção para reduzir os efeitos da degradação biogênica dos elementos de concreto causados por ácido sulfúrico (ALANI; FARAMARZI, 2014; PEYVANDI *et al.*, 2013).

O aditivo cristalizante age de forma a cicatrizar fissuras, fechar poros e reduzir a permeabilidade dos concretos e argamassas, impedindo que substâncias agressivas penetrem na

estrutura. Quando em contato com os compostos hidratados do cimento, o silicato de sódio sofre uma recombinação química, consumindo Portlandita e formando C-S-H. Isso resulta na diminuição da permeabilidade da matriz cimentícia (THOMPSON *et al.*, 1997; MEDEIROS, 2008; MEDEIROS; PEREIRA; HELENE, 2012; AZARSA; GUPTA; BIPARVA, 2019).

## 1.2 OBJETIVO

### 1.2.1 Objetivo geral

Estudar o efeito de cristalizantes comerciais e de solução de silicato de sódio neutro ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) com diferentes teores no aumento da durabilidade e elevação da vida útil do concreto armado submetido ao ataque por ácido sulfúrico de origem biogênica em uma ETE e de origem química em laboratório.

### 1.2.2 Objetivos específicos

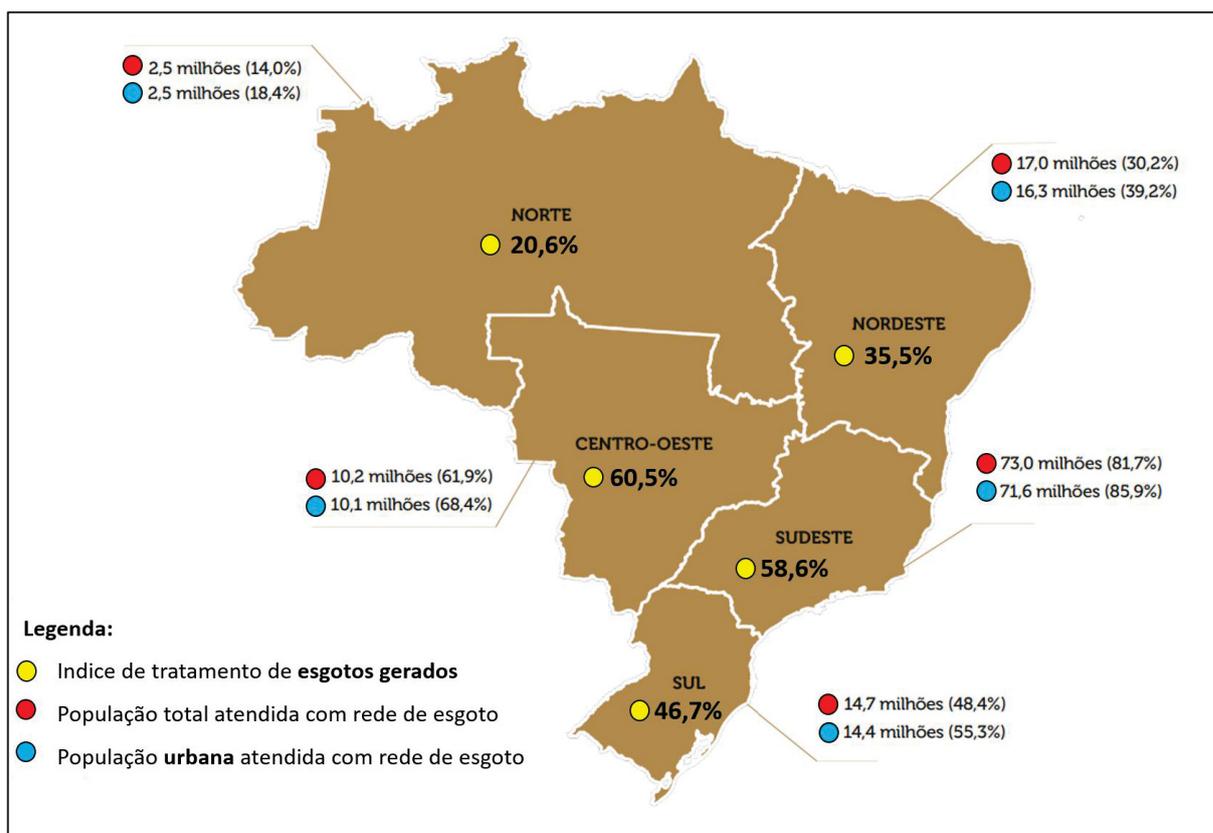
- Realizar uma inspeção em uma estação de tratamento de esgoto, com o objetivo de investigar se o ataque por ácido sulfúrico biogênico causa degradação apenas superficial no concreto ou se o material é danificado em toda a sua profundidade;
- Realizar um estudo sobre a eficácia da combinação de cinza volante (como adição complementar) e solução de silicato de sódio neutro (como agente cristalizante) na redução da deterioração causada pelo ácido sulfúrico de origem química em laboratório;
- Estudar o impacto de cristalizantes comerciais, da solução de silicato de sódio neutro ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e a adição de cinza volante na durabilidade e vida útil do concreto armado submetido ao ataque por ácido sulfúrico, tanto de origem biogênica em ETEs, quanto de origem química em ambiente laboratorial.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

O tratamento dos esgotos sanitários no Brasil ainda é precário e preocupante. De acordo com o “Diagnóstico Temático: Serviços de Água e Esgoto para o ano de referência 2021”, realizado pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento Básico (SNIS), as redes de esgotos atendem 55,8% da população total (117,3 milhões de habitantes) e 64,1% da população urbana (114,8 milhões habitantes) da amostra do diagnóstico (BRASIL, 2022).

Ainda segundo o diagnóstico do SNIS, apenas 51,2% do total de esgotos gerados recebem tratamento adequado. É possível observar na Figura 1, que esses números variam significativamente entre as diferentes macrorregiões do país, com índices que variam de 20,6% na região Norte a 60,5% na região Centro-Oeste (BRASIL, 2022). Essa disparidade ressalta a necessidade urgente de investimentos e melhorias no sistema de tratamento de esgotos em todo o país.

Figura 1 – Panorama geral do serviço de esgotamento sanitário no Brasil para o ano de referência 2021.



Fonte: Adaptado do Diagnóstico Temático: Serviços de Água e Esgoto (BRASIL, 2022).

Mesmo com esse cenário de esgotamento sanitário precário no Brasil, os investimentos em sistemas de esgotos subiram de R\$ 5,89 bilhões em 2020, para R\$ 7,35 bilhões em 2021

(BRASIL, 2022). Um dos principais motivos para esse elevado aumento dos investimentos está no fato do governo federal sancionar a Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020, que atualiza o marco legal do saneamento básico e tem por objetivo aumentar o acesso à água potável para 99% da população até o ano de 2033. Além disso, até essa data, o tratamento e a coleta de esgoto devem atingir a marca de 90%. Segundo o próprio governo, estima-se que o custo total para alcançar a universalização dos serviços seja de aproximadamente R\$ 700 bilhões. Esse valor considera a necessidade de investimentos na expansão da infraestrutura, bem como recursos para a reposição dos ativos existentes. Assim, é evidente a existência de uma demanda por obras de infraestrutura como estações municipais de tratamento de esgotos sanitários.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2014), o saneamento básico precário é uma grave ameaça à saúde humana e ainda é associada à pobreza, afetando principalmente a população de baixa renda mais vulnerável devido à subnutrição e muitas vezes pela higiene inadequada. Segundo a OMS (2014), para cada US\$ 1 de investimento em saneamento básico, os governos dos países em desenvolvimento economizariam US\$ 5,5 com despesas hospitalares decorrentes das doenças relacionadas ao saneamento básico precário.

De acordo com um estudo realizado pela Funasa (2010) sobre os impactos na saúde e no sistema único de saúde decorrentes de agravos relacionados a um saneamento ambiental inadequado, os municípios que apresentam os piores índices de atendimento de esgotamento sanitário também registram as maiores taxas de internações hospitalares por doenças diarreicas. Segundo o IBGE (2012), no Brasil as internações hospitalares por doenças diarreicas representam, em média, mais de 80% das doenças relacionadas ao saneamento básico precário.

As consequências do esgotamento sanitário inadequado também estão relacionadas à degradação ambiental, pois a poluição, ocasionada pelo aumento da concentração de matéria orgânica, nutrientes e em alguns casos, substâncias tóxicas nos corpos hídricos, acarreta também como consequência problemas estéticos e recreacionais nos corpos d'água, como: condições anaeróbias no fundo dos corpos d'água, eventuais mortandades de peixes (pela diminuição do teor de oxigênio dissolvido na água e presença de substâncias tóxicas), maior dificuldade e elevação nos custos de tratamento da água, dentre outros problemas (SPERLING, 2007).

Como forma de minimização dos diversos problemas ocasionados pelo despejo inadequado dos esgotos sanitários sem tratamento no ambiente, é necessário a aplicação dos sistemas de esgotamento sanitário para melhorar os índices de atendimento no Brasil e também para melhorar a saúde pública da sociedade, com a construção de novas redes coletoras, com materiais mais resistentes a corrosão, evitando a contaminação dos solos e lençol freático, e

novas estações de tratamento de esgoto (ETE) eficazes, para que após o tratamento dos esgotos sanitários, os mesmos sejam lançados com o mínimo de carga orgânica, nutrientes e outros contaminantes nos corpos hídricos.

Perante o exposto, o estudo da degradação do concreto por ácido sulfúrico microbiologicamente induzida é necessário por diversos motivos, incluindo aspectos sociais, ambientais e econômicos. Além disso, ainda não existem normas brasileiras e são poucos os estudos no Brasil que demonstrem a melhor composição do concreto para resistir a esse tipo de ataque, bem como as melhores soluções para proteger a estrutura do concreto.

Um concreto resistente e com longa vida útil é fundamental para a construção de obras de saneamento, mas a proposta de um concreto com novos aditivos deve também considerar outros aspectos positivos, como preço acessível, boa trabalhabilidade durante a concretagem, fácil acesso aos componentes, dentre outros aspectos positivos.

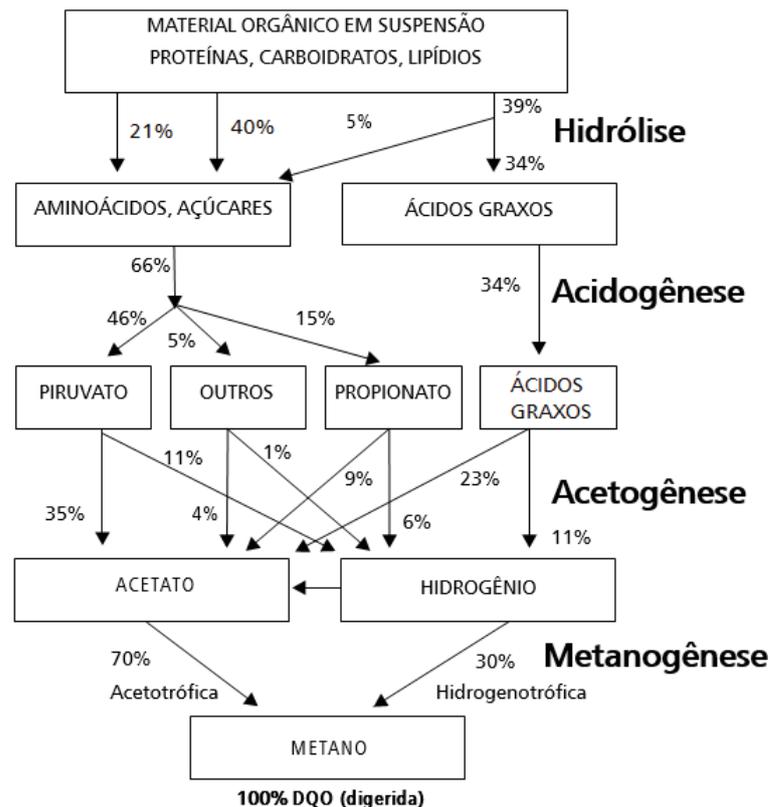
Mesmo os concretos especiais, com alta resistência ao ácido sulfúrico de origem química, podem ser degradados e corroídos pelo ácido sulfúrico de origem biogênica (MONTENY *et al.*, 2000). Isso ocorre porque o ataque biogênico é complexo e envolve vários mecanismos que atuam simultaneamente, em efeito sinérgico, intensificando a degradação do concreto ao longo do tempo (MONTENY *et al.*, 2000).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATORES BIOLÓGICOS

A etapa inicial para a mitigação da degradação de estruturas de concreto, pelo ataque por ácido sulfúrico biogênico, é o entendimento do processo de tratamento de esgoto pela digestão anaeróbia. De acordo com Campos *et al.* (1999), o processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica é realizado por diferentes micro-organismos que agem simbioticamente em quatro diferentes fases denominadas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2).

Figura 2 - Sequência resumida do processo de digestão anaeróbia de macromoléculas complexas (os números referem-se a percentagens, expressas como DQO digerida).



Fonte: Adaptado de Campos *et al.* (1999).

Em paralelo aos processos fermentativos mencionados anteriormente, que resultam na produção de biogás contendo  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , podem ocorrer outros processos. Embora não haja oxigênio dissolvido nessa fase, podem existir oxidantes alternativos que permitem o

crescimento de bactérias que utilizam o catabolismo oxidativo. Exemplos desses oxidantes incluem o nitrato e o sulfato. O nitrato pode ser utilizado como um oxidante, sendo reduzido a nitrogênio molecular por meio do processo de desnitrificação, enquanto o sulfato pode ser reduzido a sulfeto. Na prática, a redução do sulfato a sulfeto é a mais relevante, pois as concentrações de nitrato encontradas nos esgotos sanitários geralmente são baixas, enquanto as concentrações de sulfato podem ser significativas (KASPAR; WUHRMANN, 1978; GERARDI, 2006; WEILAND, 2010).

Em digestores anaeróbios, a redução biológica de sulfato é frequentemente vista como um processo indesejável devido à sua capacidade de oxidar material orgânico, impedindo a produção de metano e resultando na formação de gás sulfídrico. Esse gás é altamente corrosivo e emite um odor desagradável tanto na fase líquida quanto no biogás, além de poder ser tóxico para as arqueias metanogênicas. No entanto, em circunstâncias específicas, a redução de sulfato pode ser benéfica. Em casos de tratamento de águas residuais industriais ou lodos com metais pesados tóxicos para as arqueias metanogênicas, a presença de H<sub>2</sub>S pode ajudar a estabilizar o reator, precipitando esses metais no lodo (SPEECE, 1996; ZIEMINSKI; FRAC, 2012; SENTÜRK; INCE; ENGIN, 2014).

Na Tabela 1 é fornecida a composição típica do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia de esgotos sanitários. Nesse processo fermentativo microbiano, como mencionado previamente, a matéria orgânica é convertida em biogás na ausência de oxigênio livre, com predominância de CH<sub>4</sub> (metano) e CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono).

Tabela 1 - Composição percentual do biogás formado na digestão anaeróbia do tratamento de esgoto.

Gases	Lobato (2011) (%)	Noyola; Sagastume; Hernández (2006) (%)	Azevedo (2000) (%)	Azevedo Netto (1961) (%)
Metano (CH <sub>4</sub> )	60 - 85	70 - 80	55 - 75	54 - 77
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	5 - 15	5 - 10	25 - 45	14 - 34
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	0 - 3	-	-	0 - 11
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	10 - 25	10 - 25	0 - 3	0 - 9
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	traços	-	0 - 1	0 - 2
<b>Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b>	<b>0 - 1</b>	-	<b>0 - 1</b>	<b>0,004 - 0,9</b>
Amônio (NH <sub>3</sub> )	-	-	0 - 0,5	-
Monóxido de carbono (CO)	-	-	0 - 0,01	-

Fonte: Godinho (2017).

## 2.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CONCRETO POR ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO

A degradação do concreto armado é comum em unidades de coleta, transporte e tratamento de esgotos sanitários. Esse problema é muito frequente e acarreta prejuízos financeiros e ao meio ambiente como um todo. Isso ocorre devido ao vazamento de esgotos através das fissuras das tubulações e outras unidades de concreto, consequência da expansão das armaduras corroídas, como é possível observar na Figura 3 (PARKER, 1945; MONTENY *et al.*, 2000; HOPPE FILHO *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2018).

Figura 3 – Degradação do concreto armado em diferentes ETEs na região metropolitana de Curitiba-PR: A e B – Canaletas de escoamento do esgoto sanitário com armaduras expostas; C – Laje acima da canaleta com agregados expostos devido ao ataque por ácido sulfúrico; D – Canaleta com agregados expostos logo acima do nível de esgoto.

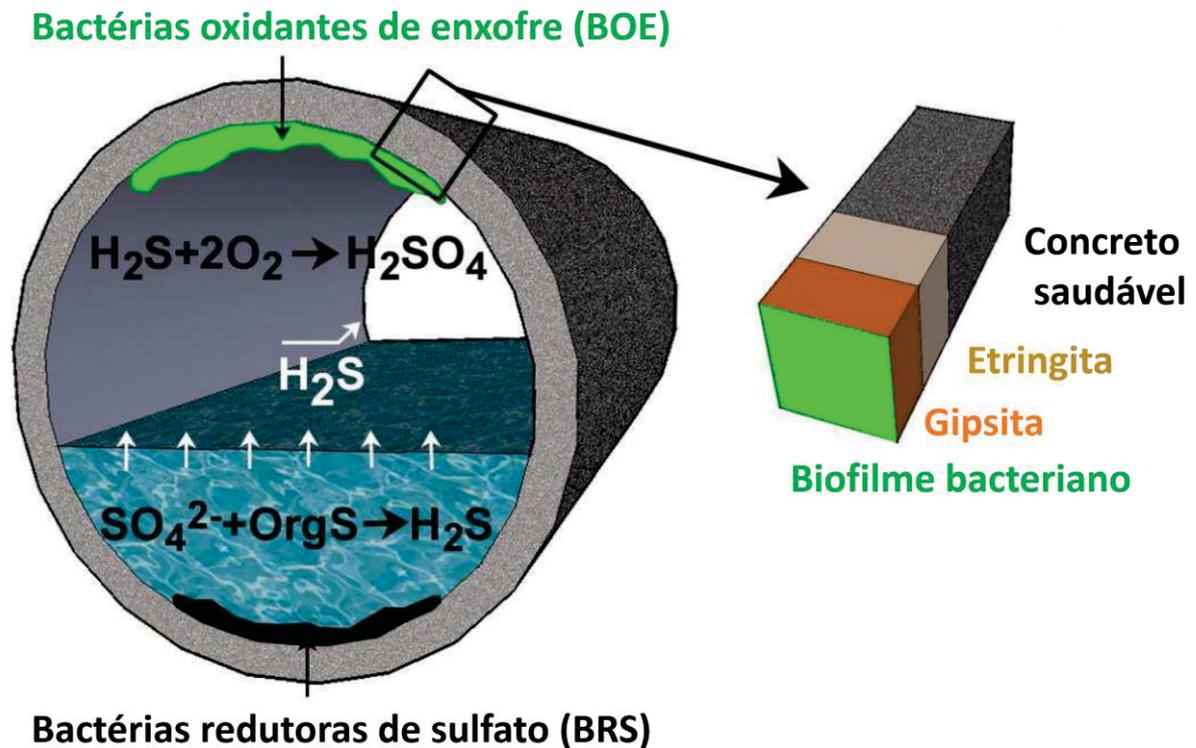


Fonte: O autor (2023).

No estado do Paraná, o processo de tratamento mais frequente dos esgotos sanitários é a digestão anaeróbia realizada em reatores UASB e RALF, no qual essa atividade bacteriana, além de degradar a matéria orgânica, cria também um ciclo paralelo de enxofre (Figura 4), com a presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS), do inglês *sulfate-reducing bacteria* (SRB), que reduzem o sulfato à ácido sulfídrico e gás sulfídrico (ATTAL *et al.*, 1992; MONTENY *et al.*, 2000).

Esse gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) reage abioticamente com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do ar atmosférico, formando enxofre elementar ( $\text{S}$ ), que se deposita nas paredes de concreto dos reatores. Além disso, com a temperatura adequada e outros fatores, as bactérias oxidantes de enxofre (BOE), do inglês *sulfur-oxidizing bacteria* (SOB), do gênero *Thiobacillus sp.* se proliferam e convertem moléculas contendo enxofre em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como é possível observar na Figura 4. Isso ocorre por conta da redução do pH pela formação desses ácidos, pela disponibilidade de nutrientes e por causa das oscilações de nível do esgoto na ETE, que cria uma região úmida, mas não saturada que é favorável ao desenvolvimento bacteriano (MONTENY *et al.*, 2000; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010; EŠTOKOVA *et al.*, 2012).

Figura 4 - Representação esquemática do ciclo do enxofre na rede de esgoto e sua na biodeterioração de materiais cimentícios.



Fonte: Adaptado de Herisson *et al.* (2012).

O ácido sulfúrico biogênico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), em contato com o concreto, reage com a Portlandita (Hidróxido de Cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), formando gipsita ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Essa gipsita formada passa a reagir com o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, formando a etringita, que é associada a uma expansão em torno de 7 vezes, ao ponto que a gipsita possui somente

uma expansão em torno de 2 vezes (BONEN, 1993; WAFA, 1994; MONTENY *et al.*, 2000; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010; EŠTOKOVA *et al.*, 2012).

A formação desses compostos expansivos ocorre em virtude do consumo de íons de cálcio da portlandita. Esse consumo excessivo de portlandita e em consequência a baixa reserva alcalina do concreto, acarreta a descalcificação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) para repor a demanda de cálcio do sistema, o que resulta na geração de sílica gel, que possui baixa resistência mecânica. O principal problema da formação de etringita (fase AFt) é que esse produto é expansivo e causa a formação de fissuras, que por sua vez permitem a entrada de outros agentes agressivos ao concreto (MONTENY *et al.*, 2000; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010).

Reduções de pH, presença de sulfatos proveniente do próprio esgoto, entre outros fatores, causam a instabilidade da etringita (fase AFt), e tem como consequência a descalcificação e formação de gipsita. Deste modo, a etringita é um produto intermediário da degradação do concreto por ácido sulfúrico de origem biogênica, uma vez que a gipsita é o produto final dessa degradação (MONTENY *et al.*, 2000; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010).

Diante dos desafios previamente mencionados associados à degradação do concreto causada pelo ácido sulfúrico biogênico, que resulta em impactos significativos tanto no meio ambiente quanto na sociedade como um todo, vários pesquisadores empreende esforços para mitigar ou minimizar esses efeitos. Esses estudos buscam não apenas compreender os mecanismos químicos e físicos associados a degradação, mas também desenvolver estratégias práticas e eficazes para enfrentar a degradação do concreto em condições reais de campo, em diferentes partes do sistema de esgotamento sanitário. A realização de estudos nesse contexto não apenas amplia o entendimento sobre as interações complexas entre os constituintes do concreto e os agentes agressivos, mas também representa uma resposta proativa às demandas ambientais, econômicas e sociais, visando contribuir para soluções sustentáveis nesse segmento.

Peyvandi *et al.* (2013) realizaram um estudo buscando a melhoria das características e na durabilidade de tubos de nanocompósito de concreto com a aplicação de nanoplaquetas de grafite modificadas. Foram realizadas investigações em um ambiente agressivo de esgoto sanitário. Os autores evidenciaram melhorias significativas nas características de transporte e durabilidade dos tubos de concreto com a realização da adição de nanoplaquetas de grafite modificada. Essas melhorias foram atribuídas ao espaçamento próximo e alta área de superfície específica das nanoplaquetas de grafite modificada, o que efetivamente impediu a sorção de

umidade e substâncias químicas agressivas no concreto, e controlaram o crescimento de microfissuras sob estas exposições agressivas.

Romanova *et al.* (2014) realizaram um estudo de campo em bueiros de esgoto sanitário em funcionamento no Reino Unido, onde os parâmetros de temperatura e pH do efluente, bem como a temperatura ambiente e a concentração de sulfeto de hidrogênio foram medidos continuamente por meio de sensores durante um período de dois meses. Os primeiros resultados evidenciaram que o pH do efluente (entre 6,7 e 7,1) não teve efeito direto na formação de H<sub>2</sub>S, em média a temperatura do efluente é 3,5° C maior que a temperatura ambiente dentro do bueiro e também foi observado que a concentração de H<sub>2</sub>S aumenta com a elevação da temperatura, sendo desta forma diretamente proporcional.

Nielsen *et al.* (2014) avaliaram experimentalmente a corrosão do concreto em esgotos por H<sub>2</sub>S em uma instalação constituída por seis reatores biológicos de concreto. A instalação foi construída em uma estação subterrânea de pesquisa e monitoramento de esgotos com acesso a águas residuais municipais. O H<sub>2</sub>S foi injetado intermitentemente no espaço das cabeças dos reatores em concentrações de aproximadamente 1.000 ppm. De acordo com os autores, os cálculos do balanço de massa das quantidades totais injetadas de H<sub>2</sub>S e as profundidades de corrosão observadas demonstraram que apenas uma fração do H<sub>2</sub>S causou corrosão. Ainda segundo os mesmos autores, foi verificado que o processo de corrosão do concreto depende tanto da duração como do nível de exposição ao H<sub>2</sub>S e que a maior fração de corrosão causada por H<sub>2</sub>S foi encontrada após exposição prolongada e baixas frequências de injeção. Quando a exposição ao sulfeto foi encerrada, foi observado um potencial significativo para a corrosão. De acordo com os autores, esse fato ocorreu muito provavelmente devido a produção de ácido sulfúrico biogênico a partir da oxidação do enxofre elementar (S), provenientes da injeção de H<sub>2</sub>S.

Yousefi *et al.* (2014) pesquisaram a biodegradação acelerada da pasta de cimento curado por bactérias do gênero *Thiobacillus sp.*, no qual o pH da superfície da pasta foi reduzido para um nível mais favorável de crescimento bacteriano com a utilização de água corrente potável e exposição por ácido sulfúrico biogênico por 6 dias. De acordo com os autores, foi possível perceber a lixiviação de hidróxido de cálcio da pasta e após 90 dias de exposição a uma cultura semi-contínua de *Acidithiobacillus thiooxidans* com pH inferior a 2 e remoção contínua de camadas da pasta danificadas, a resistência à compressão, comprimento e massa das amostras diminuiu 96%, 11% e 43%, respectivamente.

Huber *et al.* (2014) avaliaram a corrosão de digestores de lodo por ácido sulfúrico biogênico, onde os autores realizaram a identificação dos microrganismos envolvidos no

processo de corrosão do concreto, ou seja, bactérias redutoras de sulfato (SRB) e bactérias oxidantes de enxofre (SOB). A diversidade de SRB dentro de lodo do digestor foi estudada aplicando a eletroforese em gel de gradiente de desnaturamento de reação em cadeia com polimerase (PCR-DGGE) dirigida ao gene *dsrB* (subunidade beta de sulfito redutase dissimilatória). Ainda segundo os autores, os estudos de diversidade de SRB revelaram diferentes SRB não cultivadas, confirmando a atividade de SRB e a produção de H<sub>2</sub>S. Também foram encontradas três espécies puras de SOB, incluindo *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Thiomonas intermedia* e *Thiomonas perometabolis*. Deste modo, a presença de diferentes espécies SOB está associada com a intensificação da corrosão microbiana do concreto.

Jiang *et al.* (2014a) determinaram os efeitos a longo prazo (3,5 anos) de três temperaturas de fase gasosa (17 °C, 25 °C e 30 °C), dois níveis de UR (100% e 90%) e seis níveis de H<sub>2</sub>S (0 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 25 ppm e 50 ppm) sobre a corrosão do concreto em condições controladas, simulando o ambiente de esgoto sanitário. Verificou-se que a taxa de corrosão dos corpos de prova de concreto, em fase gasosa e parcialmente submersos, estava diretamente correlacionada com a concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa. Ainda segundo os mesmos autores, os concretos parcialmente submersos não foram afetados pela umidade, uma vez que as superfícies destes concretos foram saturadas devido à sucção capilar de esgoto na superfície do concreto.

Dentre estes autores citados anteriormente, vários outros também estudaram a degradação do concreto por ácido sulfúrico químico (Tabela 2), na qual essa linha de pesquisa vem aumentando nos últimos anos por conta da maior preocupação com o saneamento. Os estudos relacionados na Tabela 2 serviram com base para as definições dos procedimentos de ensaios detalhados no Capítulo 3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO.

Tabela 2 - Trabalhos sobre a degradação do concreto/argamassa por ácido sulfúrico químico.

Pais de origem	Autor	Tipo de amostras	Tipo de cimento	Relação a/c	Concentração e/ou pH da solução de ácido sulfúrico	Duração do experimento
Inglaterra	Fattuhi; Hughes (1983)	Concreto	OPC*	0,47	1%	174 dias
Canadá	Attiogbe; Rizkalla (1988)	Concreto	OPC*	0,67	1%	72 dias
Inglaterra	Fattuhi; Hughes (1988)	Concreto e argamassa	OPC*	0,36; 0,40; 0,46; 0,50; 0,60 e 0,70	1% e 3%	93 dias
Bélgica	Monteny <i>et al.</i> (2000)	Concreto	CEM I	0,34; 0,35; 0,40 e 0,41	0,5% (pH 1)	12 dias
Bélgica	De Belie <i>et al.</i> (2002)	Concreto	OPC* e Cimento Portland Resistente a Sulfato	0,4 e 0,39	0,5% (pH 1)	108 dias
Bélgica	De Belie <i>et al.</i> (2004)	Concreto	Cimento Portland resistente a sulfatos e escória de alto forno	0,25; 0,36; 0,40; 0,43 e 0,49	0,50%	5 dias
Austrália	Bakharev (2004)	Concreto	OPC*	0,3	5% (pH 0,8)	150 dias
China	Xie <i>et al.</i> (2004)	Concreto	OPC* e Cimento Portland com Escória	0,5	pH 5,6 e 3,5	135 dias
Austrália / China	Chang <i>et al.</i> (2005)	Concreto	Cimento Portland de baixa retração e adições de cinza volante, sílica ativa e escória de alto forno	0,4	1%	168 dias
Canadá / EUA	Hewayde <i>et al.</i> (2007)	Concreto	OPC*	0,25; 0,30; 0,35; 0,40 e 0,50	0,3%; 0,6%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5%; 3,0%	13 semanas
Itália	Girardi <i>et al.</i> (2010)	Concreto	CEM II, CEM III e CEM IV	0,45	pH 2	40 horas
França	Herisson <i>et al.</i> (2013)	Concreto	OPC*	0,37	pH 1 e 2	1 semana

Pais de origem	Autor	Tipo de amostras	Tipo de cimento	Relação a/c	Concentração e/ou pH da solução de ácido sulfúrico	Duração do experimento
Austrália	Hasan <i>et al.</i> (2013)	Concreto	OPC*	0,52; 0,58 e 0,61	pH 2,5 a 2,5 e pH 2,5 a 4,5	100 dias
Malásia	Ariffin <i>et al.</i> (2013)	Concreto	OPC*	0,59	2% (pH 1)	18 meses
China	Min; Song (2018)	Concreto	OPC*	0,70; 0,65; 0,60; 0,55; 0,50; 0,45; 0,40 e 0,35	pH 2 a 4	178 dias
Alemanha	Breitenbücher <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	CEM III, OPC e adições minerais	0,30, 0,37 e 0,40	pH 3,5	13 semanas
Nigéria	Ephraim <i>et al.</i> (2018)	Concreto	OPC*	0,45 e 0,5	2%	90 dias
Eslováquia	Eštokova e Smoláková (2018)	Concreto	CEM I + micro sílica, cinza volante e escória de alto forno	0,53; 0,50; 0,55 e 0,44	pH 1,95	6 semanas
Espanha	García-Vera <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	CEM I	0,45	3%	90 dias
Irã / Portugal	Ghorbani <i>et al.</i> (2018)	Concreto	CEM II	0,46	5% (pH 1)	13 semanas
Argélia	Safer <i>et al.</i> (2018)	Concreto	CEM I	0,5	2%	12 semanas
Brasil	Torres <i>et al.</i> (2019)	Concreto e pasta	CPII F-32 e CP V-ARI + (cinza volante e sílica ativa)	0,28 e 0,83	0,5%, 1% e 3%	84 dias
Brasil	Munhoz <i>et al.</i> (2022)	Concreto	CP V-ARI + (cinza volante e produtos cristalizantes)	0,45	0,5% (pH < 3)	210 dias
Brasil	Godinho e Medeiros (2022)	Concreto	CP V-ARI + (cinza volante e produtos cristalizantes)	0,45	0,5% (pH < 3)	650 dias

Fonte: O autor (2023).

Legenda: OPC = Cimento Portland Comum; a/c = água/cimento

### 3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO

No presente capítulo são descritos os materiais e os procedimentos de ensaio comuns aos capítulos 4, 5, 6 e 7. A divisão por capítulos completos foi realizada para que a leitura e compreensão de cada etapa do trabalho seja contínua e fluida. No caso de procedimentos de ensaio que não sejam comuns, estes são descritos no programa experimental do próprio capítulo em que é utilizado.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

##### 3.1.1 Agregados

O agregado miúdo foi areia natural, proveniente do município de Balsa Nova, região metropolitana de Curitiba no estado do Paraná. O agregado graúdo foi um gnaisse com diâmetro máximo característico (DMC) igual a 9,50 mm, sendo considerado uma brita 0, que foi escolhida pelo fato das dimensões reduzidas dos corpos de prova deste projeto.

Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades físicas do agregado miúdo e graúdo, bem como as normas técnicas utilizadas para cada ensaio.

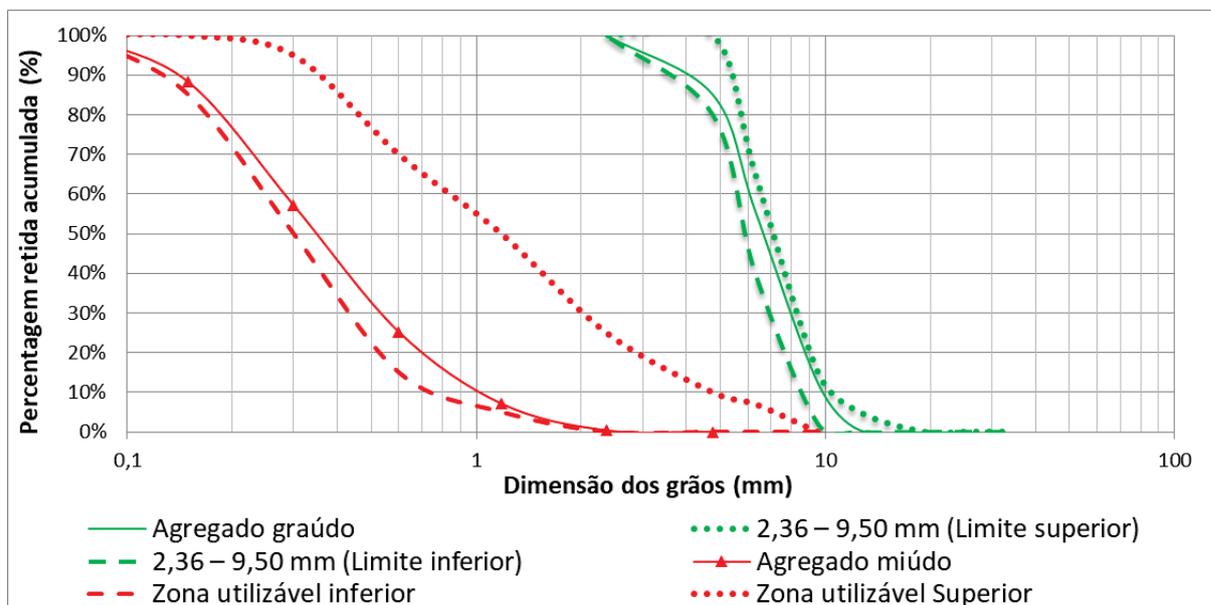
Tabela 3 - Propriedades físicas dos agregados.

Propriedade	Agregado Miúdo (Areia natural)	Agregado Graúdo (Brita 0)	Norma técnica
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,68	2,57	NBR NM 52
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,16	2,52	(ABNT, 2009)
Massa específica saturada superfície seca (g/cm <sup>3</sup> )	2,22	2,54	NBR NM 53 (ABNT, 2009)
Massa unitária estado solto (g/cm <sup>3</sup> )	1,70	1,52	NBR NM 45 (ABNT, 2006)
Absorção de água (%)	0,95	0,80	NBR NM 30 (ABNT, 2001) NBR NM 53 (ABNT, 2009)
Teor de material pulverulento (%)	3,15	0,25	NBR NM 46 (ABNT, 2003)

Fonte: O autor (2023).

A composição granulométrica dos agregados é apresentada na Figura 5, sendo que a areia possui módulo de finura igual a 1,78 e a brita pode ser classificada dentro da zona granulométrica 2,36 – 9,50 mm, especificada na norma NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Figura 5 – Composição granulométrica dos agregados.



Fonte: O autor (2023).

A escolha desse agregado graúdo se deu pelo fato das dimensões reduzidas dos corpos de prova utilizados neste experimento (prismáticos de 4 cm x 4 cm x 16 cm), pois de acordo com a NBR 5738 (ABNT, 2016) e com a ASTM C 31/C 31M (2003), a dimensão básica (menor aresta) de corpos de prova de concreto deve ser no mínimo três vezes maior que a dimensão nominal máxima (DMC) do agregado graúdo. Deste modo, a DMC do agregado graúdo poderia ser de no máximo (40 mm) dividido por três, que seria igual a 13,33 mm.

### 3.1.2 Pozolana (Cinza Volante)

A cinza volante apresentou massa específica de 1,95 g/cm<sup>3</sup>, obtida de acordo com a NBR NM 23 (ABNT, 2000), e área específica BET (*Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller*) de 1,096 m<sup>2</sup>/g. De acordo com a ASTM C618 (2022), a cinza volante se enquadra na Classe F, pois é composta em mais de 50% pelos compostos somados de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e também por possuir menos que 18% de óxido de cálcio (CaO). As propriedades físicas e mecânicas da cinza volante,

bem como as propriedades químicas (obtidas com o auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) são informadas na Tabela 4.

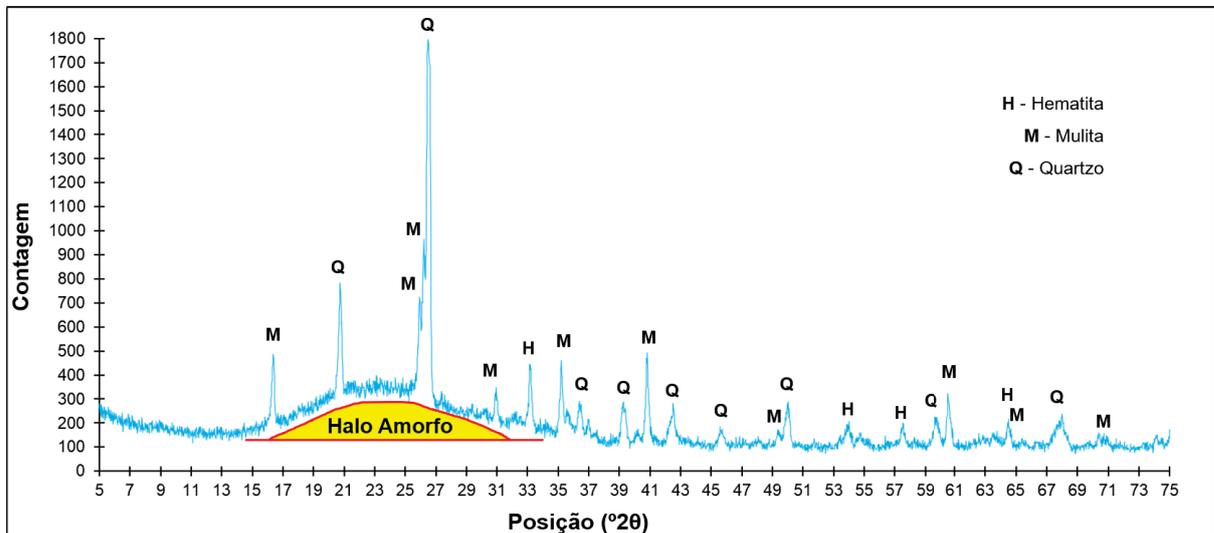
Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas da cinza volante.

#200	#325	Perda ao Fogo (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
(%)	(%)	(%)	(%)						
25,93	33,12	1,26	54,84	19,88	5,37	2,84	0,79	0,59	0,29

Fonte: Fabricante (2018).

A Figura 6 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) da cinza volante. É possível identificar a presença de um halo amorfo que, segundo Medeiros *et al.* (2017a), é um indicativo de atividade pozolânica do material, ou seja, existe a tendência de reação com a portlandita quando utilizado como adição para compósitos de cimento Portland (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

Figura 6 - Difratograma de Raios-X da cinza volante.



Fonte: O autor (2023).

### 3.1.3 Aglomerantes

Foi utilizado cimento Portland CP V-ARI de alta resistência inicial, classificado segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018). O cimento CP V-ARI é equivalente ao cimento tipo III da ASTM C150/C150M (2018). Seguindo a metodologia de Capraro, Macioski e Medeiros

(2021), para alguns corpos de prova houve a substituição de 35% da massa total de cimento por cinza volante. O aglomerante compósito final se aproxima do cimento tipo IV da norma brasileira (Cimento Portland Pozolânico) e do tipo IV da norma americana.

O objetivo de substituir 35% do cimento CP V-ARI por cinza volante foi garantir a quantidade exata de adição mineral pozolânica no cimento, uma vez que os cimentos comerciais brasileiros do tipo IV não fornecem esse teor de adição e também pelo fato da norma brasileira NBR 16697 (ABNT, 2018) permitir, para esse tipo IV, adotar percentuais entre 15 e 50% de adição.

Na Tabela 5 são informadas as propriedades químicas (obtidas com o auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) PW2424/00 – Magix Panalytical).

Tabela 5 - Propriedades químicas do cimento Portland CP V-ARI por FRX.

Propriedade	Unidade	Cimento CP V ARI	
		NBR 16697 (ABNT, 2018)	Cimento tipo III ASTM C150 (2018)
CaO	%	61,56	-
SiO <sub>2</sub>	%	18,56	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,34	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,86	-
MgO	%	3,67	≤ 6,00
SO <sub>3</sub>	%	3,03	≤ 3,50
CaO livre	%	1,40	-
Perda ao fogo	%	3,65	-
Resíduo insolúvel	%	0,77	≤ 1,50
Equivalente alcalino	%	0,67	-

Fonte: Fabricante (2018).

As propriedades físicas e mecânicas do cimento Portland CP V-ARI fornecidas pela fabricante com base nas normas da ABNT e ASTM são apresentadas na Tabela 6.

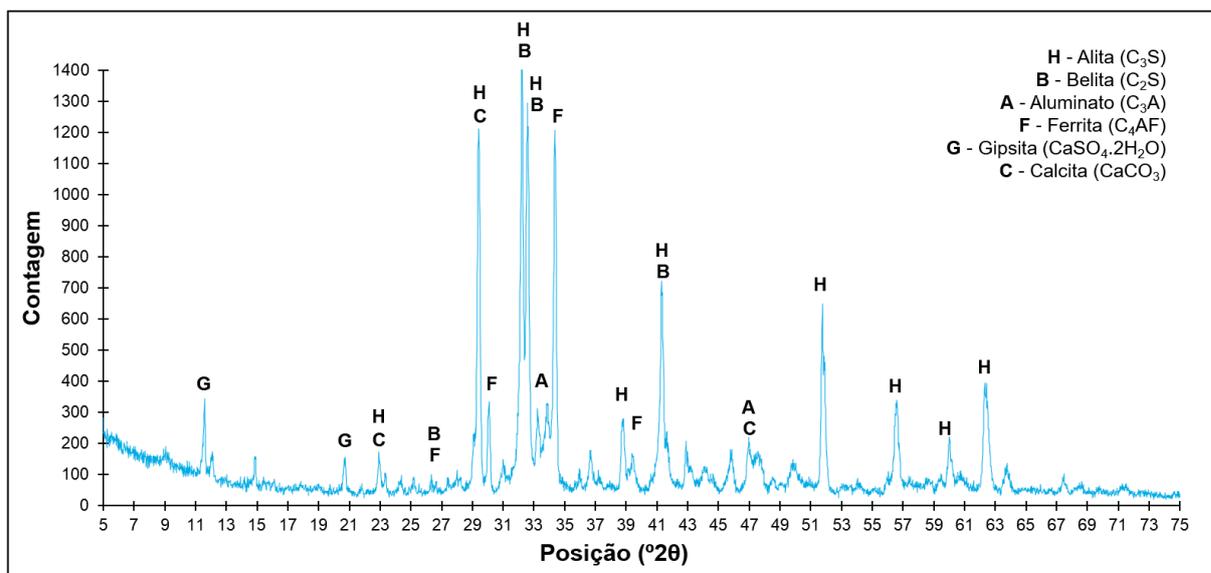
Tabela 6 - Propriedades físicas e mecânicas do cimento Portland CP V-ARI fornecidas pela fabricante com base nas normas da ABNT e ASTM.

Propriedade	Unidade	Cimento CP V ARI	Cimento tipo III
		NBR 16697 (ABNT, 2018)	ASTM C150 (2018)
Expansão quente	mm	0,30	≤ 0,80
Tempo de pega - início	h:min	3:16	≥ 00:45
Tempo de pega - fim	h:min	4:01	≤ 06:25
Água para consistência normal	%	29,9	-
Área específica blaine	cm <sup>2</sup> /g	4.459	-
% retida na peneira #200	%	0,08	-
% retida na peneira #350	%	0,46	-
Resistência à compressão 1 dia	MPa	24,3	≥ 12,00
Resistência à compressão 3 dias	MPa	39,2	≥ 24,00
Resistência à compressão 7 dias	MPa	45,7	-
Resistência à compressão 28 dias	MPa	54,1	-

Fonte: Adaptado do Fabricante (2018).

Com o objetivo de determinar as fases mineralógicas presentes no cimento Portland CP V-ARI, foi realizada uma análise de difração de raios X (DRX), conforme pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Difratograma de Raios-X do cimento Portland CP V ARI.



Fonte: O autor (2023).

### 3.1.4 Água de amassamento

Foi utilizada água potável proveniente da rede de abastecimento da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

### 3.1.5 Aditivo superplastificante

Para a realização da dosagem do concreto foi utilizado o aditivo superplastificante à base de policarboxilato MC-PowerFlow 1180 da marca MC-Bauchemie.

As características físicas do aditivo são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características físicas do aditivo.

Característica	Unidade	Valor	Observações
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,09	
Dosagem Recomendada	%	0,2 a 5,0	Em relação à massa de cimento/aglomerante

Fonte: Fabricante (2018).

### 3.1.6 Produtos cristalizantes

As características físicas e químicas dos dois tipos de soluções de silicatos de sódio líquidos (neutro e alcalino) estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Características físicas e químicas dos dois tipos de soluções de silicato de sódio líquidos (neutro e alcalino).

Parâmetro	Alcalino	Neutro
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,56 - 1,58	1,39 - 1,42
Viscosidade (cP)	900 - 1400	250 - 500
Óxido de sódio (%)	14,5 - 15,5	8,5 - 9,2
Óxido de silício (%)	30,5 - 34,0	27,8 - 30,5
Sólidos totais (%)	46,0 - 48,5	37,0 - 39,0
Relação (SiO <sub>2</sub> )/(Na <sub>2</sub> O)	1,96 - 2,34	3,27 - 3,31
Água (%)	51,5 - 54,0	61,0 - 63,0

Fonte: Fabricante (2018).

Como é possível observar na Tabela 8, os dois tipos de soluções de silicatos de sódio líquidos são constituídos de mais de 50% de água e por conta dessa característica, foi necessário descontar essa percentagem de água no momento da dosagem, para manter a relação água/aglomerante dos concretos formulados com a/agl. de 0,45. Vale ressaltar que somente a solução de silicato de sódio neutro foi utilizada neste trabalho, pois a solução de silicato de sódio alcalino não apresentou bons resultados em pesquisas anteriores do Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções, como no trabalho de Nenevê *et al.* (2019).

Também foram utilizados outros dois produtos cristalizantes comerciais, identificados pelas letras M e P ao longo desse trabalho. De acordo com os fabricantes, esses produtos são à base de cimento Portland, sílica e substâncias químicas ativas. As características físicas (Tabela 9) e a composição química aproximada (Tabela 10), que foram fornecidas pelos fabricantes, podem ser observadas a seguir.

Tabela 9 – Características físicas dos dois produtos cristalizantes comerciais.

<b>Parâmetro</b>	<b>M</b>	<b>P</b>
Dosagem	1% em relação à massa de cimento	
Estado físico	Pó	
Cor	Cinza	

Fonte: Fabricante (2018).

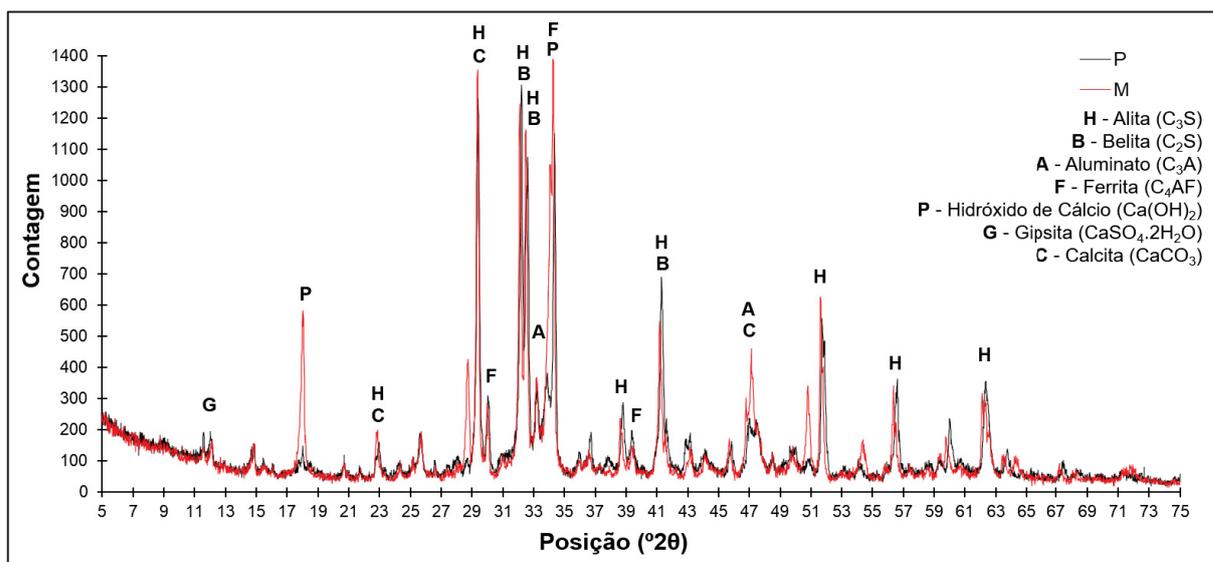
Tabela 10 – Composição química aproximada das adições cristalizantes comerciais.

<b>Elemento</b>	<b>Cimento Portland</b>	<b>Produto sigiloso</b>	<b>Produto sigiloso</b>	<b>CaMg(OH)<sub>4</sub></b>	<b>CaMg(OH)<sub>2</sub>O</b>	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>
Teor (%)	65 – 80	10 - 30	5 - 10	1,5 - 6,0	1,5 - 6,0	1 - 2

Fonte: Fabricante M (2020) e Fabricante P (2019).

Semelhante ao que foi apresentado em pesquisas anteriores do Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções, como nos trabalhos de Munhoz (2020) e Dobrovolski (2021), a massa específica aproximada da adição P foi de 1,45 g/cm<sup>3</sup> e da adição M foi de 1,46 g/cm<sup>3</sup>, conforme estabelecido pela NBR 16605 (ABNT, 2017). Além disso, decidiu-se realizar uma análise química mais abrangente, que a composição química aproximada fornecida pelo fabricante. Para isso, foram realizadas análises de DRX (Figura 8) e FRX (Tabela 11).

Figura 8 - Difratoograma de Raios-X das adições cristalizantes comerciais (M e P).



Fonte: O autor (2023).

Tabela 11 - Propriedades químicas das adições cristalizantes comerciais (M e P) por FRX.

Parâmetros químicos (%)									
Produto Comercial	CaO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Outros <sup>1</sup>
P	57,5	13,1	13,7	3,45	3,77	2,81	4,19	1,02	0,46
M	69,3	10,7	10,2	2,61	2,56	2,64	0,891	0,581	0,52

Fonte: O autor (2023).

Nota<sup>1</sup>: SrO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PdO e ZnO

Através da utilização da técnica de FRX para determinar os óxidos presentes na amostra (Tabela 11), foi possível identificar compostos similares àqueles encontrados na caracterização química do cimento (Tabela 5). Isso comprova que as duas adições cristalizante comerciais são predominantemente compostos por materiais cimentícios. A técnica de DRX (Figura 8) também corroborou essa conclusão, já que os principais componentes encontrados (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF) são os mesmos produtos do cimento Portland CP V-ARI do presente estudo (Figura 7).

No estudo de Munhoz (2020), o autor observa que embora a adição cristalizante apresente semelhança química com o cimento CP V ARI, é importante notar que o seu teor de equivalente alcalino (Na<sub>2</sub>O + 0,658·K<sub>2</sub>O) é aproximadamente 20 vezes maior do que o encontrado no cimento, segundo o fabricante. De acordo com Cuenca, Tejedor e Ferrara (2018), os cristalizantes são compostos que contêm cimento e ativadores químicos, que são utilizados para formar precipitados pouco solúveis, a fim de reduzir a porosidade e a permeabilidade do

concreto. O seu mecanismo de ação é baseado na ativação do cimento por meio de agentes alcalinos, como KOH e NaOH. Essa é a razão pela qual é possível observar uma discrepância entre os níveis de equivalente alcalino presentes nas adições cristalizantes e no cimento CP V ARI.

### 3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS

#### 3.2.1 Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU)

As leituras foram realizadas com auxílio do equipamento *Ultrasonic Pulse Velocity - Pundit Lab* do fabricante Proceq, constituído de dois transdutores que trabalham em conjunto na medição (um emissor e o outro receptor de ondas). O equipamento foi configurado com frequência de transmissão/recepção de 250 kHz, usando os transdutores de 25 mm de diâmetro.

Todas as leituras foram conduzidas de acordo com as normas NBR 8802 (ABNT, 2013) e ASTM C597 (2016), empregando o método de transmissão direta entre os transdutores, como ilustrado na Figura 9. Antes de cada leitura, foi realizada a limpeza da superfície, retirando qualquer material que possa interferir na penetração do feixe sônico. Em seguida, para cada leitura foi utilizado o gel de acoplamento indicado pelo fabricante para produzir o contato adequado entre os transdutores e as superfícies do concreto.

Figura 9 - Esquema do posicionamento dos transdutores para emissão e recepção da onda ultrassônica nos corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm.



Fonte: O autor (2023).

### 3.2.2 Resistência à tração na flexão

De modo a caracterizar a resistência mecânica à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm, foi utilizada uma prensa da marca Emic, modelo DL30000N, operada com taxa de carregamento de  $1 \pm 0,15$  MPa/min. O ensaio foi adaptado das normas NBR 13279 (ABNT, 2005) e ASTM C293/C293M (2016b). Nesse procedimento, as amostras de concreto ficam biapoiadas e recebem um carregamento central, no meio do vão, até a sua ruptura (Figura 10), sendo que a resistência à tração foi determinada pela Equação (1).

$$R = \frac{3.P.L}{2.b.d^2} \quad (1)$$

Sendo: R - resistência à tração na flexão (MPa); P - carregamento máximo suportado pela amostra (N); L - distância entre os dois apoios (mm); b - largura média da amostra, (mm); d - altura média da amostra (mm).

Figura 10 – Ensaio de resistência à tração na flexão em corpos de prova prismático de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm.



Fonte: O autor (2023).

### 3.2.3 Resistência à compressão uniaxial

Tendo em vista que o rompimento das amostras no ensaio de resistência à tração na flexão dá origem a dois corpos de prova (aproximadamente 4 cm x 4 cm x 8 cm cada), utilizou-se um deles para determinar a resistência à compressão uniaxial. Para tal, fez-se uso adaptado do procedimento descrito nas normas NBR 13279 (ABNT, 2005) e ASTM C349-14 (2014), empregando uma prensa da marca Emic, modelo DL30000N, operando a uma taxa de carregamento de  $0,45 \pm 0,15$  MPa/s (Figura 11). Por conseguinte, a resistência à compressão foi determinada segundo a Equação (2).

$$R_C = \frac{F_C}{A} \quad (2)$$

Onde:  $R_C$  - resistência à compressão do concreto (MPa);  $F_C$  - carregamento máximo suportado pela amostra (N);  $A$  - área de transferência do carregamento no ensaio (40 mm x 40 mm).

Figura 11 - Ensaio de resistência à compressão em corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões aproximada de 4 cm x 4 cm x 8 cm.



Fonte: O autor (2023).

### 3.2.4 Profundidade de neutralização

Antes do ensaio de resistência à compressão nos corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 8 cm foi aspergida na seção transversal da ruptura uma solução marcadora contendo 1% de fenolftaleína, 70% de álcool etílico e 30% de água destilada (Figura 12). Esse procedimento é regido pelas normas CEN BS EN 14630 (2006) e RILEM CPC-18 (1994) e permite determinar a profundidade de neutralização com o auxílio de um paquímetro (mesmo procedimento para determinação da profundidade de carbonatação). Essa profundidade de neutralização representa a redução do pH de aproximadamente 12 do concreto são, devido ao contato e penetração do ácido sulfúrico em direção ao interior do concreto, para abaixo da faixa de viragem da solução marcadora de fenolftaleína que é de  $8 \leq \text{pH} \leq 10$ . Essa solução possui ponto de viragem de incolor para rosa quando o pH está entre 8 e 10 e de rosa para magenta quando o pH está acima de 10.

Figura 12 – Ensaio de profundidade de neutralização em corpos de prova de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 8 cm frente a penetração por ácido sulfúrico. (A) Antes da aplicação da solução marcadora; (B) Após a aplicação da solução marcadora.



Fonte: O autor (2023).

### 3.2.5 Variação dimensional linear do concreto

As variações percentuais de dimensão linear do concreto foram calculadas com base nos valores de comprimento iniciais e finais das amostras, sendo adaptado das normas NBR 13583 (ABNT, 2014), NBR 15577 (ABNT, 2018b), ASTM C1012/C1012M (2018) e ASTM C490/C490M (2017), uma vez que o ataque por ácido sulfúrico não é normatizado.

As medidas de comprimento foram efetuadas nos corpos de prova prismáticos de concreto (75 mm x 75 mm x 285 mm), com o auxílio de um pórtico de aço inoxidável com relógio comparador de precisão ( $\pm 0,001$  mm). A variação dimensional teve como referência uma barra-padrão metálica com 285 mm de comprimento.

figura 13 – Ensaio de variação dimensional em corpos de prova de concreto.



Fonte: O autor (2023).

O cálculo da variação dimensional é expresso pela Equação (3) e Equação (4), respectivamente.

$$\Delta x = \frac{X - X_{\text{inicial}}}{L_{\text{barra}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\Delta x_r = \Delta x_a - \Delta x_c \quad (4)$$

Onde:  $\Delta x$  - variação dimensional das barras, expressa em porcentagem;  $\Delta x_a$  - variação dimensional das barras expostas em solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em porcentagem;  $\Delta x_c$  - variação dimensional das barras expostas em água saturada com cal, em porcentagem;  $X$  - expansão dimensional na idade considerada, em milímetros;  $X_{\text{inicial}}$  - expansão dimensional inicial após 28 dias de cura em água saturada com cal, em milímetros;  $L_{\text{barra}}$  - comprimento da barra, em milímetros;  $\Delta x_r$  - expansão dimensional resultante, em porcentagem.

### 3.2.6 Variação de massa

A variação da massa foi registrada com uma balança analítica de precisão ( $\pm 0,01$  g). O cálculo da variação foi feito conforme a Equação (5).

$$\Delta M (\%) = \frac{M - M_{\text{inicial}}}{M_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:  $\Delta M$  - variação de massa individual da amostra, em porcentagem (%);  $M$  - massa na idade considerada, em gramas;  $M_{\text{inicial}}$  - massa inicial após 28 dias de cura em água saturada com cal, em gramas.

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

Para as análises microestruturais do concreto, foram paralisadas as reações de hidratação e de degradação da matriz cimentícia das amostras analisadas, com tamanho aproximado de 5 mm. Para a paralisação da hidratação foi seguido a metodologia descrita por Capraro, Macioski e Medeiros (2021) e Pan *et al.* (2002), sendo as amostras imersas em álcool etílico absoluto (99,8%) por aproximadamente 24 horas. Após esse período, elas foram retiradas do álcool e colocadas em estufa a 40°C por mais 24 horas. Ao final do processo, as amostras foram armazenadas em um dessecador contendo sílica gel, até o momento de realização do ensaio.

No dia anterior a realização das imagens, as amostras foram coladas com um esmalte, contendo grafite, em *stubs* metálicos para serem encaixadas no “porta-amostra”, metalizadas com ouro (Figura 14) e posteriormente colocadas no interior do microscópio eletrônico de varredura para o ensaio para o ensaio.

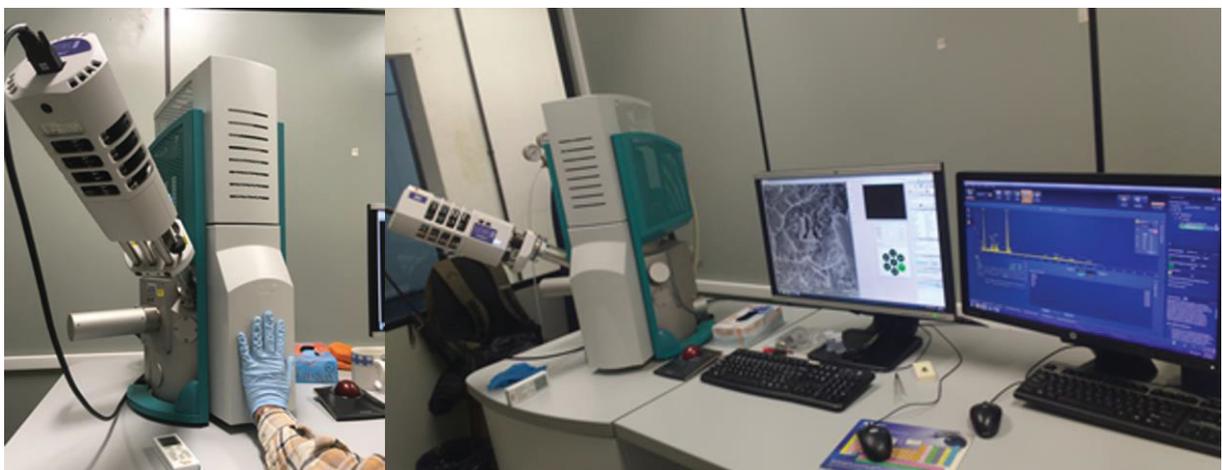
Figura 14 - Metalização das amostras com ouro.



Fonte: O autor (2023).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com o auxílio de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com identificação dos compostos formados pela morfologia dos cristais, auxiliado por microsonda analítica de raios-X Oxford X-Max 50 (EDS), que inferiu a composição química dos compostos por espalhamento de elétrons, utilizando um *spot size* que varia de 270 nm a 410 nm (Figura 15).

Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).



Fonte: O autor (2023).

### 3.2.8 Difractometria de raios X (DRX)

Por meio da análise de difração de raios-X é possível identificar em uma amostra, de forma qualitativa, as fases químicas dos minerais constituintes. Essa técnica caracteriza os ângulos de incidência por meio das interações de raios-X que difratam dos minerais (CINCOTTO; COSTA, 2007).

As amostras para o ensaio de DRX também tiveram paralisação da hidratação, como descrito anteriormente, e posteriormente foi separada a argamassa da brita, de forma manual, sendo somente a argamassa finamente moída em um moinho de panelas (Figura 16) por aproximadamente 10 segundos para evitar o aquecimento das amostras e uma possível degradação dos cristais da matriz cimentícia. Por fim, foi coletado para a análise apenas o passante na peneira de 325 *mesh* (abertura = 0,044 mm) e estocadas em dessecador contendo sílica gel até a realização da difratometria de raios-X.

Figura 16 – Moinho de panelas utilizado para a pulverização das amostras de concreto.



Fonte: O autor (2023).

As amostras pulverizadas foram preparadas por meio da prensagem manual e arrasamento (com o auxílio de uma lâmina de vidro) no porta-amostra de alumínio (Figura 17), que possui 9 g de massa, 35 mm x 55 mm de dimensões e 25 mm de diâmetro de cavidade para a inserção da amostra de argamassa em pó, que para todos os ensaios foi de 0,4 g.

Figura 17 – Porta amostra de alumínio utilizado na análise de DRX.



Fonte: O autor (2023).

A exposição aos raios-X das amostras pulverizadas foi realizada no equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000 *X-ray diffractometer* (Figura 18). A mensuração foi realizada entre  $5^\circ$  e  $75^\circ$   $2\theta$ , com passo angular de  $0,02^\circ$   $2\theta$  e tempo por passo de 1 segundo. O ensaio foi realizado utilizando tubo com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA e fenda divergente de  $1^\circ$ .

Figura 18 – Difratorômetro SHIMADZU, modelo XRD-7000 *X-ray diffractometer*.



Fonte: O autor (2023).

A identificação dos picos do difratograma e interpretação dos resultados foi realizada com auxílio do software *X'Pert Highscore Plus* com um banco de dados cristalográfico do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) de 2003.

Tabela 12 – Posição dos picos mais intensos dos difratograma de Raios-X das principais espécies químicas da matriz cimentícia analisadas no presente estudo.

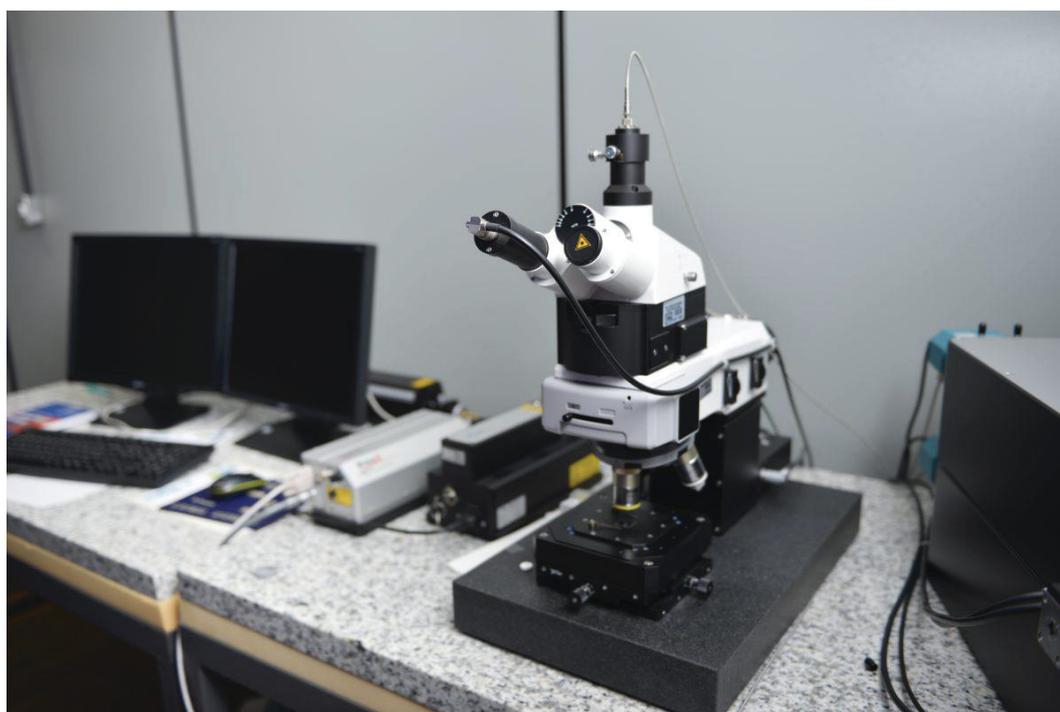
<b>Espécie química</b>	<b>Portlandita</b>	<b>Calcita</b>	<b>Etringita</b>	<b>Gipsita</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>
Pico mais intenso (°2θ)	34,11	29,44	9,10	11,66	32,1	32,1	34,1	33,24

Fonte: Adaptado do banco de dados cristalográfico do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) de 2003.

### 3.2.9 Espectroscopia Raman

Para a realização do ensaio de espectroscopia Raman foi utilizado um microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R (Figura 19), que possui uma resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm e permite análises químicas com três lasers 532 nm, 633 nm e 785 nm, e dois espectrômetros com resolução de 0,02 cm<sup>-1</sup>.

Figura 19 - Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R.



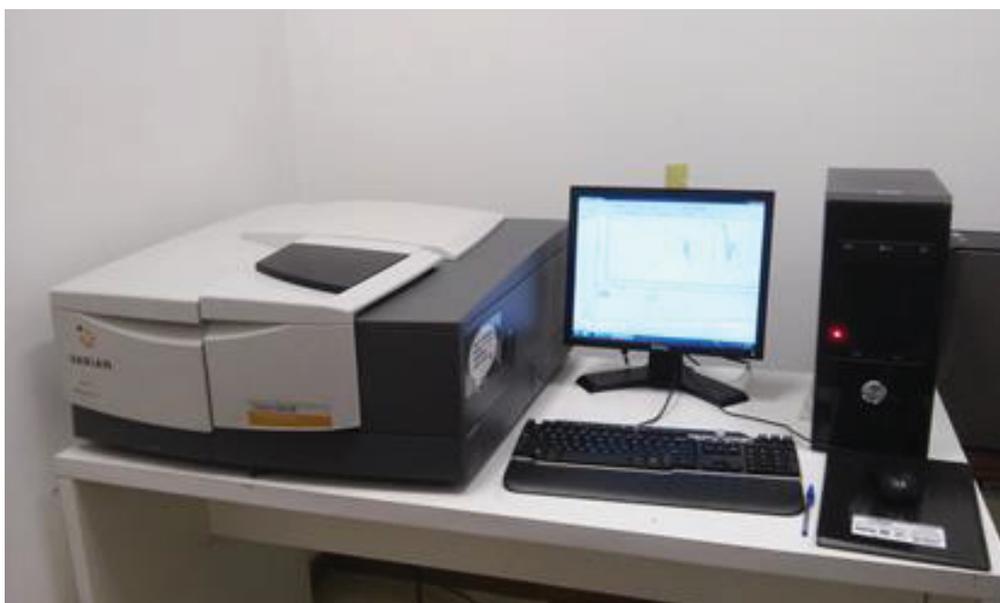
Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR (2019).

As amostras de concreto foram analisadas seguindo a metodologia de PEREIRA (2015), utilizando um laser verde de 532 nm, no modo 400a, com abertura de 50  $\mu\text{m}$  e um tempo de 5 s, sob uma potência de 20 mW. Os picos característicos de cada composto foram identificados por comparação com os padrões do RRUFF (*RRUFF Sample Data*) e CNISM (*Mineral Raman DataBase*) e dos trabalhos de diversos autores como Tarrida *et al.* (1995), Liu *et al.* (2014), Renaudin *et al.* (2007), Garg *et al.* (2013), Torr ns-Martín *et al.* (2013), Liu; Sun (2016), Masmoudi *et al.* (2017), Balachandran *et al.* (2017), Yue; Wang; Basheer; Boland; *et al.* (2018) e Yue; Wang; Basheer; Bai (2018).

### 3.2.10 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho permite determinar os tipos de liga es químicas e os grupos funcionais presentes no concreto e para a realiza o do ensaio foi seguido a metodologia descrita por Macioski (2017) e utilizado um espectrofot metro de infravermelho com transformada de Fourier FT-IR da marca Varian, modelo 640-IR com anexo de ATR (*Attenuated total reflection* - reflectância total atenuada) da marca Pike, modelo Miracle (Figura 20), utilizando cristal de seleneto de zinco (ZnSe). As amostras em p  (pulverizadas com o moinho de panelas) foram preparadas em pastilha de KBr, sendo realizados scans com resolu o de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de leitura de comprimento de onda de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

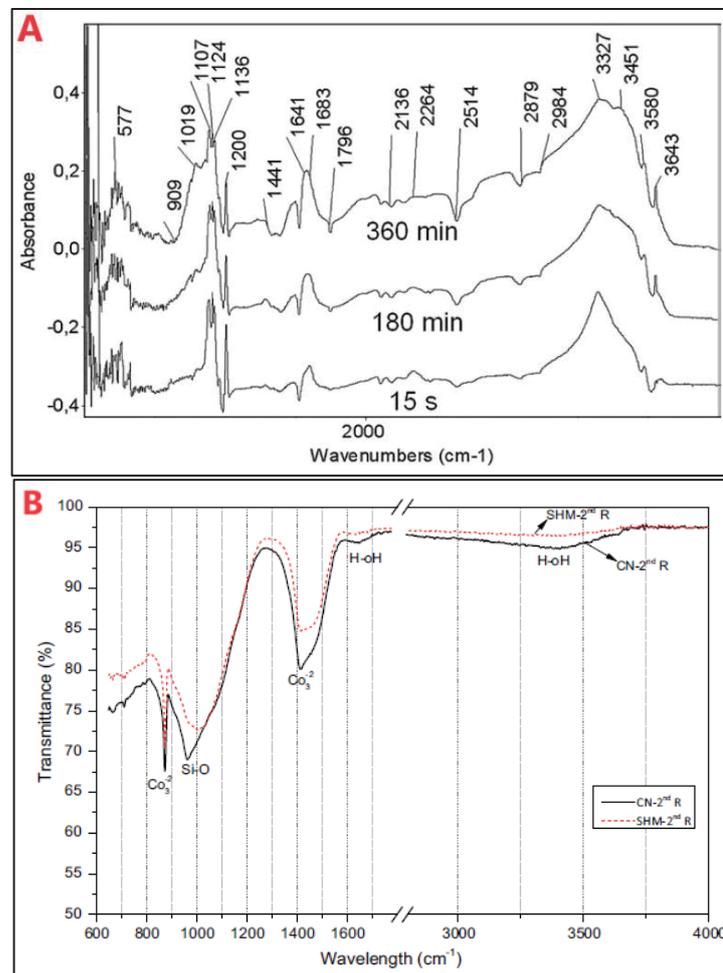
Figura 20 – Espectrofot metro de infravermelho com transformada de Fourier FT-IR (Varian, modelo 640-IR).



Fonte: O autor (2023).

Para a identificação dos compostos do concreto por meio da análise de FT-IR, foi realizada a comparação do comprimento de onda analisado das amostras com os comprimentos de onda teóricos dos compostos (Figura 21), sendo eles: portlandita ( $3.642 \text{ cm}^{-1}$ ), etringita ( $988 \text{ cm}^{-1}$ ), gipsita ( $1.200 \text{ cm}^{-1}$ ) monossulfoaluminato ( $982 \text{ cm}^{-1}$ ) e C-S-H ( $975 \text{ cm}^{-1}$ ) de acordo com os padrões do RRUFF (*RUFF Sample Data*) e com diversos autores como Mollah *et al.* (2000), PAN *et al.* (2002), Bakharev (2005), Ylmén *et al.* (2009), Pacewska *et al.* (2011), Ariffin *et al.* (2013), Alghamri *et al.* (2016), Romano *et al.* (2016) e Kupwade-Patil *et al.* (2018).

Figura 21 – Exemplos de espectros de infravermelho com transformada de Fourier FT-IR. (A) Ylmén *et al.* (2009); (B) Alghamri *et al.* (2016).



### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para corroborar os resultados e verificar a diferença e significância ou não dos dados obtidos, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA: um critério) e o teste Tukey a posteriori, com 95% de confiança com o auxílio do Software livre Bioestat - versão 5.3, criado pelo Instituto Mamirauá - Conservação na Amazônia.

## 4 ESTUDO DE CASO DA DEGRADAÇÃO DE CONCRETO ARMADO POR ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO GERADO EM ESTAÇÃO MUNICIPAL DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, os sistemas de tratamento de águas servidas municipais estão expostos a degradação do concreto por ácido sulfúrico biogênico, que tende a comprometer a integridade das estruturas, necessitando de dispendiosos reparos provocados por falhas prematuras da infraestrutura necessária ao tratamento de esgoto (MONTENY *et al.*, 2000; DE BELIE *et al.*, 2004).

A degradação do concreto por ácido sulfúrico biogênico, geralmente ocorre por causa da perda de massa de concreto e capacidade estrutural, levando ao colapso estrutural final (JIANG *et al.*, 2016). Capraro *et al.* (2019b) relataram que no Brasil, em 2016, a laje de cobertura do reator anaeróbico de lodo fluidizado (AFSR), que é um reator similar ao UASB, com 11 anos de idade, desabou durante a manutenção das estruturas da estação de tratamento de esgoto.

Deste modo, falhas prematuras e colapsos estruturais corroboram a importância de estudos na área de durabilidade, uma vez que o colapso nessas estruturas leva a um alto custo de reparo, além de custos ambientais pela falta do tratamento do esgoto pelo tempo que o reator estiver fora de operação.

Na Europa, na maioria dos países industrializados, os sistemas de esgotos têm mais de 40 a 50 anos e atualmente exigem grande reabilitação. Assim, a necessidade de reabilitar partes da rede de esgoto nas grandes cidades e construir novas estruturas, leva as instituições a considerar as melhores maneiras de construir instalações sanitárias sustentáveis e otimizar a gestão do saneamento ambiental (HERISSON *et al.*, 2013).

Na Alemanha em meados de 1999, a reabilitação e substituição de estruturas de esgoto danificadas custava aproximadamente US \$100 bilhões por ano (KAEMPFER e BERNDT, 1999). Na Bélgica por volta do ano 2000, esse custo chegava a 10 % do total dos gastos com o tratamento de água de esgoto por ano (VINCKE, 2002). Nos Estados Unidos próximo ao ano de 2002, o custo era de aproximadamente US \$ 14 bilhões por ano (BRONGERS *et al.*, 2002), e em 2010 já chegava a US \$ 21 bilhões para construção de novas infraestruturas para o tratamento de esgoto sanitário, mas os custos anuais de operação e manutenção excediam os US \$ 25 bilhões (O'CONNELL *et al.* 2010; O'CONNELL *et al.* 2012).

Para facilitar o gerenciamento e a manutenção dos sistemas de tratamento dos esgotos, é essencial obter uma previsão confiável da vida útil esperada desses sistemas, especialmente se isso for baseado em condições ambientais onde a mensuração das variáveis de campo são geralmente limitadas, o que pode interferir na confiabilidade e previsibilidade de métodos matemáticos de previsão da vida útil (LI *et al.*, 2019).

Desse modo, estudos focados em entender o mecanismo de degradação que envolve este ambiente agressivo ao concreto são importantes para o avanço da fronteira do conhecimento, oferecendo mais subsídios para o meio técnico produzir especificações de materiais mais adequados e capazes de gerar estruturas com elevada durabilidade, apesar da alta agressividade que ocorre nas estações de tratamento de esgoto.

Diante disso, este capítulo está focado na inspeção realizada em uma estação de tratamento de esgoto na cidade de Curitiba, compreendendo avaliações mecânicas, químicas, eletroquímicas e microestruturais dos produtos formados provenientes da degradação do concreto nestas condições. A principal informação a ser produzida irá responder se o ataque por ácido sulfúrico biogênico, característico das estações de tratamento de esgoto, tende a degradar o concreto apenas superficialmente ou se o concreto é agredido como um todo ao longo de sua profundidade.

## 4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Coleta das amostras do concreto degradado

Esta primeira etapa do trabalho foi publicada por Godinho e Medeiros (2021) e desenvolvida em uma estação de tratamento de esgoto sanitário da cidade de Curitiba-Brasil no ano de 2020 (Figura 22), onde há 6 anos foi realizado o primeiro trabalho de inspeção da degradação do concreto por Hoppe Filho *et al.* (2014), e desde então, o Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções vem trabalhando de forma contínua por meio de projetos de pesquisa com a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

É importante destacar que na inspeção de 2014 foi constatada a descamação acentuada de camadas superficiais do concreto. Porém, não havia a presença de armadura exposta ou manchas de corrosão na superfície do concreto armado.

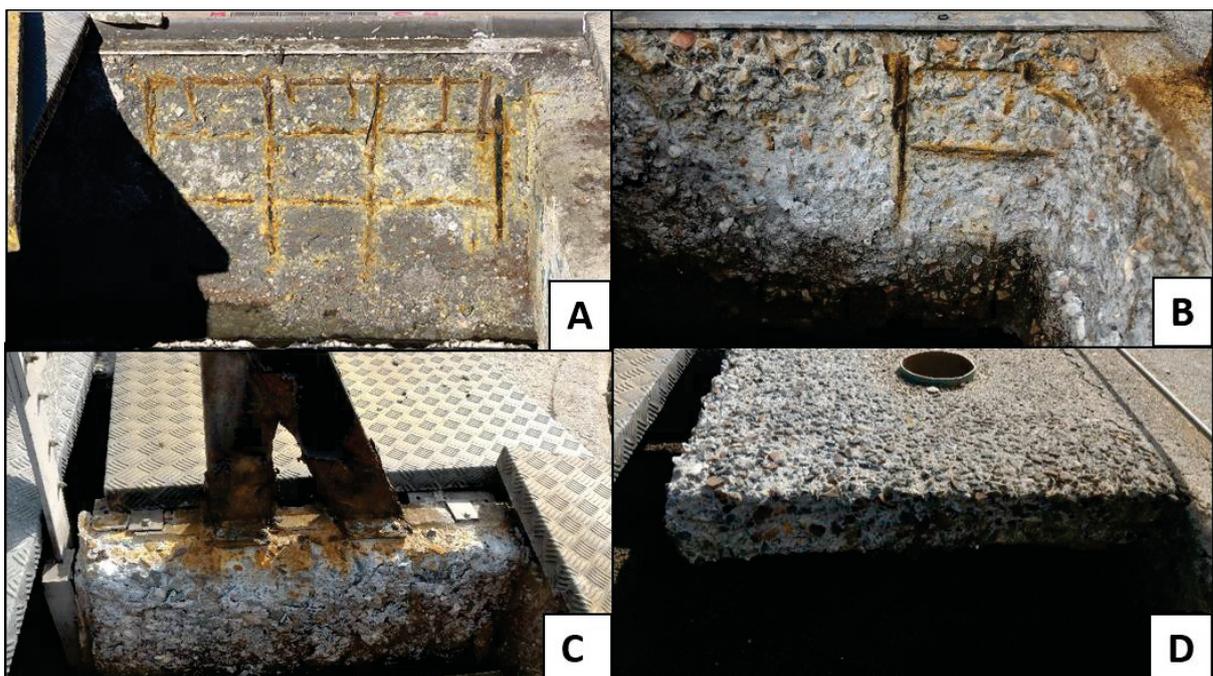
Figura 22 - ETE da cidade de Curitiba-Brasil. (A) Visão geral; (B) Locais de retirada de amostras da parede da canaleta de escoamento do esgoto e de local da extração de testemunhos da laje.



Fonte: O autor (2023).

Na inspeção atual, esta estação de tratamento tem cerca de 20 anos em operação e continua com o concreto em processo de desagregação superficial, apresentando-se como uma espécie de descamação, sendo possível sua remoção, com as mãos. Também se notou que a evolução de processo de desagregação em camadas consumiu o cobrimento das armaduras em alguns pontos dos tanques desencadeando um processo de corrosão de armaduras, resultando na exposição do aço carbono como é possível ser observar na Figura 23.

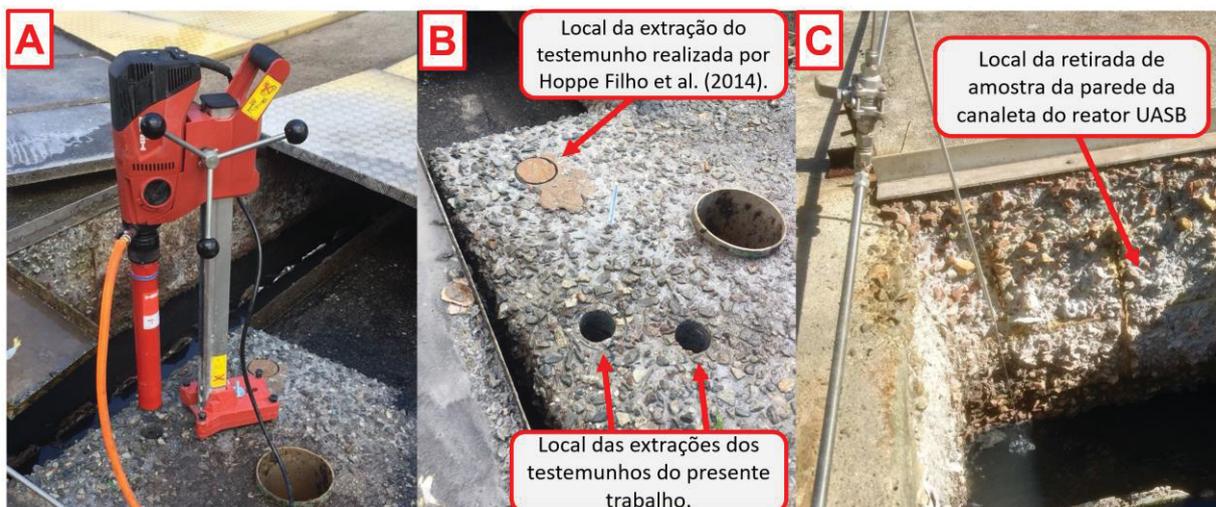
Figura 23 - Degradação do concreto da ETE da cidade de Curitiba-Brasil: A e B – Paredes das canaletas de escoamento do esgoto sanitário com armaduras expostas; C – Estruturas metálicas suplementares do reator UASB com intensa corrosão; D – Laje acima da canaleta de escoamento com agregados expostos.



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 24 são ilustradas as áreas inspecionadas que ficaram concentradas em um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (do inglês, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* - UASB) que se encontrava em pleno funcionamento na época da coleta das amostras. Foram coletadas amostras do material desagregado e solto na superfície da parede do tanque do reator de forma manual e sete amostras (testemunhos) transpassando a laje, com o emprego de uma extratora com broca de ponta diamantada com 50 mm de diâmetro (Figura 24a). A extratora possuía um sistema de refrigeração à água do local do corte do concreto para minimizar as vibrações, que de acordo com a norma NBR 7680-1 (ABNT, 2015), devem ser evitadas para se obter paralelismo entre as geratrizes dos testemunhos extraídos e evitar ondulações em sua superfície.

Figura 24 – Locais de coleta das amostras de concreto do reator UASB: (A) Extração dos testemunhos da laje; (B) Laje sem contato direto com o efluente; (C) Parede da canaleta de escoamento do esgoto do reator com contato direto com o líquido.



Fonte: O autor (2023).

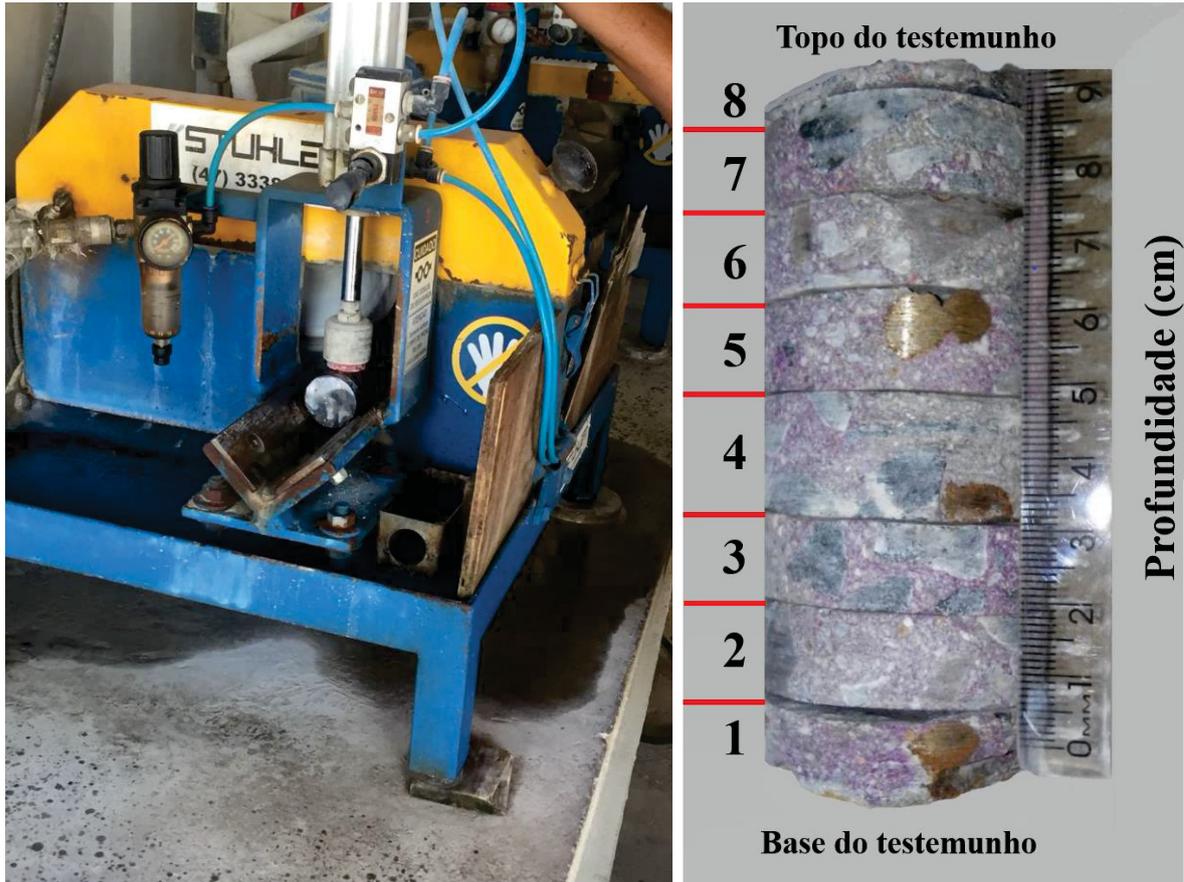
#### 4.2.2 Profundidade de neutralização

Logo após as extrações dos testemunhos das lajes do reator, foi aspergida uma solução marcadora na superfície do concreto contendo 1% de fenolftaleína, 70% de álcool etílico e 30% de água destilada em 4 testemunhos de concreto. Vale ressaltar que o detalhamento desse ensaio é apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

#### 4.2.3 Fatiamento dos testemunhos de concreto

Para realizar as análises microestruturais do concreto ao longo da profundidade de um dos testemunhos, o mesmo foi cortado em 8 discos de espessura variável em um equipamento de corte utilizando serra diamantada dotada de refrigeração à água (Figura 25).

Figura 25 – Fatiamento dos testemunhos. (A) retífica. (B) testemunho dividido em 8 fatias.



(A)

(B)

Fonte: O autor (2023).

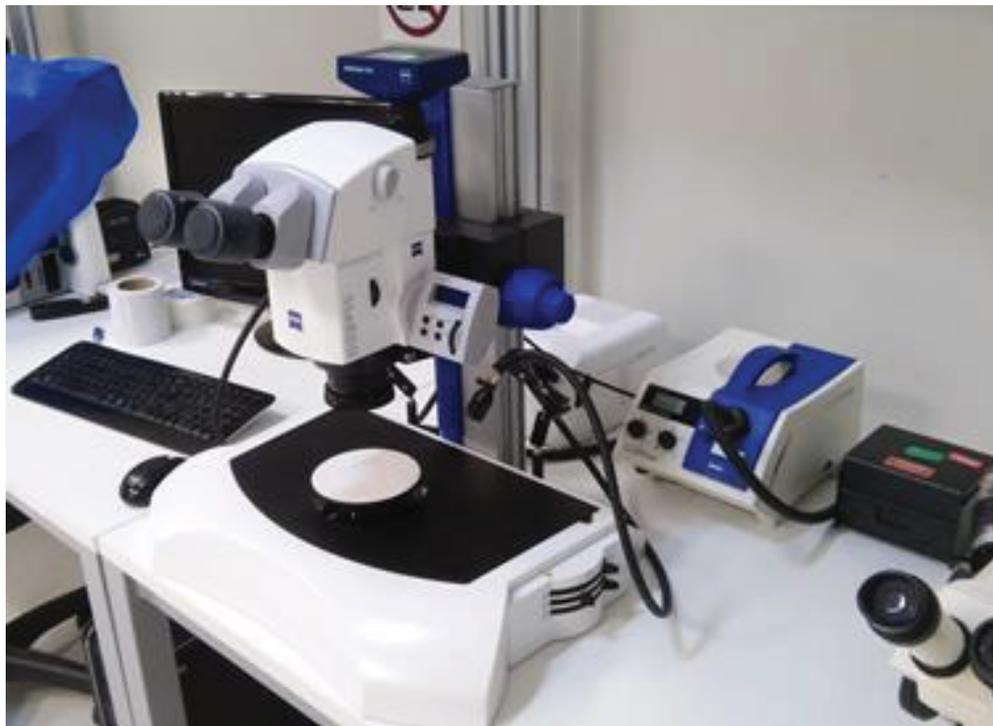
#### 4.2.4 Ensaio microestruturais

Para as análises microestruturais foram retiradas amostras de cada uma das fatias de um dos testemunhos extraído. As técnicas de investigação utilizadas são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX) e Espectroscopia Raman. O detalhamento de cada um dos procedimentos de ensaios usando estas técnicas está apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

#### 4.2.5 Microscopia óptica do concreto

Foram realizadas imagens por microscopia óptica das amostras das fatias, para avaliar as mudanças da matriz cimentícia pela degradação por ácido sulfúrico biogênico. As imagens foram obtidas com o auxílio de um Estereomicroscópio da marca Zeiss modelo SteREO Discovery.V12 (Figura 26).

Figura 26 - Estereomicroscópio da marca Zeiss modelo SteREO Discovery.V12.

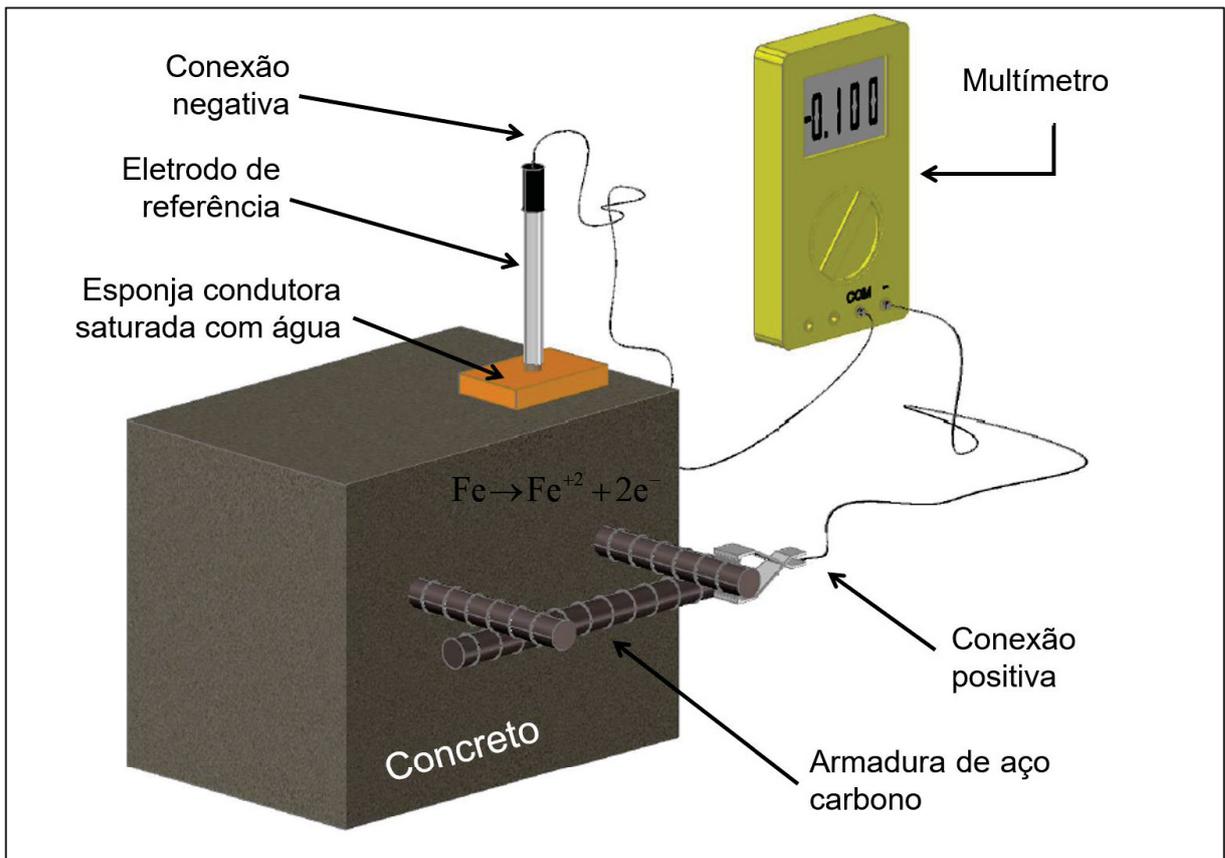


Fonte: O autor (2023).

#### 4.2.6 Potencial de corrosão das barras de aço carbono do reator UASB

A avaliação do potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  (mV) foi realizada com um multímetro ICEL modelo MD-6111 de alta impedância de entrada ( $>10 \text{ M}\Omega$ ), e um eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ). A Figura 27 mostra o esquema do ensaio indicado na ASTM C876 (ASTM, 2015), semelhante aos procedimentos realizados por Capraro, Macioski e Medeiros (2021), Medeiros *et al.* (2017b) e Souza *et al.* (2017).

Figura 27 – Esquema do ensaio para a realização das leituras de potencial de corrosão.



Fonte: MEDEIROS *et al.* (2017b), adaptado de ASTM C876, 2015).

Para realizar as medições, os locais eram escarificados com um ponteiro de aço, expondo um pequeno trecho de armadura (eletrodo de trabalho), que foi limpa com um pincel e uma escova de aço antes da fixação do conector do equipamento. Antes de realizar as medições, os locais eram umedecidos em duas etapas com um borrifador até a saturação do concreto. Ao final, assim como indicado na Figura 27, o eletrodo de referência era apoiado sobre uma esponja saturada sobre a superfície do concreto (em local com armadura cuja espessura de cobrimento era de aproximadamente 1 cm), sendo as leituras realizadas em três pontos ao longo da extensão da armadura, sendo espaçados em 2 cm cada ponto.

As barras de aço carbono, em que foram realizadas as leituras, foram aquelas localizadas em oito locais escolhidos, sendo quatro em diferentes paredes das canaletas de escoamento do esgoto (como exemplificada na Figura 24c) e em outros quatro locais em diferentes lajes do reator UASB, onde foram realizadas as extrações dos testemunhos (Figura 24b).

Na Tabela 13 é apresentado o critério de avaliação das medições de potencial de corrosão  $E_{corr}$  de acordo com a ASTM C876 (ASTM, 2015).

Tabela 13 – Critério de avaliação do potencial de corrosão (eletrodo de referência: cobre-sulfato de cobre - Cu/CuSO<sub>4</sub>).

Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em mV	Probabilidade de corrosão
< -350	90 %
-350 a -200	Incerta
> -200	10 %

Fonte: ASTM C876 (ASTM, 2015).

#### 4.2.7 Resistência à compressão axial

Os quatro testemunhos foram cortados (com dimensões de 50 mm x 100 mm) e após esse procedimento foi realizado o capeamento com enxofre em seus topos (Figura 28). Esse procedimento teve por objetivo a retirada da camada degradada dos topos e padronização dos tamanhos de cada testemunho para posterior ruptura em prensa.

Figura 28 - Procedimento de capeamento com enxofre dos testemunhos.



Fonte: O autor (2023).

O ensaio de resistência à compressão uniaxial foi realizado em consonância com as normas NBR 5739 (ABN, 2018), NBR 7680-1 (ABNT, 2015), ASTM C42 (2018) e ASTM C39 (2018) com o auxílio de uma prensa, com velocidade de carregamento de  $0,45 \pm 0,15$  MPa/s (Figura 29).

Os valores de ruptura dos testemunhos foram corrigidos de acordo com a Equação (6).

$$f_{ci,ext} = [1 + (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)] \times f_{ci,ext,inicial} \quad (6)$$

Onde:

- $f_{ci,ext}$  = resultado corrigido de resistência obtido na ruptura de cada testemunho extraído (após correção pelos coeficientes  $k_1$  a  $k_4$ , arredondado ao décimo mais próximo, expresso em megapascal (MPa));
- $f_{ci,ext,inicial}$  = resultado de resistência obtido na ruptura de cada testemunho extraído;
- $k_1$  = Coeficiente para compensar o efeito da relação altura/diâmetro ( $h/d$ ) diferente de  $h/d = 2$  (foi igual a zero, pois os testemunhos tinham razão de esbeltes igual a 2);
- $k_2$  = Coeficiente para compensar o efeito do broqueamento em função do diâmetro do testemunho extraído (foi igual a 0,12, considerando os diâmetros dos testemunhos deste trabalho);
- $k_3$  = Coeficiente para compensar o efeito da direção da extração em relação ao lançamento do concreto (foi igual a zero pelo fato das extrações serem realizadas no mesmo sentido do lançamento do concreto da laje);
- $k_4$  = Coeficiente que considera o efeito da umidade do testemunho (foi igual a 0,04, pelo fato dos testemunhos estarem seco ao ar no momento da ruptura, diferente do padrão de ruptura de controle tecnológico do concreto, que é de concreto saturado).

Figura 29 – Ensaio de resistência à compressão nos testemunhos extraídos.



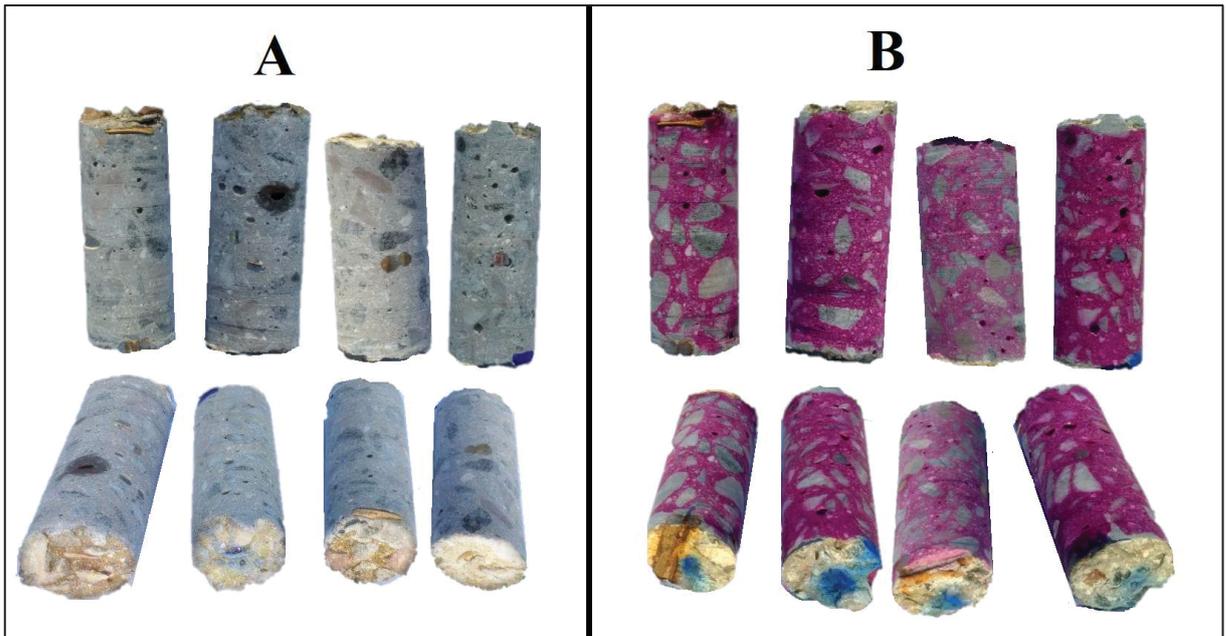
Fonte: O autor (2023).

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1 Profundidade de neutralização

A Figura 30 apresenta a avaliação visual do ensaio de profundidade de neutralização dos testemunhos extraídos das lajes.

Figura 30 – Ensaio de profundidade de neutralização. (A) antes da aspersão da solução de fenolftaleína; (B) após a aspersão da solução de fenolftaleína.



Fonte: O autor (2023).

A profundidade de neutralização encontrada com a aspersão de fenolftaleína foi detectada apenas nos topos dos testemunhos de concreto, em uma profundidade aproximada de 5 mm, ou seja, o restante da profundidade do testemunho possui pH superior a faixa de viragem da solução ( $8 \leq \text{pH} \leq 10$ ).

Esse fato se mostrou de extrema importância para se compreender a influência do pH na formação dos produtos expansivos como a etringita e a gipsita, pois o pH juntamente com a concentração de sulfatos são os dois principais fatores para determinar qual o principal produto expansivo formado.

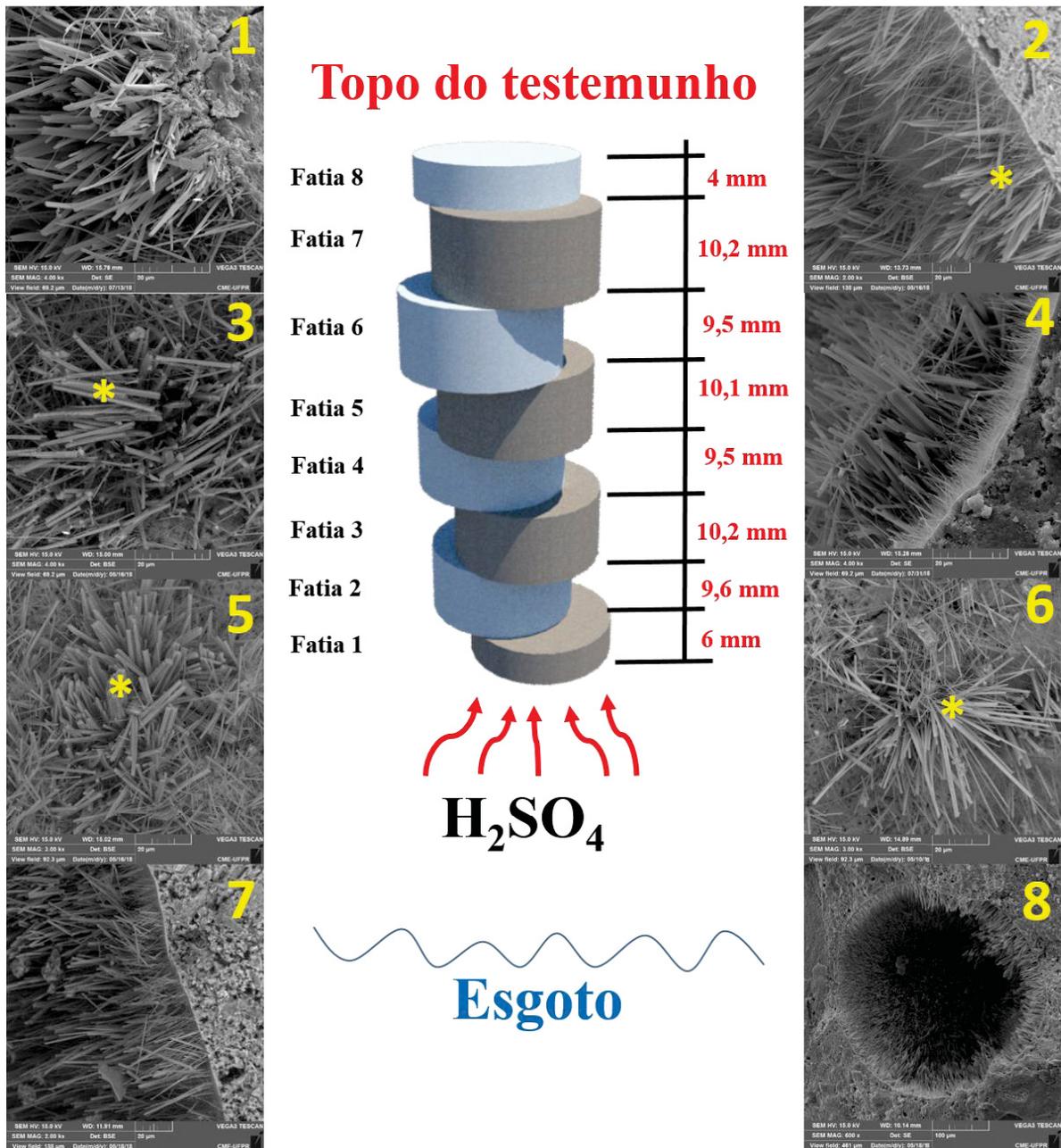
As possíveis explicações para a manutenção do pH elevado no interior do concreto são: 1 - o preenchimento dos poros da matriz do concreto com os produtos do ataque ácido, torna mais lenta a dissolução de vários íons; 2 - o progresso do ataque ácido causa a formação de uma camada corroída altamente porosa formada essencialmente por silicatos hidratados. De acordo com Beddoe; Dorner (2005), o crescimento dessa camada é determinada por; (a) a difusão do ácido através da camada corroída em direção ao concreto não danificado e (b) a taxa de reação do ácido com o concreto não danificado.

De acordo com Monteny *et al.* (2000), se essa camada corroída da superfície do concreto for muito espessa, ela também pode servir como uma espécie de “barreira adicional” ao ataque ácido, pois o ácido sulfúrico deve penetrar por esta camada antes de atingir um novo concreto “não atacado” e esse fato vai interferir diretamente na velocidade de difusão do ácido. Outro ponto a se considerar também é que se essa camada corroída for muito espessa, ela pode restringir o acesso de oxigênio para as bactérias anaeróbias que produzem o ácido sulfúrico biogênico e que estão na interface da camada corroída com o concreto sem degradação.

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

É possível observar na Figura 31 a microestrutura das fatias de um dos testemunhos do concreto das lajes da ETE.

Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cada uma das 8 fatias do testemunho extraído.

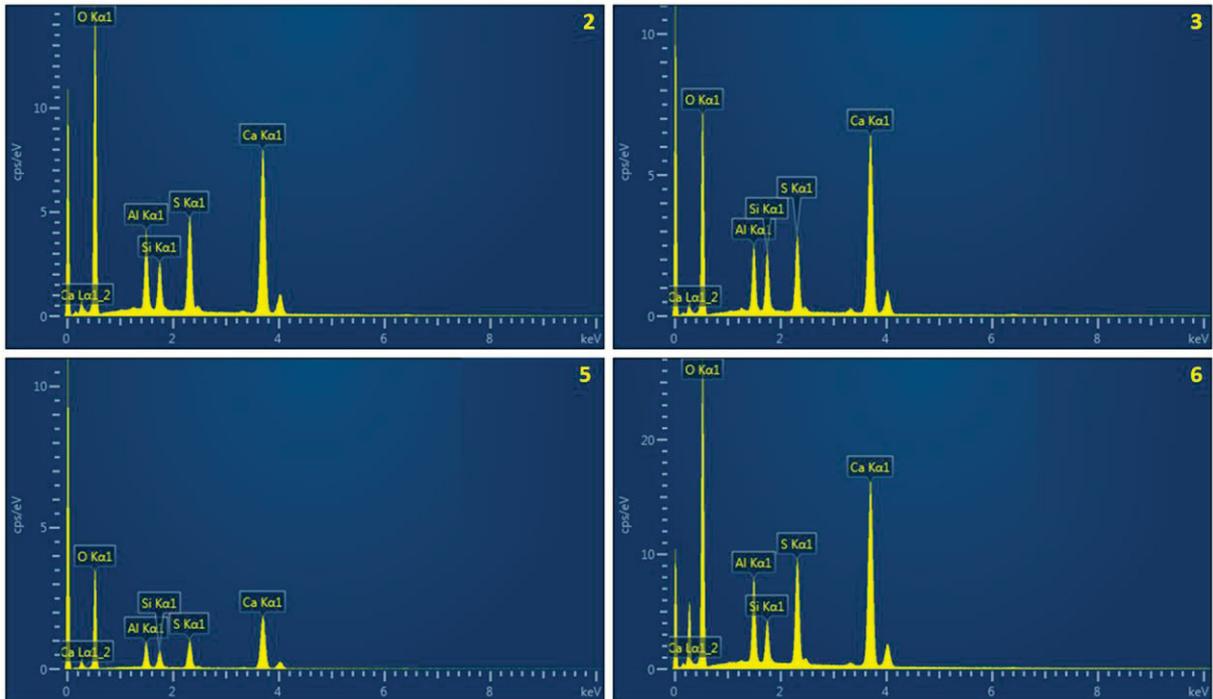


Fonte: O autor (2023).

Legenda: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

Na Figura 32 e Tabela 14 são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos pontos indicados na Figura 31.

Figura 32 – EDS dos pontos indicados na Figura 31.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 14 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre, alumínio e hidrogênio na etringita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 31.

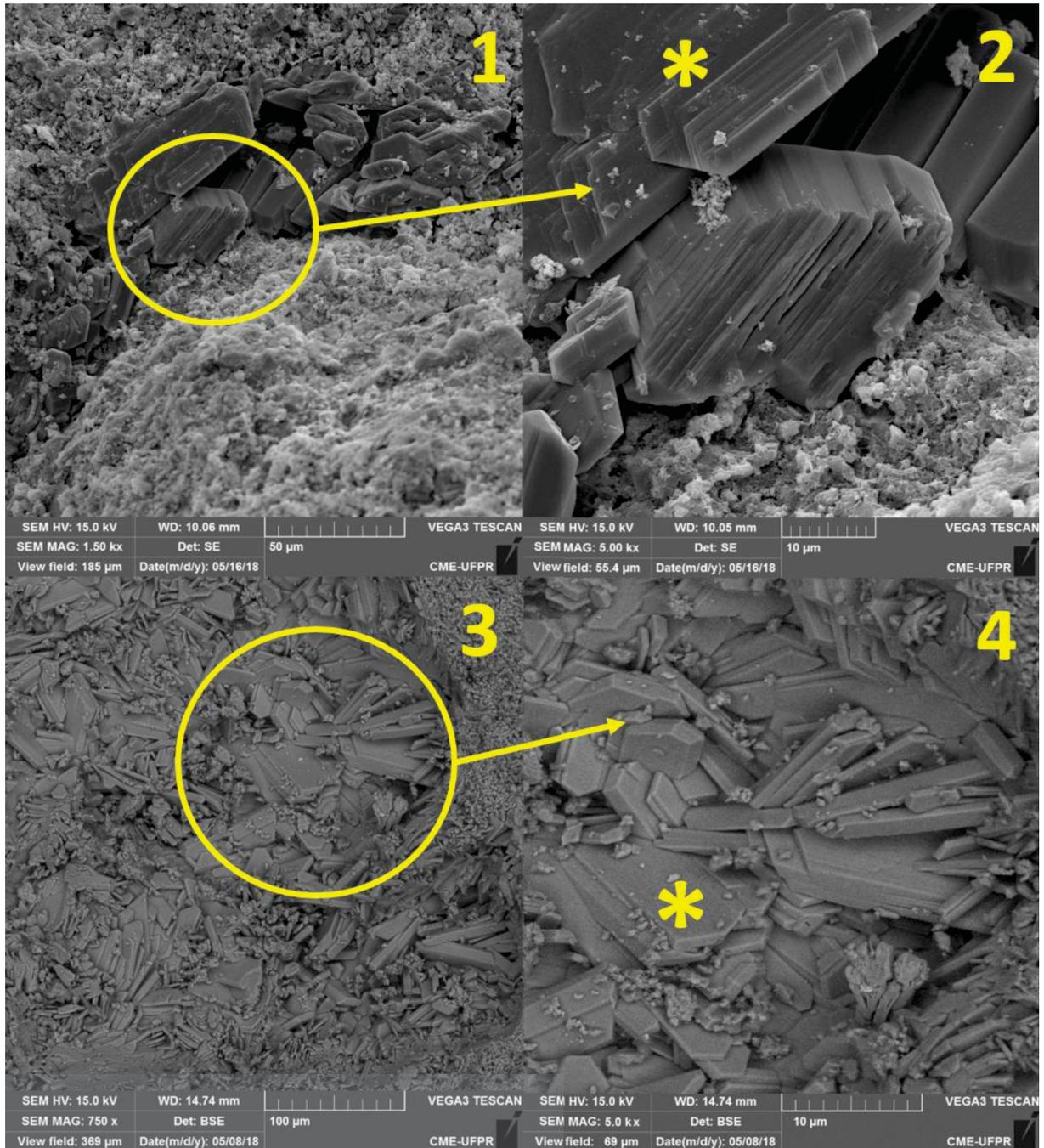
Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da etringita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)			
		Fatia 2	Fatia 3	Fatia 5	Fatia 6
O	63,74	57,2	50,9	57,9	55,8
Ca	19,13	26,3	32,4	26,5	27,9
S	7,67	8,2	7,3	7,2	8,5
Al	4,30	5,1	4,8	5,0	5,2
H	5,14	-	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

Foi possível identificar a presença de etringita pelo ensaio de MEV/EDS em todas as oito fatias do testemunho extraído da laje do reator UASB, indicando assim, que o enxofre penetrou no concreto da laje ao longo de toda a sua profundidade.

Contudo, a presença de gipsita somente foi possível ser observada na parte externa das fatias 1 e 8, conforme é mostrado na Figura 33.

Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias 1 e 8 do testemunho extraído.

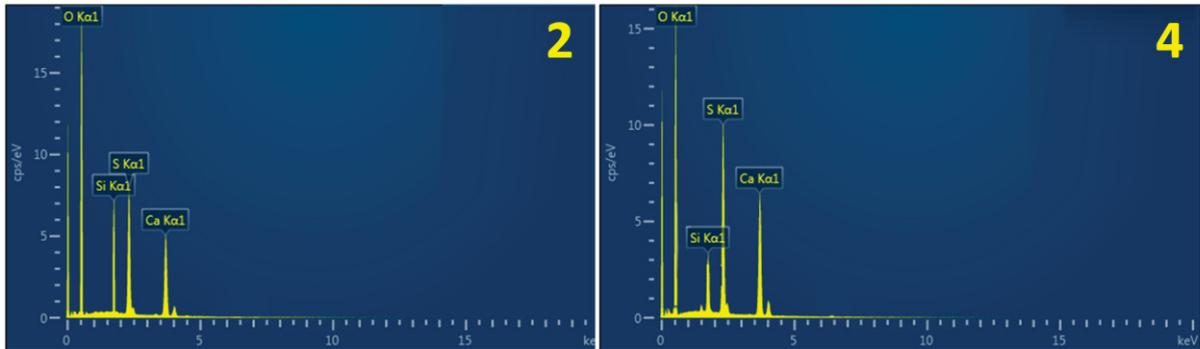


Fonte: O autor (2023).

Legenda: números 1 e 2 – fatia 1; números 3 e 4 – fatia 8. Observação: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

Na Figura 34 e Tabela 15 são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos pontos indicados na Figura 33.

Figura 34 – EDS dos pontos indicados na Figura 33.



Fonte: O autor (2023).

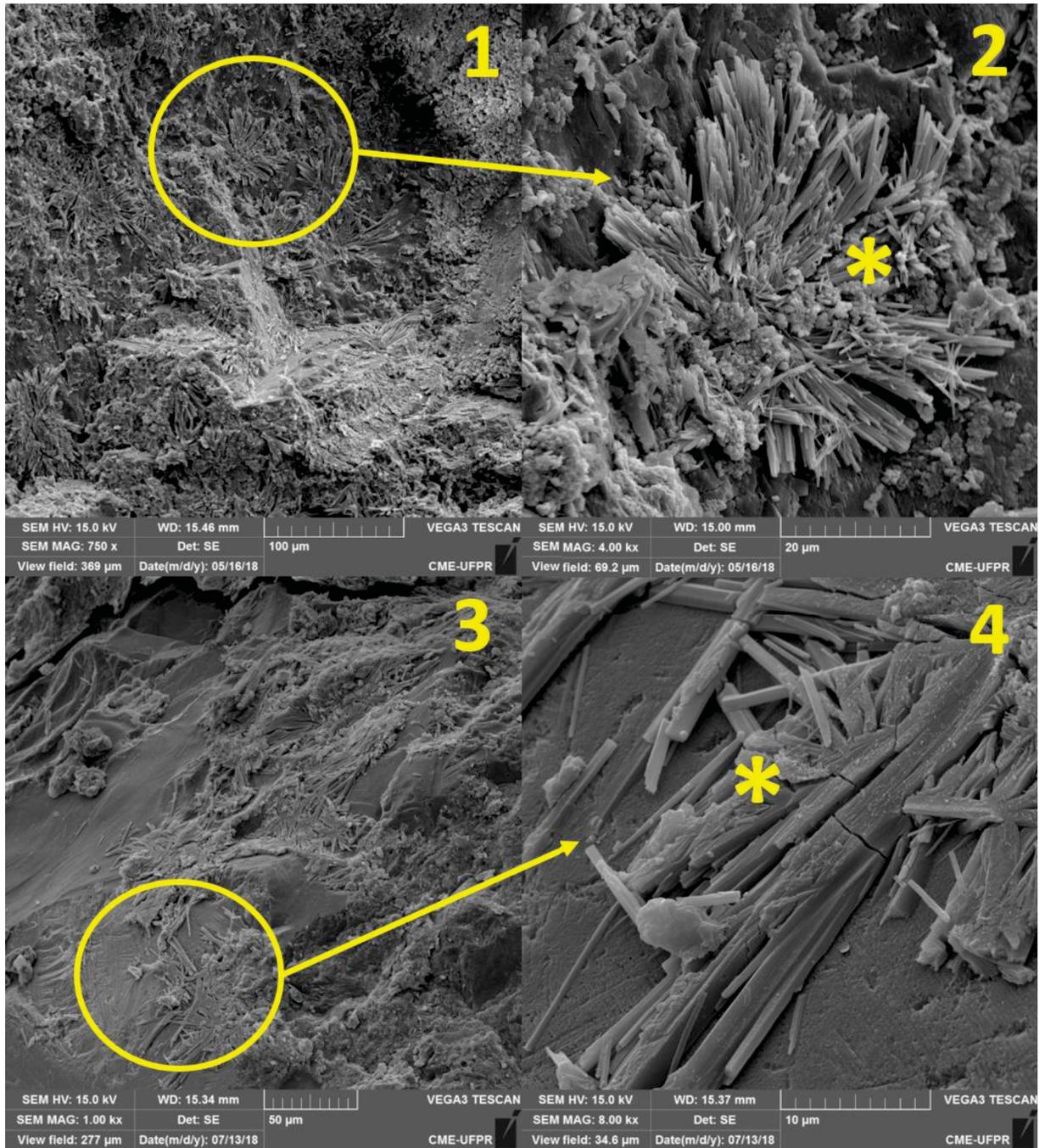
Tabela 15 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre e hidrogênio na gipsita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 33.

Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da gipsita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)	
		Imagem 2	Imagem 4
<b>O</b>	55,8	51,8	47,0
<b>Ca</b>	23,3	20,8	19,8
<b>S</b>	18,6	14,4	18,2
<b>H</b>	2,3	-	-

Fonte: O autor (2023).

Também foi observado a presença de estruturas com diferentes formações (Figura 35 e Figura 36), mas que pelo ensaio de EDS (Figura 37 Tabela 16) foi possível interpretar como sendo etringita.

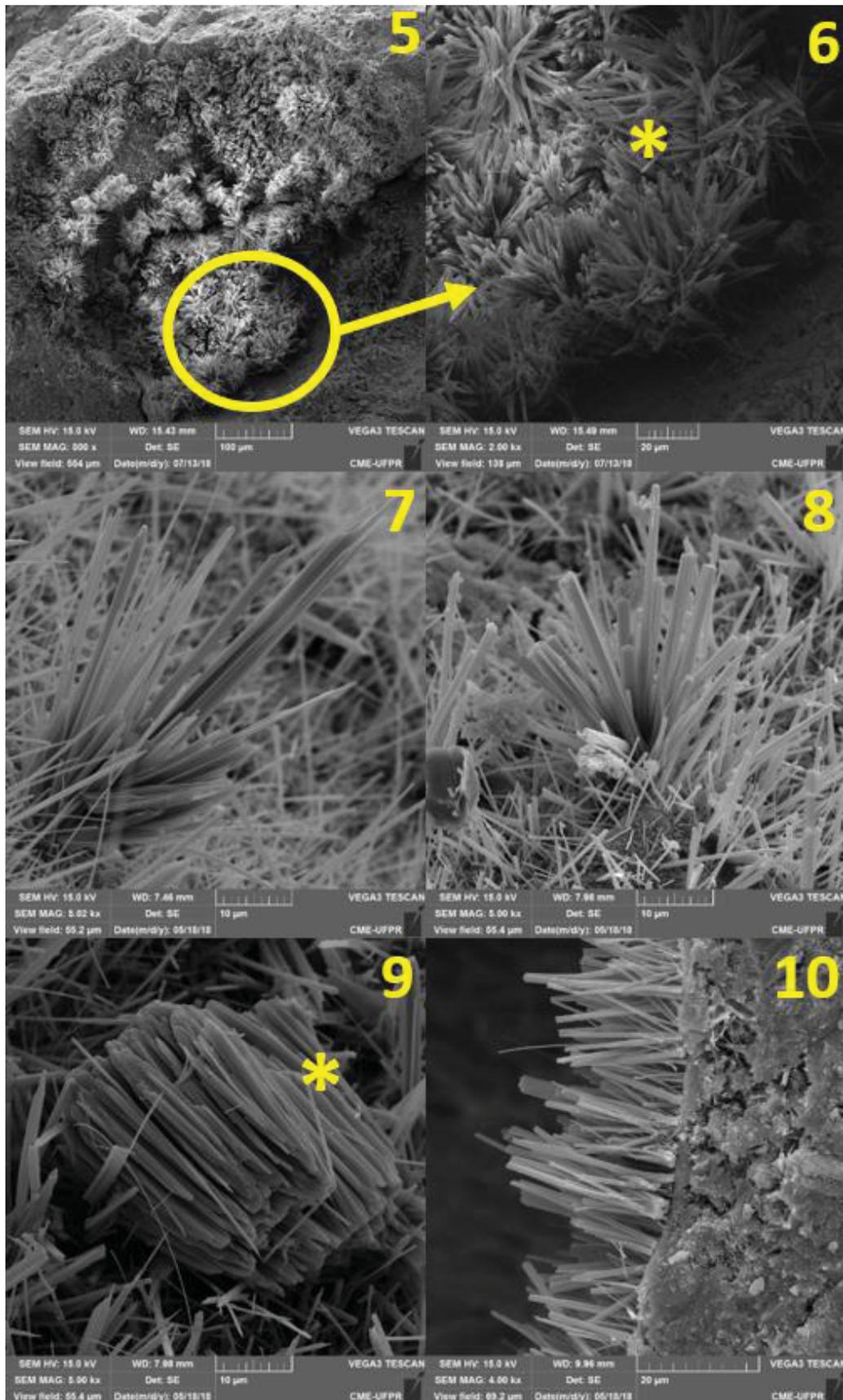
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias 1 e 8 do testemunho extraído.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: números 1 e 2 – fatia 1; números 3 e 4 – fatia 8. Observação: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

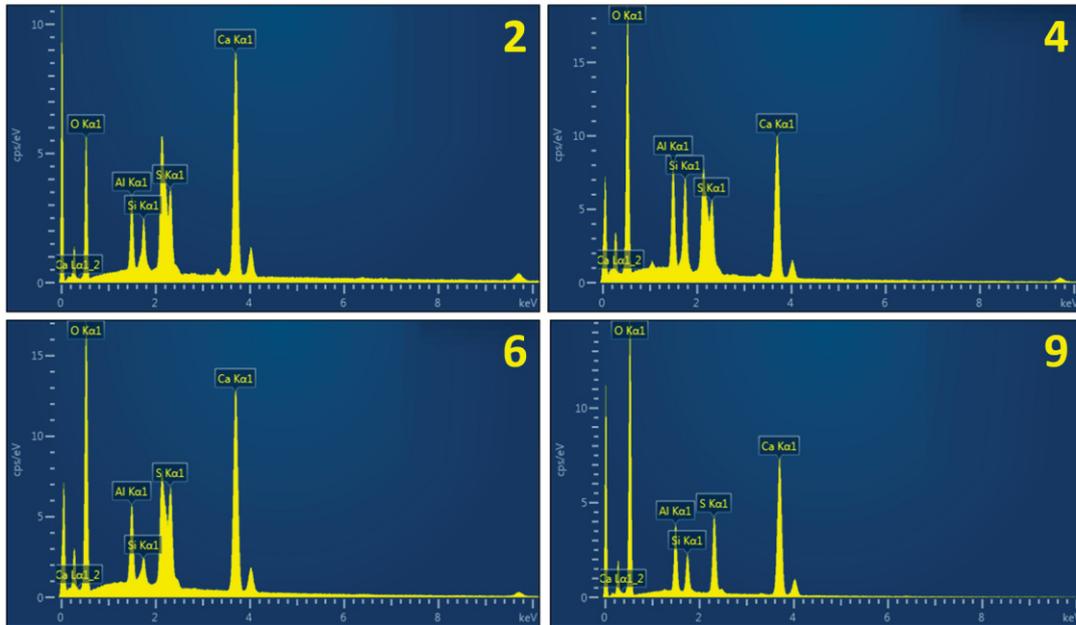
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias 1 e 8 do testemunho extraído.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: números 5, 6, 7 e 8 – fatia 1; números 9 e 10 – fatia 8. Observação: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

Figura 37 – EDS dos pontos indicados na Figura 35 e Figura 36.



Fonte: O autor (2023).

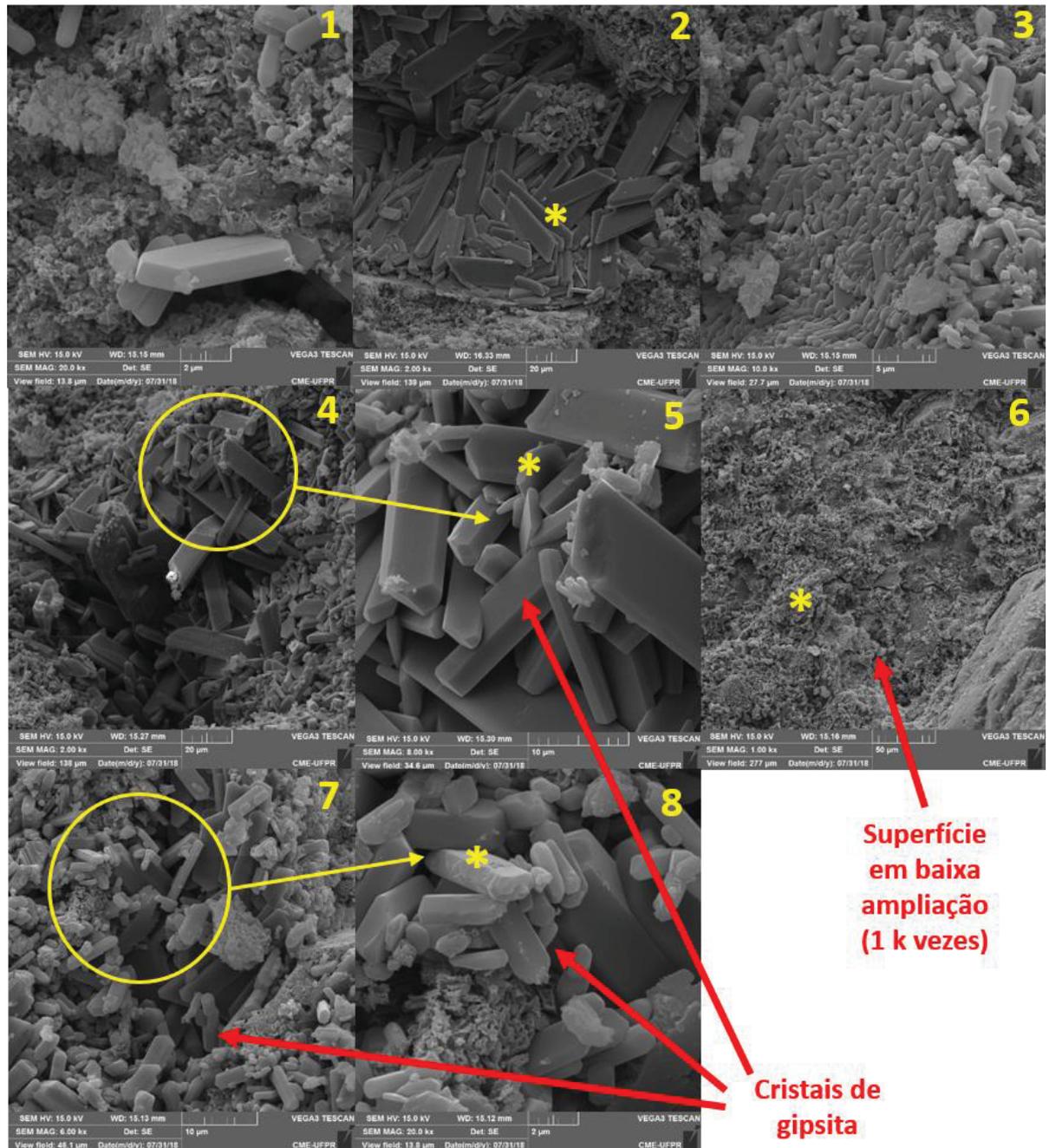
Tabela 16 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre, alumínio e hidrogênio na etringita em relação aos gráficos de EDS da Figura 37.

Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da etringita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)			
		Imagem 2	Imagem 4	Imagem 6	Imagem 9
O	63,74	65,2	77,4	71,3	59,8
Ca	19,13	15,6	11,4	16,6	23,9
S	7,67	8,3	6,1	7,6	6,5
Al	4,30	4,1	3,9	3,8	2,9
H	5,14	-	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

É possível observar na Figura 38 a microestrutura das amostras da parede do reator UASB da ETE.

Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da parede do reator UASB da ETE.

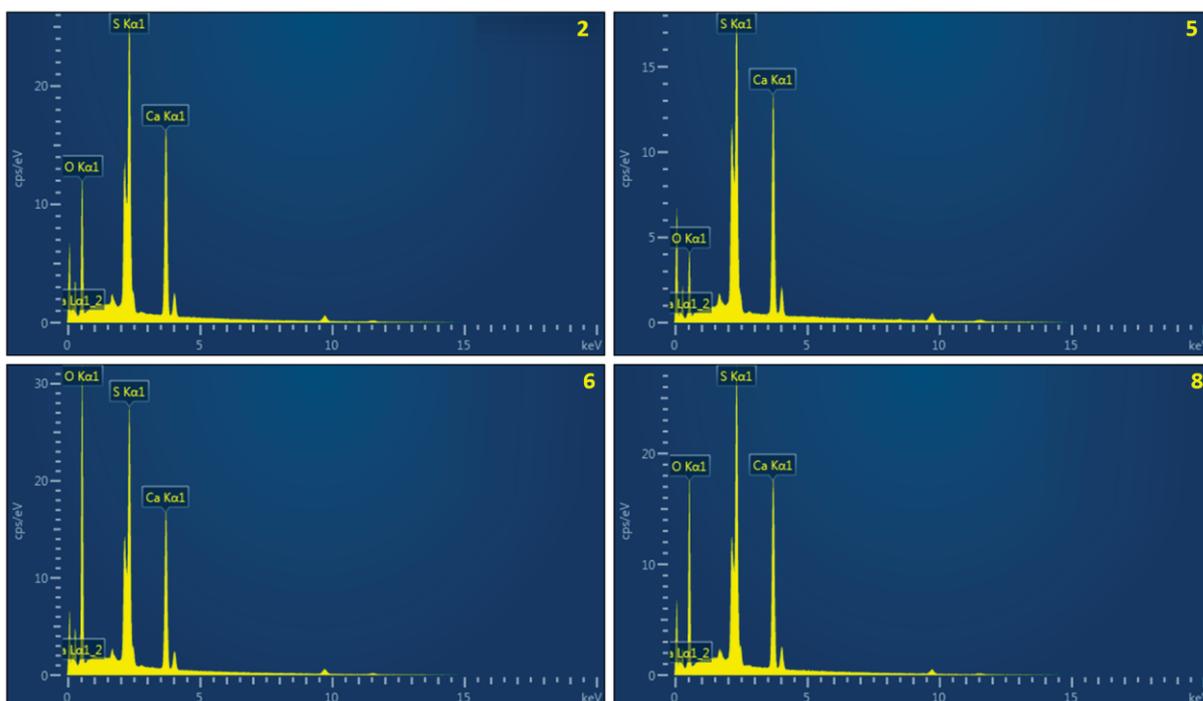


Fonte: O autor (2023).

Legenda: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

Na Figura 39 e Tabela 17 são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos pontos indicados na Figura 38.

Figura 39 - EDS dos pontos indicados na Figura 38.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 17 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre e hidrogênio na gipsita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 38.

Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da gipsita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)			
		Amostra 2	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 8
<b>O</b>	55,8	64,8	52,0	77,2	69,4
<b>Ca</b>	23,3	16,8	24,8	10,6	16,0
<b>S</b>	18,6	18,4	23,2	12,2	14,6
<b>H</b>	2,3	-	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

Em comparação com as imagens obtidas no testemunho, fica claro que as configurações morfológicas da parede são diferentes, com uma maior presença de gipsita em praticamente toda a superfície da parede, independentemente do local de coleta da amostra. Essa diferença indica que a degradação se manifesta de forma diferente e em velocidades distintas ao longo da profundidade do concreto.

Algumas das razões para que isso aconteça é o fato de na parte externa do testemunho e nas paredes da canaleta existir maior disponibilidade de enxofre, oxigênio, umidade,

nutrientes e um menor pH para o desenvolvimento dos microrganismos e conseqüentemente maior geração de ácido sulfúrico biogênico.

Outro fator importante a se considerar é que na parede da canaleta do reator o esgoto está em constante movimentação, tanto pelo escoamento horizontal que direciona esse esgoto tratado para o pós-tratamento em outra unidade de tratamento, quanto pela variação vertical do nível do esgoto ao longo do tempo de tratamento. De acordo com Husni *et al. et al.* (2012) essa movimentação do esgoto torna o ataque naquela região de incidência dessa movimentação ainda mais agressivo, pois ocorre a ação sinérgica de dois efeitos, físico e químico.

O primeiro fator a se considerar é que o processo de degradação provoca a formação de produtos provenientes do concreto degradado, que no caso de solução em movimento estes produtos são carregados pela força da solução em movimento deixando o concreto em contato direto com o meio agressivo gerando mais reação de degradação do concreto e assim sucessivamente. O segundo fator é que a movimentação do esgoto acaba por renovar constantemente o ácido em contato com o concreto, fazendo com que o nível de agressividade do fluido seja mantido também constante HUSNI *et al.* (2012).

O terceiro fator é que o grau de degradação do concreto é maior nos casos em que existe maior área de contato com a solução agressiva, ou seja, uma estrutura apoiada em vários pilares esbeltos será mais afetada do que uma estrutura apoiada em poucos pilares mais robustos porque a área de contato do concreto com a solução agressiva será menor no segundo caso HUSNI *et al.* (2012).

No trabalho de Hoppe Filho *et al.* (2014) os autores também evidenciaram essa diferença da configuração morfológica dos compostos na parede da canaleta, nos topos do testemunho e no interior do testemunho extraído. Em relação à parede da canaleta e aos topos do testemunho, os autores observaram pelas imagens de MEV uma morfologia retangular dos cristais e pelas análises por EDS também observaram a presença de cálcio e enxofre, mas sem o elemento alumínio, o que confirmou ser de fato gipsita, assim como o presente trabalho.

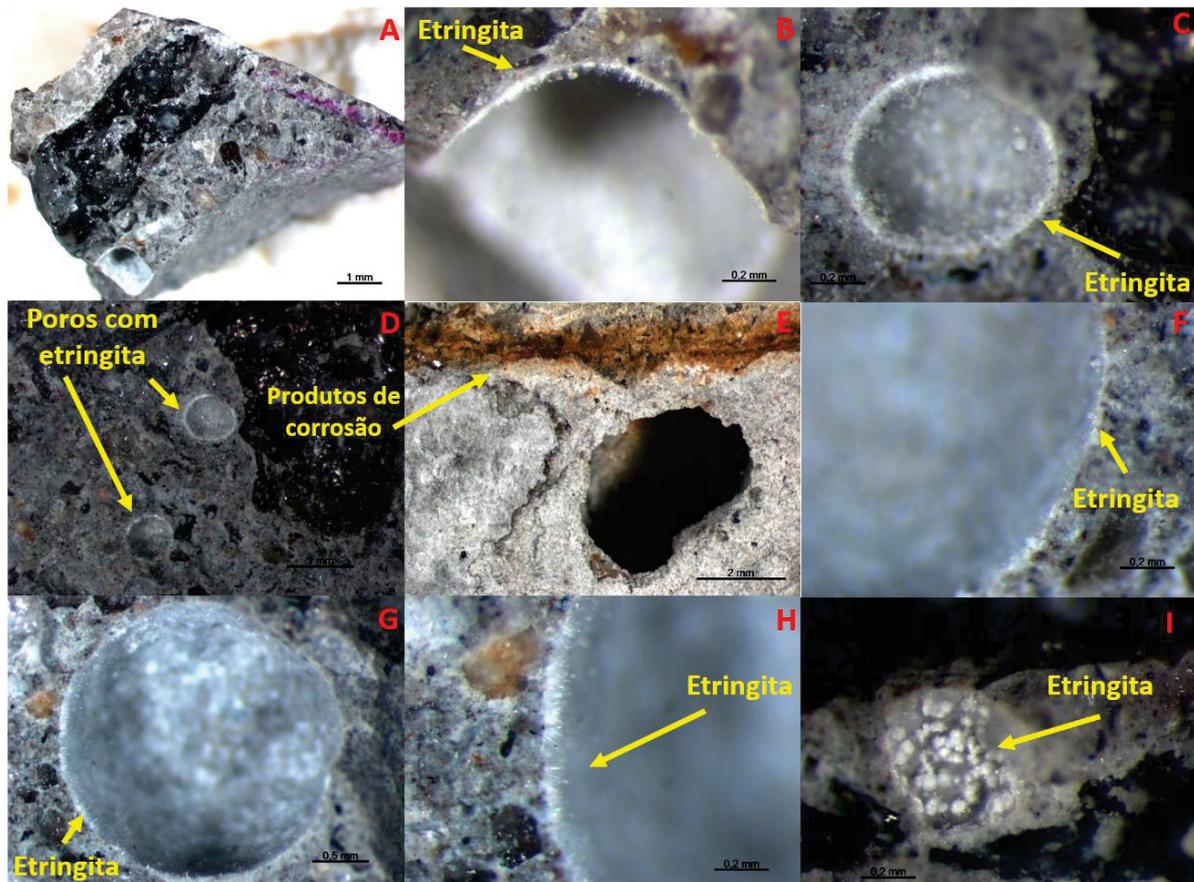
Ainda em relação à parede da canaleta e aos topos do testemunho do trabalho de Hoppe Filho *et al.* (2014), os autores também encontraram por imagens de MEV uma estrutura sem forma definida e que pelas análises de EDS foi evidenciado a presença, principalmente de sílica, com resquícios de cálcio, enxofre e oxigênio, que muito provavelmente se caracteriza por gel de sílica ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), oriundo da decomposição do C-S-H. No presente trabalho essa estrutura não foi evidenciada, muito provavelmente por conta da grande concentração de gipsita em toda a superfície das amostras.

Outro ponto importante que diferencia a inspeção anterior realizada e o presente trabalho, foi que no interior do testemunho da inspeção de Hoppe Filho *et al.* (2014) os autores somente encontraram, pelos ensaios de MEV/EDS, a presença de C-S-H, com resquícios de enxofre, o que pôde significar a presença de gipsita. Mas no presente trabalho foi encontrado no interior dos testemunhos, em todas as fatias ao longo da profundidade, a presença de etringita que de acordo com Monteny *et al.* (2000) é muito mais prejudicial, pois é associada a uma expansão em torno de 7 vezes, ao ponto que a gipsita possui somente uma expansão em torno de 2 vezes.

#### 4.3.3 Microscopia óptica do concreto

Na Figura 40 são apresentadas as imagens de microscopia óptica, dos mesmos locais das amostras onde foram realizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) anteriormente, das fatias de um dos testemunhos do concreto das lajes da ETE.

Figura 40 – Microscopia óptica das fatias de 1 dos testemunhos de concreto das lajes da ETE. A e B – fatia 1; C e D - fatia 3; E – fatia 4; F – fatia 5; G – fatia 6; H – fatia 7; I – fatia 8.

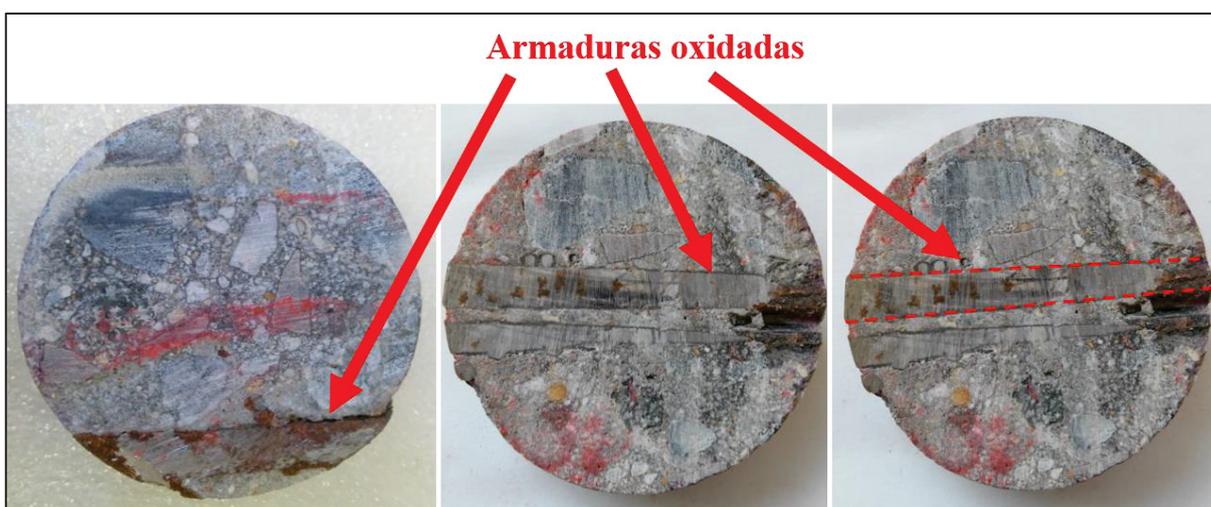


Fonte: O autor (2023).

A análise por microscopia óptica permitiu mostrar que mesmo em baixas ampliações (10 vezes) já é possível identificar a presença de etringita, principalmente em poros maiores que 0,5 mm, pois o aspecto esbranquiçado de estruturas parecidas com “agulhas”, geralmente indica a presença destes cristais, que foi corroborado pelas análises de MEV/EDS nos mesmos locais.

Na Figura 40E é possível observar um produto de cor laranja proveniente da oxidação do aço carbono das armaduras da laje, próximo de um poro de mais de 2 mm de largura. Na Figura 41 também é possível observar essa oxidação das barras de aço do interior dos testemunhos extraídos. Vale ressaltar que as fotos da Figura 41 foram tiradas logo após o fatiamento, para que as armaduras não sofressem oxidação pela exposição ao ar.

Figura 41 - Armaduras oxidadas no interior do testemunho fatiado para as análises microestruturais.



Fonte: O autor (2023).

#### 4.3.4 Espectroscopia Raman e Difractometria de raios-X (DRX)

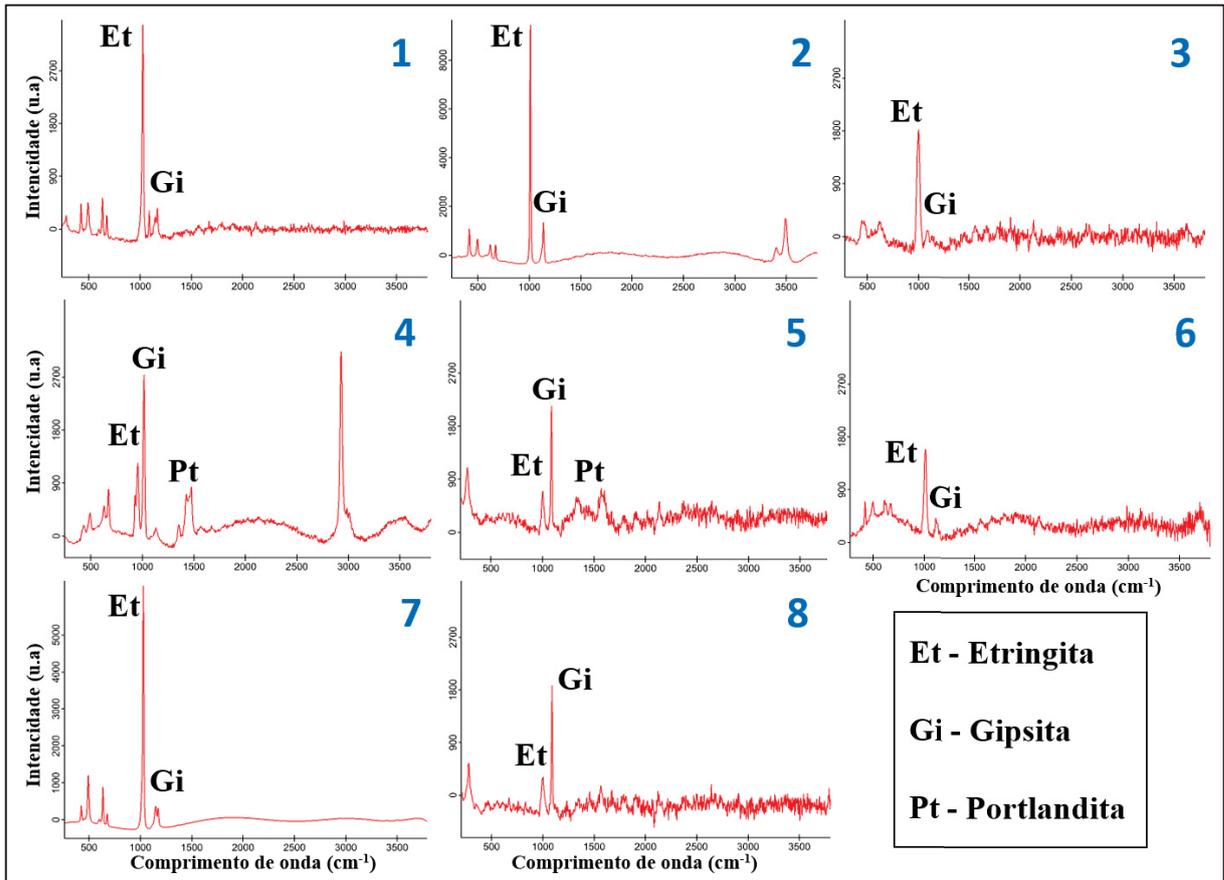
O presente estudo encontrou desafios semelhantes aos relatados por Munhoz (2020), que realizou a espectroscopia Raman no mesmo laboratório e equipamento. A execução dessa técnica de investigação na argamassa do concreto foi acompanhada de alguns obstáculos, sendo o principal deles a fluorescência do cimento de cor cinza, o que gerou distorções nos resultados. Adicionalmente, a precisão dos resultados também foi afetada pela presença de ruídos na leitura, que surgiram de fatores externos, como a amostra, o equipamento e o ambiente.

De acordo com Balachandran *et al.* (2017) e Leemann (2017), a intensidade do pico das fases minerais pode dificultar a análise de argamassas por meio da técnica de espectrometria

Raman, já que pode sobrepor-se às fases hidratadas do cimento, constituindo-se em um obstáculo adicional para essa técnica de investigação em argamassas.

Na Figura 42 são apresentados os espectros Raman de cada uma das 8 fatias do testemunho extraído da laje do reator UASB.

Figura 42 – Espectros Raman de cada uma das 8 fatias do testemunho extraído.

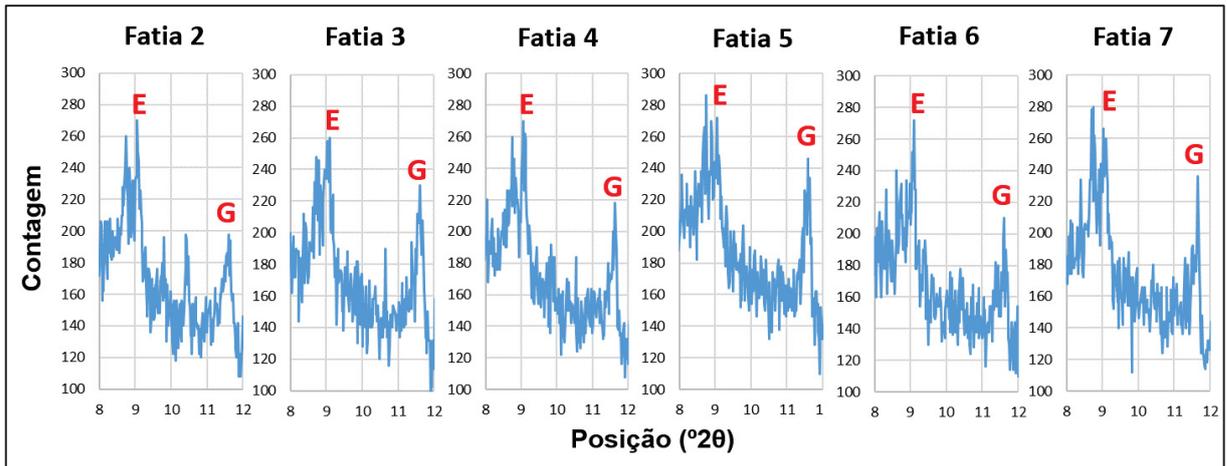


Fonte: O autor (2023).

Corroborando com as técnicas de investigação de MEV/EDS previamente realizadas, foi possível identificar, por meio da Espectroscopia Raman, a presença de etringita e gipsita em todas as fatias (Figura 42). Em contraste com as técnicas de MEV/EDS, a Espectroscopia Raman possibilitou a identificação de portlandita, mas apenas nas fatias internas (fatias 4 e 5). Dessa forma, foi possível aliar as três técnicas para investigação qualitativa da presença ou ausência de estruturas na matriz cimentícia. Contudo, para uma análise mais detalhada que envolva a comparação da quantidade de determinadas estruturas em diferentes fatias, a técnica de Difractometria de raios-X (DRX) deve ser utilizada em conjunto.

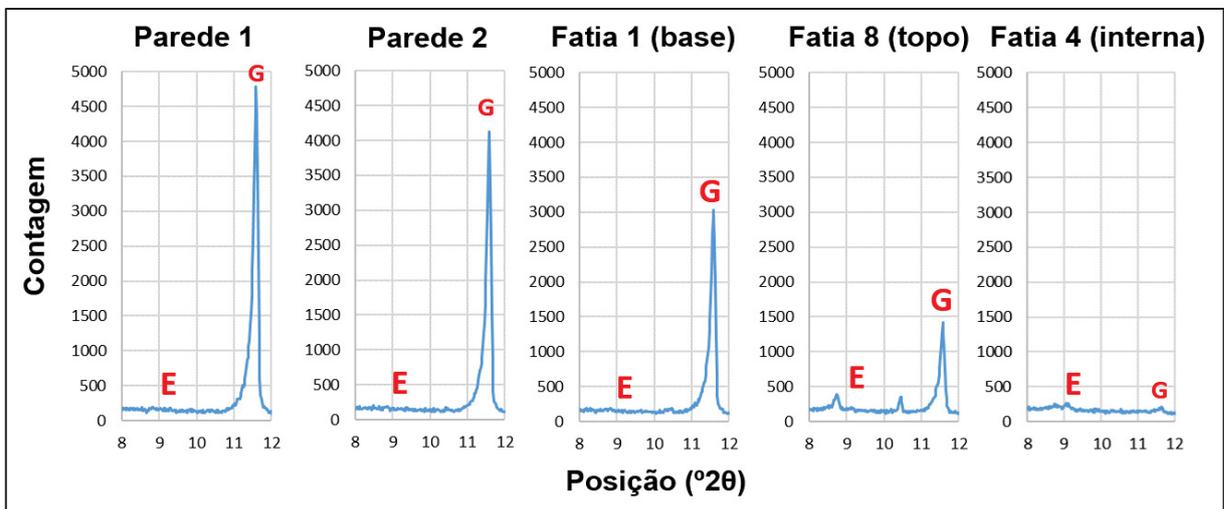
As Figura 43 e Figura 44 apresentam os difratogramas de raios-X das fatias do testemunho extraído na laje e das paredes das canaletas do reator UASB. As figuras representam o pico principal de etringita ( $9,1^\circ 2\theta$ ) e de gipsita ( $11,6^\circ 2\theta$ ) do difratograma completo.

Figura 43 - Difratogramas das camadas de concreto do testemunho extraído da laje de cobertura do reator UASB, com destaque à região de pico de máxima intensidade da etringita (E) e da gipsita (G).



Fonte: O autor (2023).

Figura 44 - Difratogramas: paredes das canaletas do reator UASB, camadas superficiais (base e topo) e camada interna do testemunho, com destaque à região de pico de máxima intensidade da etringita (E) e da gipsita (G).



Fonte: O autor (2023).

Corroborando o ensaio de MEV/EDS, também foi possível identificar por meio do DRX que as estruturas cristalinas expansivas de etringita e gipsita estão presentes ao longo de toda a profundidade do testemunho, com predominância, nesse caso, para a etringita. Nas paredes das canaletas do reator e no topo e fundo dos testemunhos da laje ocorre a presença predominante da gipsita com picos muito destacados, indicando que a gipsita está presente em

maior quantidade em relação às camadas internas. Estes dados estão de acordo com a inspeção anterior publicada por Hoppe Filho *et al.* (2014), que também indica predominância de gipsita associada a descamação na superfície do concreto em contato com o ácido sulfúrico biogênico. A mudança observada ocorreu nos difratogramas das camadas internas, onde houve aumento do pico de etringita, indicando que passados 6 anos houve uma evolução da formação de etringita na estrutura porosa interna do concreto.

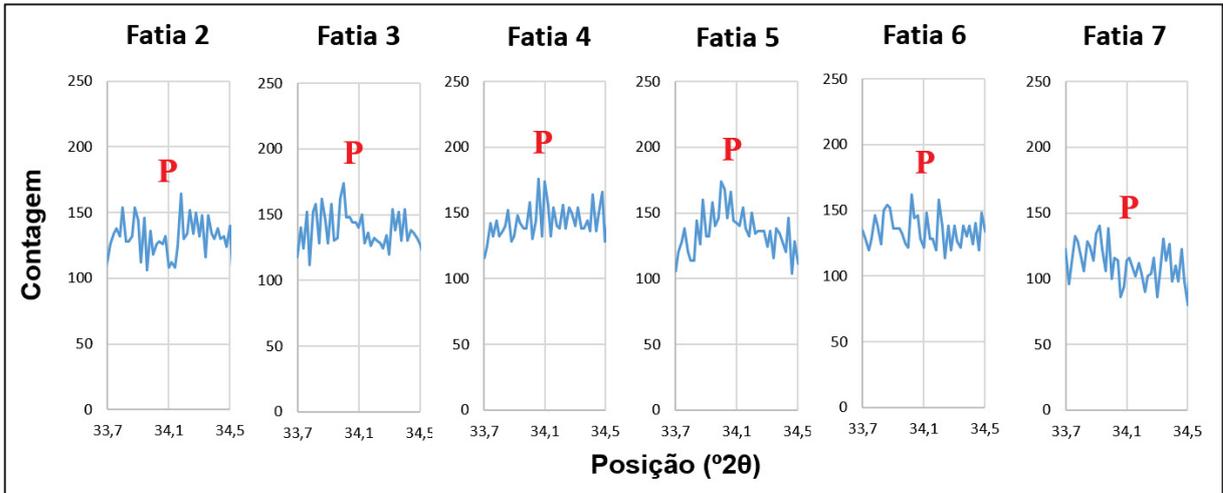
A técnica de DRX foi de extrema importância para analisar de forma semiquantitativa a presença de etringita e gipsita, pois por meio desse ensaio foi possível correlacionar os resultados obtidos nesse trabalho com os dados da literatura. Os difratogramas comprovam que em ambientes agressivos, com pH abaixo de 10 onde a concentração do sulfato externo ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é elevada (acima de 3.000 mg/l), o principal produto formado é a gipsita pelo fato da etringita somente ser estável em pH entre 10,5 e 13,0 e com concentrações baixas de sulfato, assim como constatado por Bellmann *et al.* (2006), Gutiérrez-Padilla *et al.* (2010), Eštokova *et al.* (2012), Hoppe Filho *et al.* (2014), Capraro *et al.* (2017), Capraro *et al.* (2019) e Godinho e Medeiros (2021).

Desta forma, a etringita se formou e se manteve estável no interior do testemunho, por conta do pH superior a 10,5, que foi comprovado pelo ensaio de profundidade de neutralização utilizando a solução de fenolftaleína (Figura 30), e por causa das baixas concentrações de sulfato nas partes mais profundas do concreto.

Todavia, o produto final da degradação é a gipsita, pois ao longo do tempo o concreto da superfície se torna cada vez mais friável, se desagrega e possibilita redução do pH, assim como o aumento gradativo da concentração de sulfato pela sua penetração no interior do concreto (GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010; EŠTOKOVA *et al.*, 2012; HOPPE FILHO *et al.*, 2014).

Na Figura 45 são mostrados os difratogramas de Raios-X das fatias de núcleo extraídas da laje do reator UASB, com destaque para a região de pico de intensidade máxima do portlandita.

Figura 45 - Difratomogramas do núcleo de concreto do núcleo extraído da laje de cobertura do reator UASB, com destaque para a região do pico de intensidade máxima do portlandita (P).



Fonte: O autor (2023).

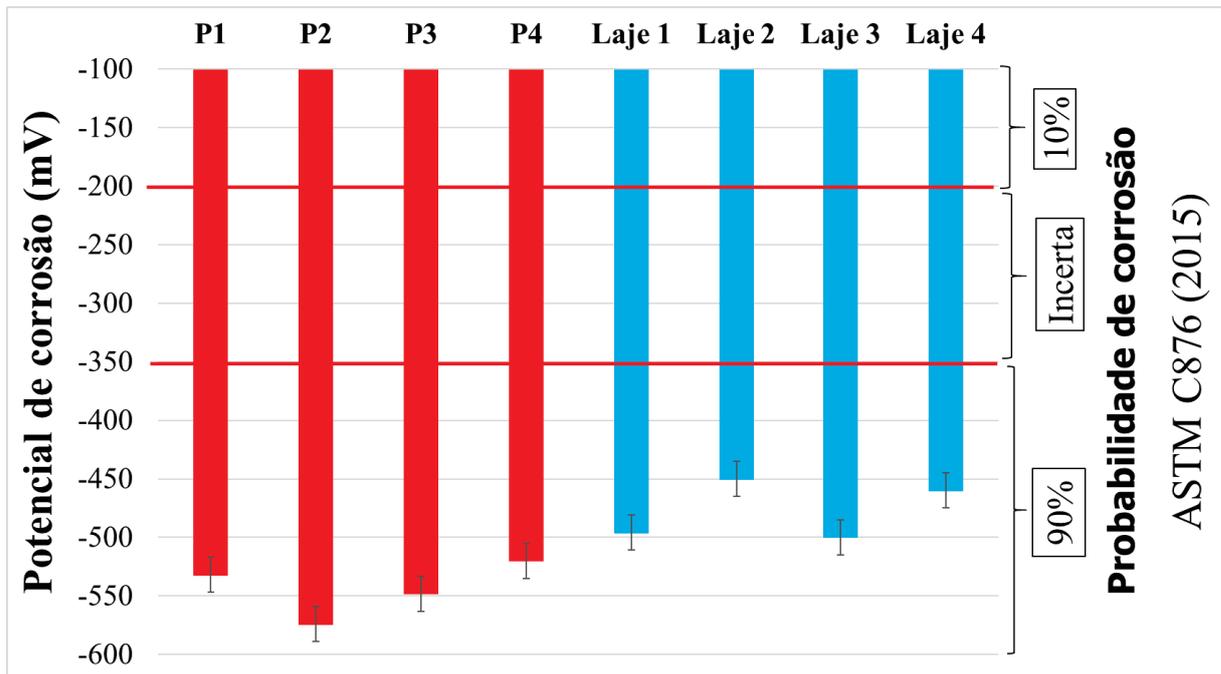
Foi possível observar picos pouco intensos para a portlandita, que pode ser explicado pelo consumo pelo ataque ácido. Já na inspeção de Hoppe Filho *et al.* (2014) os autores puderam observar picos bem definidos, principalmente na região central com maior teor remanescente de portlandita, mas com gradual redução até o esgotamento em direção as camadas superficiais.

Ainda de acordo com o trabalho de Hoppe Filho *et al.* (2014), os autores evidenciaram que as amaduras internas dos testemunhos não estavam sofrendo com o ataque ácido. Porém, no presente trabalho foi possível confirmar que após 6 anos de intensa degradação, as armaduras passaram a apresentar intensa oxidação. Isso foi comprovado com os ensaios posteriores de microscopia óptica do concreto, pela inspeção visual e pelo ensaio de potencial de corrosão.

#### 4.3.5 Potencial de corrosão das barras de aço carbono do reator UASB

A Figura 46 apresenta o potencial de corrosão das barras de aço carbono das paredes e das lajes do reator UASB. Os resultados são apresentados como uma média de três leituras realizadas nos oito locais escolhidos.

Figura 46 – Potencial de corrosão das barras de aço carbono do reator UASB.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: P = parede da canaleta de escoamento do esgoto.

Todas as armaduras se encontraram na região de 90 % de probabilidade de corrosão de acordo com a classificação da ASTM C 876 (2015), corroborando com a inspeção visual das barras expostas, que se encontravam com um grau acentuado de corrosão e também das barras internas das lajes, com pontos específicos de manchas de corrosão.

Esses resultados evidenciam que o processo de ataque ácido, mesmo que lento, passou a degradar toda a estrutura da laje. Vale destacar que na inspeção desta mesma edificação publicada anteriormente por Hoppe Filho *et al.* (2014), não observou-se a oxidação das armadura externas da laje. Contudo, no trabalho atual observou-se armadura exposta com corrosão do aço, confirmada pelos dados de potencial de corrosão.

A explicação para a ocorrência dessa oxidação se embasa na perda da reserva alcalina ao redor das armaduras, para a formação dos produtos expansivos e também oxidação do aço pelo contato com o ácido. Isso ocorre porque as expansões ocasionadas pela etringita e gipsita geram tensões internas, ocasionando o aparecimento de microfissuras, que se transformam em vias de corrosão chegando até as armaduras (HUSNI *et al.*, 2012).

É importante também destacar que a corrosão é progressiva com a consequente formação de óxi-hidróxidos de ferro, que passam a ocupar volumes de 3 a 10 vezes superiores o volume original do aço da armadura. Esta expansão causa tensões superiores a 15 MPa, e em consequência ocorre fissuração do concreto na direção paralela à armadura corroída. Este

processo favorece o ataque ácido, a carbonatação e a penetração de outros agentes agressivos, podendo causar também o lascamento do concreto (RIBEIRO *et al.*, 2018).

É comum o entendimento de que o uso da técnica de potencial de corrosão isoladamente é insuficiente e deve ser sempre realizados ensaios em paralelo com técnicas que determinem quantitativamente a cinética de corrosão. Isso é verdade porque é possível que um mesmo intervalo de potenciais de corrosão seja obtido em condições de velocidades de corrosão absolutamente distintas. Essa contradição explica o risco da prática comum de relacionar o potencial de corrosão com a cinética de corrosão, pois os potenciais são medições termodinâmicas das reações de corrosão e não medições de velocidades de corrosão (FAJARDO *et al.*, 2009; MIRANDA *et al.*, 2007).

Outro ponto a se observar nas faixas de classificação do ensaio de potencial de corrosão da ASTM C876 (2015), é que essas faixas indicadas na Tabela 13 são recomendadas para oxidação do aço carbono por ataque por cloretos e não para sulfatos. Porém, em virtude da não existência de faixas específicas para ataque por sulfatos e outros agentes agressivos, ela é uma norma amplamente utilizada para nortear as inspeções e indicar o estado de corrosão ou não corrosão das armaduras, como um ensaio eletroquímico preliminar.

#### 4.3.6 Resistência à compressão axial das lajes da ETE

Na Figura 47 estão apresentados os quatro testemunhos das lajes da ETE após as rupturas no ensaio de resistência à compressão axial.

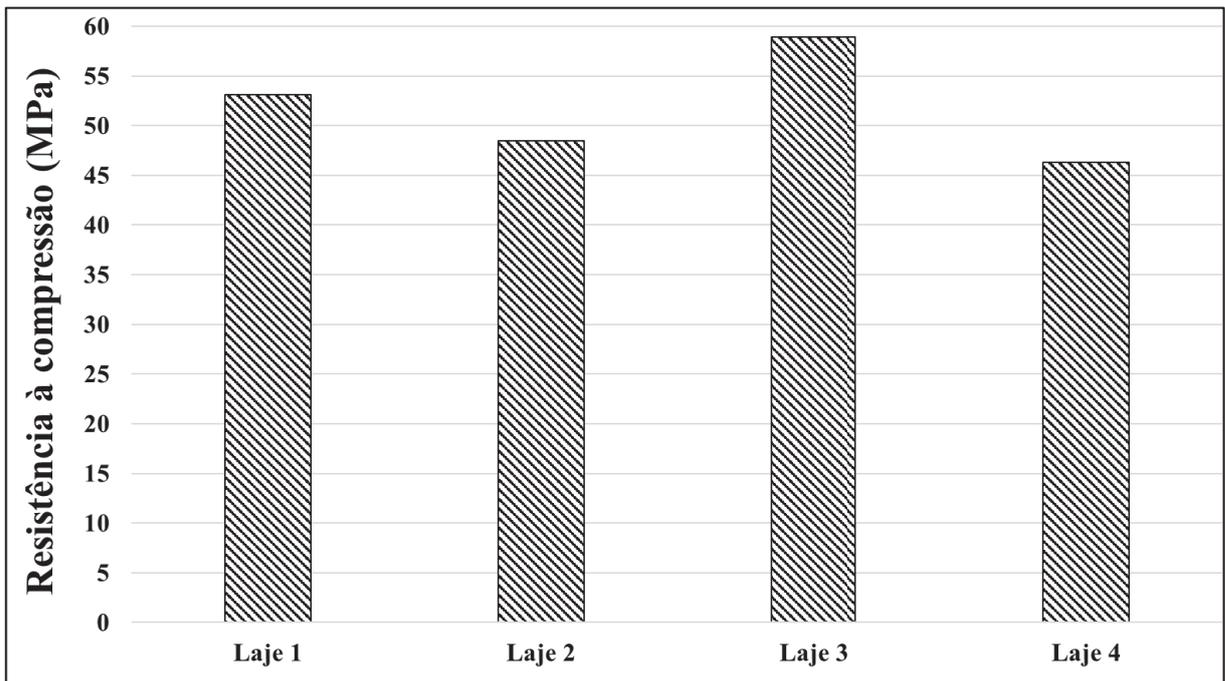
Figura 47 - Testemunhos das lajes da ETE após as rupturas.



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 48 estão apresentados os valores de resistência à compressão axial dos 4 testemunhos das lajes da ETE.

Figura 48 - Resistência à compressão axial dos testemunhos das lajes da ETE.



Fonte: O autor (2023).

A resistência à compressão média das lajes da ETE foi de 51,7 MPa (com desvio padrão de  $\pm 5,6$  e coeficiente de variação de 10,7%) para uma idade de 20 anos do concreto, aproximadamente, sendo que o valor apresentado já contempla a correção em função da relação altura/diâmetro ( $h/d$ ) ( $k_1$ ) e do efeito do broqueamento em função do diâmetro do testemunho ( $k_2$ ) de acordo com a norma NBR 7680-1 (ABNT, 2015).

A ETE possuía uma resistência à compressão de projeto de aproximadamente 22 MPa e no trabalho de Hoppe Filho *et al.* (2014) os autores observaram uma resistência de 42 MPa, que assim como no presente estudo, está bem acima do projeto. É importante ressaltar que na época de construção da ETE, na NBR 6118 (ABNT, 1980) não havia restrição em relação à resistência à compressão mínima e/ou relação água/cimento máxima para concretos submetidos a ambientes agressivos.

Apesar da degradação acentuada superficial e da presença de etringita e/ou gipsita ao longo de toda a profundidade do concreto das lajes, provenientes do ataque por ácido sulfúrico biogênico, a resistência à compressão é bem acima da indicada no projeto e não reduziu ao longo do tempo.

#### 4.3.7 Sugestões de possíveis técnicas de reabilitação com base na literatura

Os principais métodos de controle e prevenção dos mecanismos de biodeterioração do concreto pelo ataque biogênico de enxofre precisam ser utilizados em conjunto para potencializar a durabilidade e vida útil da estrutura recuperada. Esses métodos atuam principalmente no controle da produção e emissão de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), na modificação da constituição e dosagem do concreto e na aplicação de revestimentos de proteção física que impeçam o ataque químico do concreto (CWALINA, 2008; VINCKE *et al.*, 2002; e ZHANG *et al.*, 2008).

Dentre os métodos de controle da produção e emissão de  $H_2S$ , o escolhido foi a aplicação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como oxidante do  $H_2S$ , visto que o mesmo foi implantado antes mesmo da inspeção realizada por Hoppe Filho *et al.* (2014). Do ponto de vista legal, a principal finalidade dessa aplicação é a minimização de odores, pelo fato do incômodo e consequentes problemas de saúde dos moradores vizinhos. É muito importante esse controle da emissão de  $H_2S$ , pois de acordo com Schiffman; Williams (2005) a partir de 0,5 ppm o  $H_2S$  já é perceptível ao nariz humano e concentrações superiores prejudicam a saúde podendo levar até a morte.

Diante do agravamento da biodeterioração do concreto desde a inspeção de Hoppe Filho *et al.* (2014), pode-se constatar que é necessário uma melhoria no sistema de dosagem de  $H_2O_2$  e também a implantação do sistema de captura e destruição eficiente de gases. Esse sistema precisa de vedação com tampas de aço inox AISI 316, a impermeabilização do reator com poliureia, o uso de tubulação de aço inox AISI 316, impermeabilização dos gasômetros com poliureia e implantação de um queimador enclausurado. Vale ressaltar que várias dessas melhorias citadas já vem sendo feitas em outras estações de tratamento de esgoto da SANEPAR e estão de acordo com sugestões dos pesquisadores também da SANEPAR no trabalho de Ross *et al.* (2018).

A modificação da constituição e dosagem do concreto deverá ser feita levando em consideração o atendimento obrigatório das normas brasileiras sobre estruturas de concreto. De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014), para atender esses requisitos, sugere-se o uso de um concreto que seja constituído de cimento Portland de alta resistência ao sulfato e com relação água/aglomerante abaixo de 0,45. Por fim também é necessária a adição de sílica ativa e de aditivos cristalizantes para a redução do tamanho, distribuição e conectividade dos poros, reduzindo significativamente a difusão de  $H_2S$  e  $H_2SO_4$  e a saturação de água nos poros. Essa formulação do concreto leva em consideração principalmente a química do cimento/concreto,

a relação água/aglomerante, o tamanho e a distribuição dos poros, alcançaram melhorias significativas de durabilidade frente ao ataque por ácido sulfúrico (DE BELIE *et al.*, 2004; GARCÍA-VERA *et al.*, 2018 e GIRARDI *et al.*, 2010; TORRES *et al.*, 2019).

Em relação a aplicação de revestimentos de proteção física do concreto, sugere-se o uso de um revestimento epoxídico que é uma classe importante de polímeros termoendurecíveis que exibem alta resistência à tração, excelente resistência química, e boa estabilidade dimensional (NAZEMI; VALIX, 2016). Além dessas características é comprovada a sua eficiência na proteção de sistemas contra o ataque por ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) como demonstrado por vários autores como Almusallam *et al.* (2003), Berndt (2011), De Muynck *et al.* (2009), Vera *et al.* (2013) e Roghanian; Banthia (2019).

Com o intuito de reduzir despesas com o projeto de reabilitação, sugere-se que a aplicação do revestimento epóxi seja feita somente nas zonas de variação do nível do esgoto e nas áreas externas (como as lajes da Figura 23) que não ficam em contato direto com o esgoto, mas que são expostas continuamente ao gás sulfídrico ( $H_2S$ ).

#### 4.4 CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de campo e de laboratório possibilitaram entender o mecanismo de degradação do concreto armado em exposição ao ácido sulfúrico biogênico em estações de tratamento de esgoto. Desse modo, foi possível elaborar as conclusões a seguir:

- Nos aspectos visuais, as paredes das canaletas e as lajes dos reatores possuem várias extensões de armaduras expostas e intensamente corroídas, com descamação e manchas de ferrugem, que pelo ensaio de potencial de corrosão apontou valores abaixo de -500 mV (em relação ao eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre) para todas elas;
- O pH do interior das lajes analisadas se manteve acima da faixa de viragem da solução de fenolftaleína ( $8 \leq \text{pH} \leq 10$ ), mesmo após 20 anos de ataque ácido na sua superfície, propiciando o consumo de portlandita para a formação de etringita e gipsita;
- As análises de MEV/EDS, DRX e Espectroscopia Raman possibilitaram identificar a predominância de gipsita nas amostras da parte externa do testemunho e da superfície das paredes das canaletas e acúmulo de etringita ao longo da profundidade em todas as fatias da parte interna do testemunho extraído da laje do reator UASB da ETE, sendo possível constatar que o sulfato está penetrando lentamente até as regiões mais internas do concreto;

- Apesar da degradação superficial acentuada do concreto e da necessidade de retirada dessa camada para os ensaios mecânicos, as suas características mecânicas internas se mantiveram preservadas, com a resistência à compressão ainda maior do que a observada na última inspeção há 6 anos por Hoppe Filho *et al.* (2014);
- De forma geral, a degradação do concreto do reator da ETE se manifesta de forma e velocidade distintas, pois nas diferentes microrregiões do reator há variação do pH e da concentração e disponibilidade de enxofre, oxigênio, umidade e nutrientes para o desenvolvimento dos microrganismos e conseqüentemente maior geração de ácido sulfúrico biogênico;
- Comparando com a inspeção realizada por Hoppe Filho *et al.* (2014), pode-se afirmar que a degradação do concreto por ácido sulfúrico biogênico se manifesta por descamação progressiva ao longo dos anos. Esse processo de descamação contribui para facilitar a entrada de agentes agressivos diversos, que ao atingir as armaduras proporcionam as condições necessárias para o desenvolvimento da corrosão eletroquímica do aço carbono.

## 5 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO NEUTRO JUNTAMENTE COM CINZA VOLANTE NA DURABILIDADE DE CONCRETOS SUBMETIDOS AO ATAQUE COM ÁCIDO SULFÚRICO QUÍMICO

### 5.1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos principais problemas associados à durabilidade dos compostos cimentícios e pode incidir, inclusive, sobre as estações de tratamento de esgoto (ETEs). Nesse caso, o termo corrosão representa a degradação do concreto por descamação progressiva, em virtude de alguns ataques por sulfato e por ácido sulfúrico biogênico, conforme relatado por Hoppe Filho *et al.* (2014).

Para mitigar os efeitos do  $H_2SO_4$  sobre o concreto, Peyvandi *et al.* (2013) e Alani e Faramarzi (2014) sugerem técnicas que proporcionem o refinamento dos poros (adições minerais, agregados com granulometria bem graduada) e o uso de adições químicas que promovam a redução da permeabilidade das amostras, como é o caso do presente estudo. As adições cristalizantes, como o silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ), visam reduzir os efeitos da variação dimensional e da corrosão biogênica por meio da cicatrização de fissuras, tamponamento dos poros e limitação na entrada de agentes agressivos.

Xiao *et al.* (2016) concluíram que os ensaios de profundidade de neutralização e variação de massa provaram ser bons indicadores da resistência do concreto frente ao ataque por  $H_2SO_4$ . O estudo de um concreto geopolimérico (mistura de cinza volante, cimento Portland comum e uma solução ativadora alcalina de silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) na proporção 2,5) foi escopo de Mehta e Siddique (2017). Segundo os autores, o cimento Portland contribuiu para aumentar a deterioração devido à reação química entre o  $H_2SO_4$  e o  $Ca(OH)_2$ , que formou gipsita. A incorporação de cinza volante reduziu a deterioração, em virtude do consumo de  $Ca(OH)_2$  na reação pozolânica. Gu *et al.* (2018) concluíram que ciclos de molhagem/secagem aceleram a degradação das amostras por meio de uma maior formação de etringita. Além disso, a principal causa da deterioração do concreto sob ataque por  $H_2SO_4$  esteve associada à dissolução da portlandita e do C-S-H.

Diante disso, este capítulo está focado em estudar a combinação da cinza volante (adição complementar) e solução de silicato de sódio neutro (agente cristalizante) como tentativa de mitigar a deterioração por ácido sulfúrico de origem química em laboratório.

## 5.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Delineamento experimental

Foram moldados corpos de prova de concreto, de acordo com a norma ASTM C192/C192M (2016a), em duas dimensões: 40 x 40 x 80 mm (para a velocidade de pulso ultrassônico (VPU), resistência à compressão, profundidade de neutralização e índice de vazios) e 75 x 75 x 285 mm (para os ensaios de variação dimensional linear e de massa). O detalhamento de cada um desses ensaios é apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

O traço adotado em massa foi de 1:1,90:2,47:0,45 (aglomerante : agregado miúdo : agregado graúdo : relação água/aglomerante). Foi utilizado aditivo superplastificante à base de policarboxilato para garantir o abatimento de tronco de cone/*slump test* de  $8 \pm 2$  cm e adensamento realizado por 10 segundos em mesa vibratória. Essa dosagem dos materiais foi feita com base no traço utilizado na construção de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na cidade de Ponta Grossa-PR, sob ataque por  $H_2SO_4$  de origem biogênica. Vale ressaltar que todos os concretos moldados nesse capítulo tiveram substituição de 35% da massa total de cimento Portland CP V-ARI por cinza volante, assim como realizado no trabalho de Capraro, Macioski e Medeiros (2021).

A desforma dos corpos de prova foi feita 24 h após a moldagem. Em seguida, todas as amostras foram completamente imersas em água saturada com cal, por 28 dias. Depois desse período, os corpos de prova foram divididos de acordo com a sua condição de exposição (mantidos na água saturada com cal ou imersão em uma solução contendo  $H_2SO_4$ ), como mostra a Tabela 18.

Tabela 18 - Definição dos tratamentos e condições de exposição.

Tratamento	AG-00	AG-01	AG-05	AG-10	AS-00	AS-01	AS-05	AS-10
Ambiente de exposição	Água saturada com cal				Solução 0,5% de $H_2SO_4$			
Teor da solução de silicato de sódio neutro ( $Na_2SiO_3$ ) em relação a massa de cimento	0% [0,4%]	1% [0,35%]	5% [0,8%]	10% [3,5%]	0% [0,4%]	1% [0,35%]	5% [0,8%]	10% [3,5%]

Fonte: O autor (2023).

Legenda: As percentagens entre colchetes são os teores de aditivo superplastificante adicionados a mistura para atingir o abatimento de tronco de cone/*slump test* especificado.

O consumo de materiais ( $\text{kg/m}^3$ ) e a trabalhabilidade (*slump*) de cada mistura estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 - Consumo de materiais ( $\text{kg/m}^3$ ) para cada proporção de mistura dos concretos.

Teor de silicato	Cimento	Cinza volante	Agregado Miúdo (Areia natural)	Agregado			Silicato	<i>Slump</i> (mm)
				Graúdo (Brita 0)	Água	Aditivo		
0%	270,12	145,45	789,59	1026,47	187,01	1,66	0,00	90
1%	270,12	145,45	789,59	1026,47	187,01	1,46	4,16	75
5%	270,12	145,45	789,59	1026,47	187,01	4,57	20,78	70
10%	270,12	145,45	789,59	1026,47	187,01	14,54	41,56	75

Em ambos os grupos foram avaliados parâmetros de análise microestrutural, resistência à compressão, profundidade de neutralização, índice de vazios e variações dimensional e de massa, após 0, 14, 56 e 91 dias de exposição. Uma leitura complementar foi realizada após 182 dias de exposição nas amostradas testadas em ensaios não-destrutivos. Os resultados foram tratados estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância, e representam a média de três repetições.

A escolha da concentração de 0,5% para a solução de ácido sulfúrico foi fundamentada na análise dos estudos referenciados na Tabela 2, nos quais esse valor representava a menor concentração empregada por diversos pesquisadores. Essa decisão foi guiada pela intenção de estabelecer uma condição experimental mais próxima e significativa dos efeitos do ácido sulfúrico em ambientes agressivos reais como as estações municipais de tratamento de esgotos sanitários (ETEs).

O pH da solução contendo 0,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi aferido quinzenalmente e mantido sempre em um intervalo de  $2,00 < \text{pH} < 3,50$ , conforme recomendado por Attiogbe e Rizkalla (1998), Monteny *et al.* (2003), Eštokova *et al.* (2012) e Ariffin *et al.* (2013) de modo que houvesse uma faixa constante de agressividade do ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O pH do ambiente contendo água saturada com cal também foi constantemente aferido e mantido entre  $11,00 < \text{pH} < 12,00$ .

### 5.2.2 Ensaios microestruturais

As amostras para a análise microestrutural foram coletadas na superfície de degradação dos corpos de prova de concreto de dimensão 40 x 40 x 80 mm, após 0, 14, 56, 91 e 182 dias de exposição em água com cal e solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As técnicas de investigação utilizadas

são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX).

Além disso foi realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para pastas de cimento resultantes do concreto estudado nesse capítulo, mantendo a mesma relação água/aglomerante de 0,45. Para tanto, foram moldados corpos de prova cilíndricos de 22 mm de diâmetro por 44 mm de altura, conforme procedimento de preparação da pasta descrito no item 6.2 da norma NBR NM 43 (ABNT, 2003). Os corpos de prova foram moldados com três repetições para cada teor de solução silicato de sódio (0%, 1%, 5% e 10%), em ambos os ambientes de exposição (água saturada com cal e solução de ácido sulfúrico) e para três idades (0, 14 e 56 dias).

Na Tabela 20 é apresentado o consumo de materiais para cada traço.

Tabela 20: Consumo de materiais (kg/m<sup>3</sup>) para cada proporção de mistura das pastas.

Teor de silicato	Cimento	Cinza volante	Água	Aditivo	Silicato
0%	770,89	415,10	533,70	4,74	0,00
1%	764,82	411,82	522,19	4,12	11,77
5%	736,88	396,78	475,00	9,07	56,68
10%	691,35	372,27	412,69	37,23	106,36

O detalhamento de cada um dos procedimentos de ensaios usando estas técnicas está apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

### 5.2.3 Profundidade de neutralização

A profundidade de neutralização foi aferida nos prismas de concreto (40 x 40 x 80 mm), com um paquímetro de precisão ( $\pm 0,001$  mm). Nos resultados, apenas os prismas sujeitos à solução contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram apresentados, uma vez que não houve redução no pH das amostras imersas em água com cal.

### 5.2.4 Índice de vazios

O índice de vazios foi determinado conforme a norma ASTM C642 (2013). As amostras de concreto de dimensão 40 x 40 x 80 mm ficaram imersas em água à temperatura ambiente por 24 h, foram submetidas à fervura por 5 h e pesadas em balança hidrostática. Foi

determinada a massa saturada das amostras com a superfície seca. Por fim, os corpos de prova foram secados em estufa a 100 °C, até atingirem constância de massa. O índice de vazios foi determinado conforme a Equação (7).

$$n = \frac{M_{\text{sat}} - M_s}{M_{\text{sat}} - M_i} \times 100 \quad (7)$$

Onde: n - índice de vazios, em porcentagem;  $M_{\text{sat}}$  - massa do corpo de prova saturado com superfície seca, em gramas;  $M_s$  - massa do corpo de prova seco em estufa, em gramas;  $M_i$  - massa do corpo de prova saturado imerso em água, em gramas.

### 5.2.5 Variação dimensional linear e de massa

As leituras da variação dimensional e de massa foram feitas em barras de concreto (75 x 75 x 285 mm) e o detalhamento deste ensaio é apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

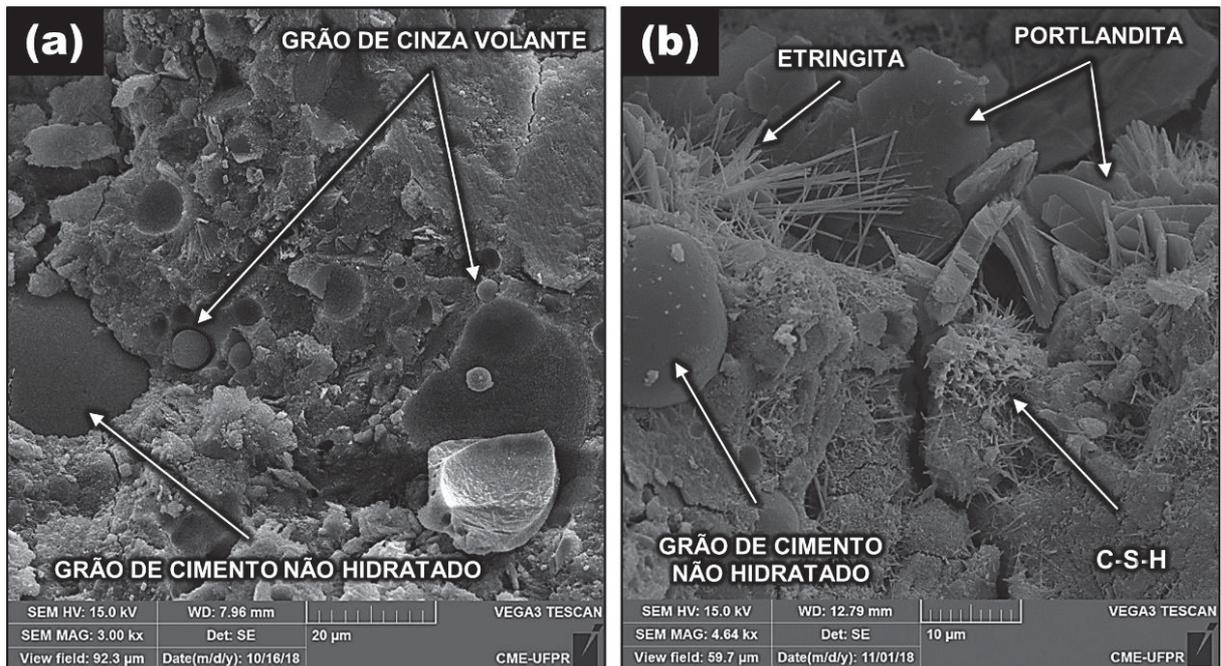
## 5.3 RESULTADOS

Os resultados dos ensaios descritos na metodologia são apresentados na presente subseção, mas as discussões dos mesmos serão realizadas com maior detalhamento na subseção “5.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS”.

### 5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A Figura 49 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de algumas das séries que não foram expostas ao ataque por ácido sulfúrico, coletadas na superfície dos corpos de prova de concreto de dimensão 40 x 40 x 80 mm.

Figura 49 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em água saturada com cal.



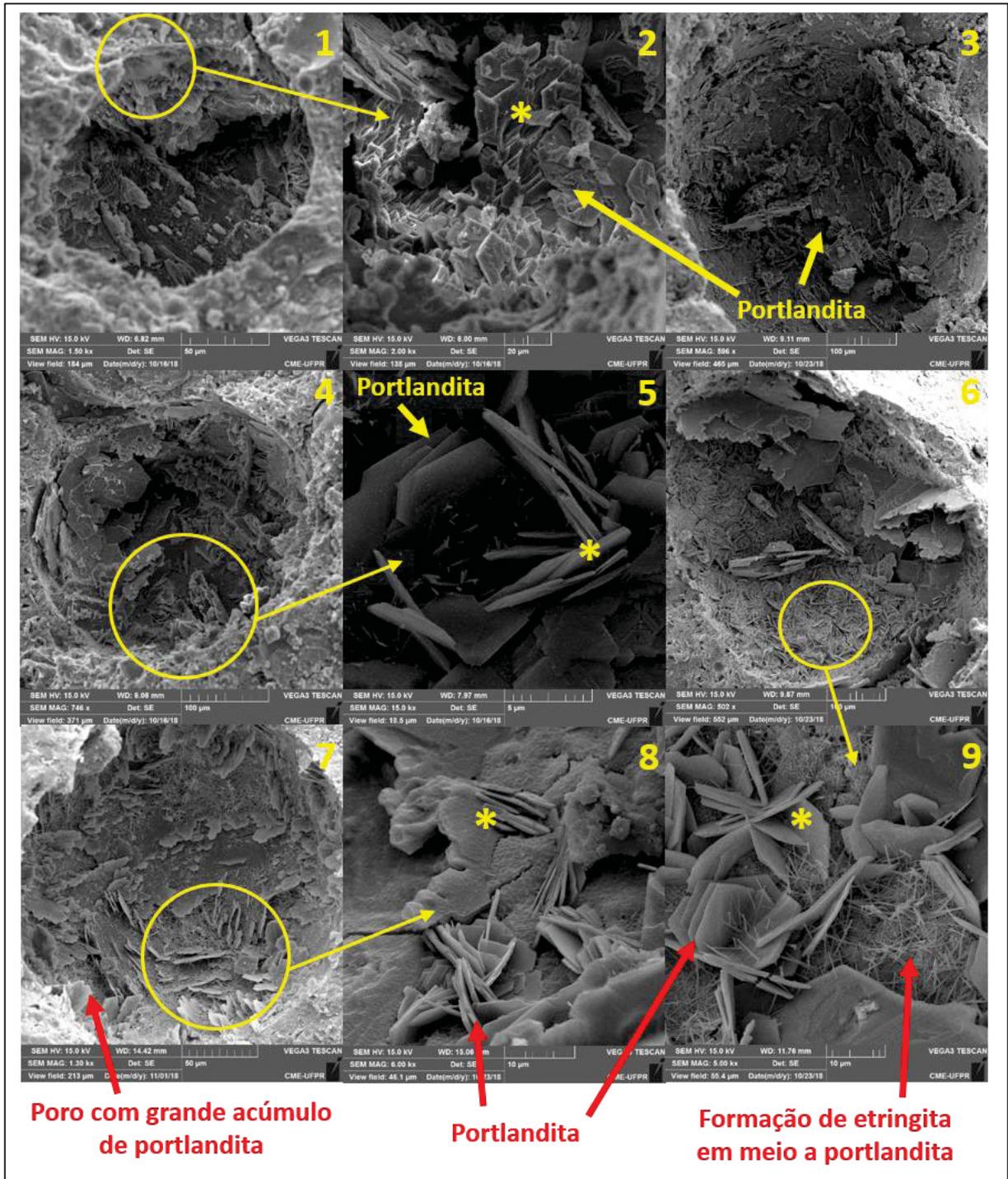
Fonte: O autor (2023).

Legenda: (a) AG-00 imediatamente após a cura em água saturada com cal por 28 dias e (b) AG-01 após 14 dias de exposição em água saturada com cal posterior a cura.

Na Figura 49a é evidenciada a presença de grãos esféricos inertes de cinza volante (entre 2 µm e 5 µm), que confirma o pressuposto de que a reação pozolânica é lenta e acontece, mesmo após o período de cura (imersão em água saturada com cal por 28 dias). Vale ressaltar que a presença desses grãos inertes também pode ser consequência de uma baixa reatividade da cinza volante. Na Figura 49 também se observa grãos esféricos maiores (entre 10 µm e 20 µm), que são partículas de cimento Portland anidro, indicando que a hidratação do cimento não está completa, mesmo 14 dias após a cura. Deve-se destacar na Figura 49b que as amostras que não foram submetidas ao ataque por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentam etringita e portlandita.

Na Figura 50 estão apresentadas as imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do concreto referência e também com a solução de silicato de sódio neutro aos 28 dias de cura imersa em água saturada com cal.

Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do concreto aos 28 dias de cura em água saturada com cal: 1 ao 3 (AG-00); 4 e 5 (AG-01); 7 e 8 (AG-05); 6 e 9 (AG-10).

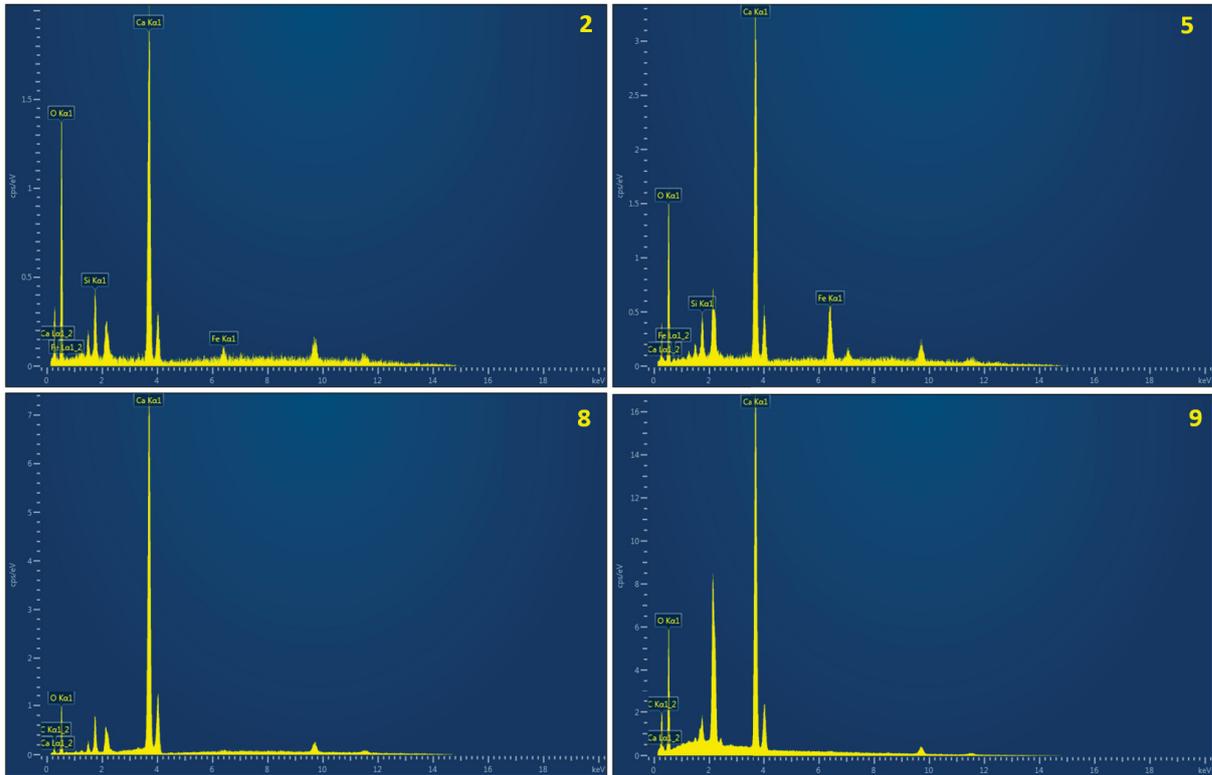


Fonte: O autor (2023).

Legenda: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

Na Figura 51 e Tabela 21 são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos pontos indicados na Figura 50.

Figura 51 - EDS dos pontos indicados na Figura 50.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 21 - Proporção dos elementos cálcio, oxigênio e hidrogênio no hidróxido de cálcio (portlandita) em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 50.

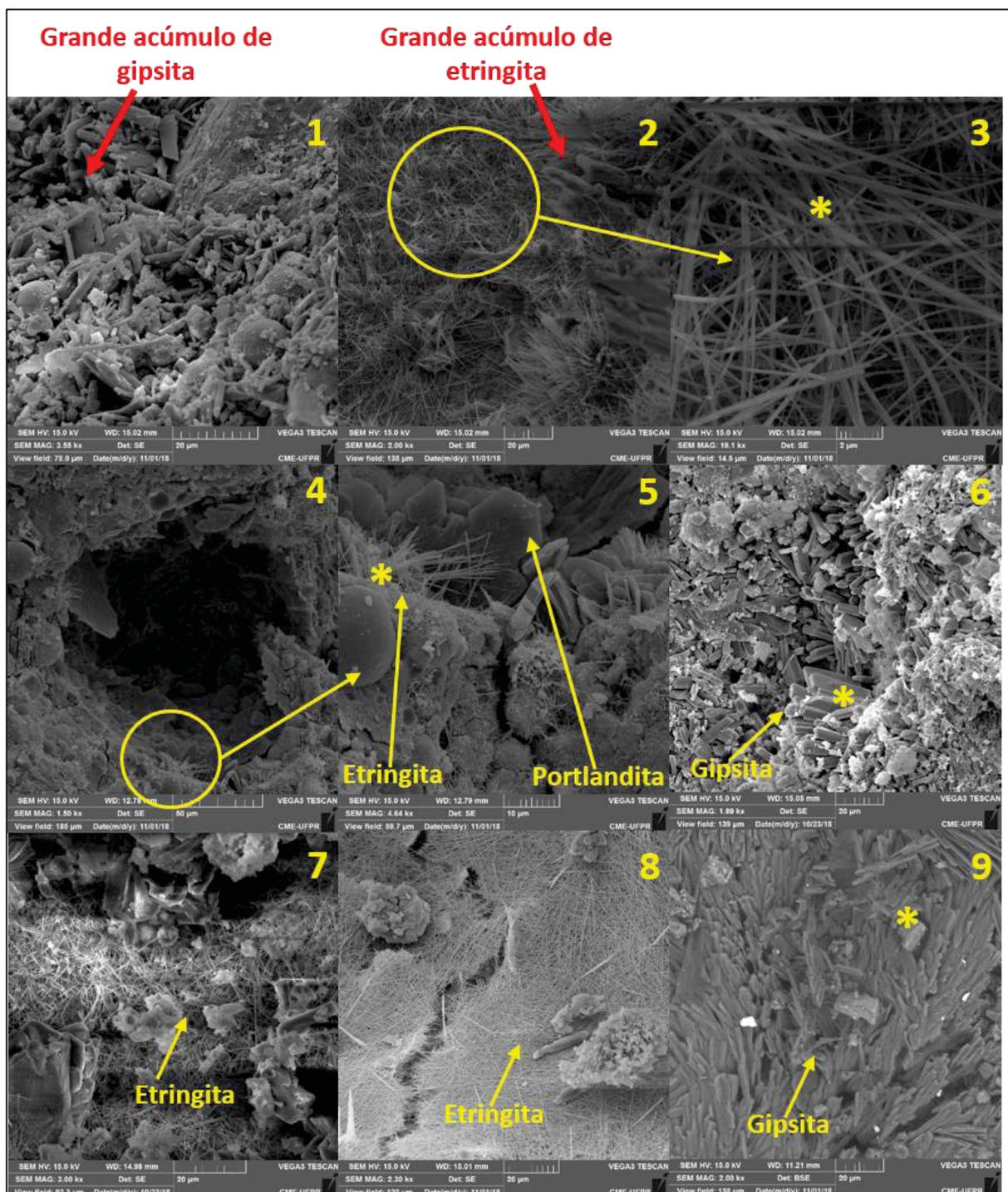
Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da portlandita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)			
		Amostra 2	Amostra 5	Amostra 8	Amostra 9
Ca	53,99	50,4	62,9	69,1	70,2
O	43,19	43,9	35,6	30,4	26,0
H	2,82	-	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

Aos 28 dias de cura todas as amostras apresentaram grande quantidade de portlandita no interior dos poros, indicando grande capacidade de manutenção do elevado pH do concreto.

Na Figura 52 estão as imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do concreto referência e também com a solução de silicato de sódio neutro após 14 dias de ataque por ácido sulfúrico.

Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do concreto após 14 dias de ataque por ácido sulfúrico: 1 ao 3 (AS-00); 4 e 5 (AS-01); 6 e 7 (AS-05); 8 e 9 (AS-10).

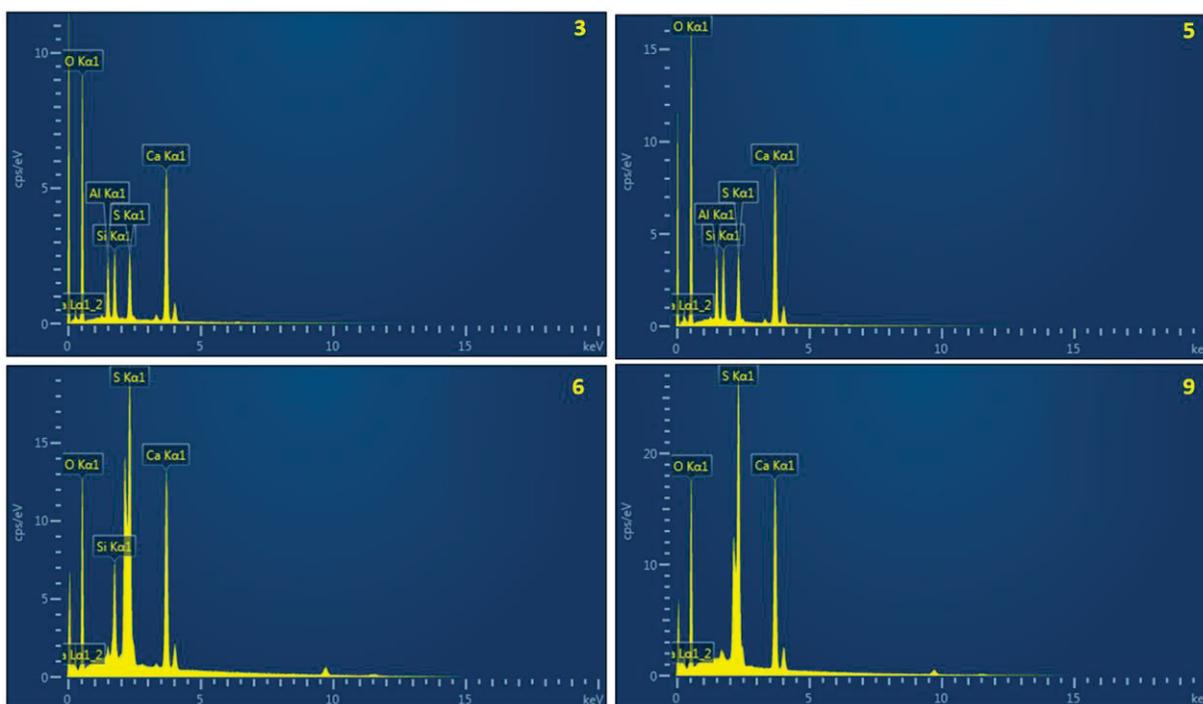


Fonte: O autor (2023).

Legenda: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

Na Figura 53 e Tabela 22 são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos pontos indicados na Figura 52.

Figura 53 - EDS dos pontos indicados na Figura 52.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 22 - Proporção dos elementos oxigênio, cálcio, enxofre, alumínio e hidrogênio na etringita e gipsita em relação ao EDS dos pontos indicados na Figura 52.

Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da etringita (%)	Percentuais teóricos dos elementos da gipsita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)			
			Ponto 3	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 9
<b>O</b>	63,74	55,8	55,9	59,6	56,6	52,1
<b>Ca</b>	19,13	23,3	28,0	20,3	21,6	17,6
<b>S</b>	7,67	18,6	6,5	6,8	18,3	15,6
<b>Al</b>	4,30	-	4,6	5,2	-	-
<b>H</b>	5,14	2,3	-	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

Após 14 dias de ataque por ácido sulfúrico, todas as amostras apresentaram alto grau de degradação superficial, assim como exemplificado na Figura 54, com desgaste e amarelamento que foram causadas pela grande quantidade de gipsita e etringita formadas por meio da reação da matriz cimentícia com o ácido sulfúrico químico.

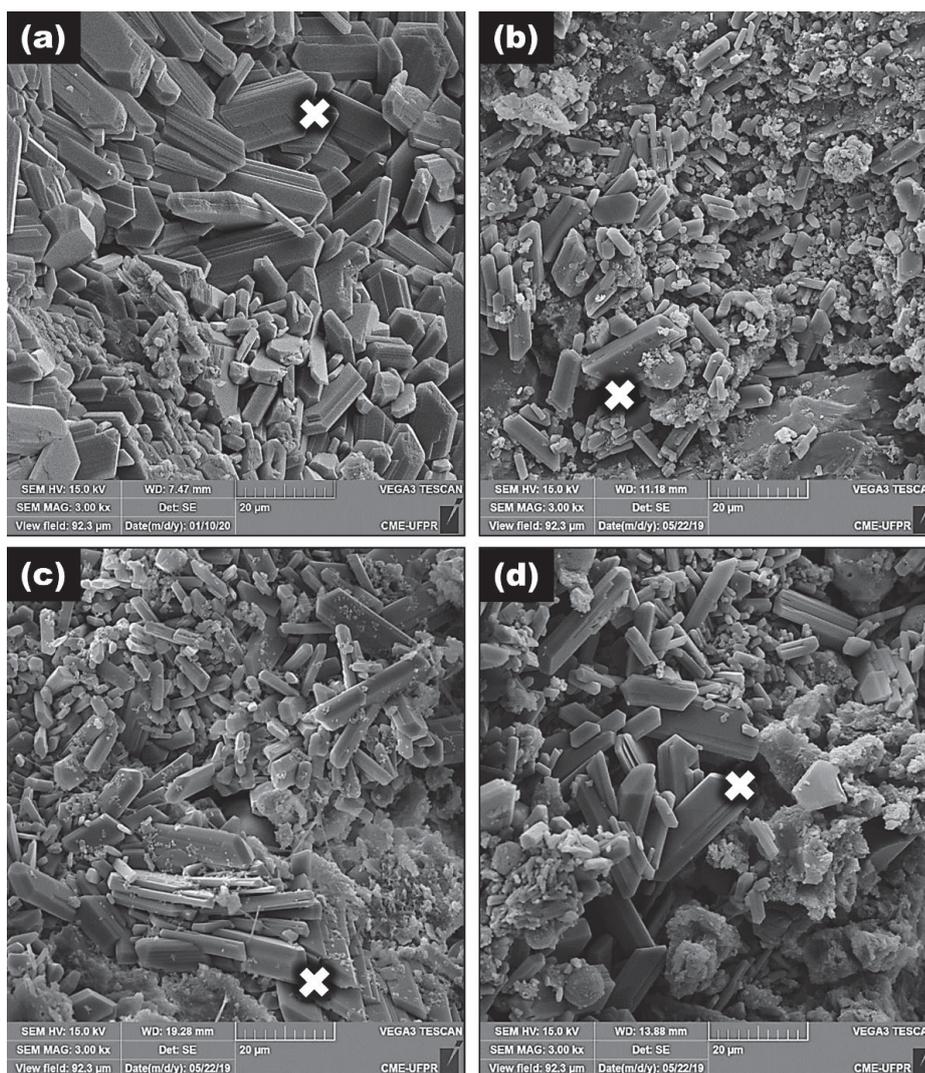
Figura 54 – Corpos de prova de concreto após 14 dias de ataque por ácido sulfúrico químico.



Fonte: O autor (2023).

A Figura 55 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de todas as amostras após 182 dias de exposição ao ataque por ácido sulfúrico, coletadas na superfície de degradação dos corpos de prova de concreto de dimensão 40 x 40 x 80 mm.

Figura 55 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos tratamentos (a) AS-00, (b) AS-01, (c) AS-05 e (d) AS-10, após 182 dias de exposição ao ataque por ácido sulfúrico.



Fonte: O autor (2023).

A Tabela 23 representa os dados de composição química obtidos por EDS realizados na marca X em cada uma das imagens da Figura 55.

Tabela 23 - Proporção dos componentes da gipsita (teórica versus pontos da Figura 55).

Elementos	Percentuais teóricos dos elementos da gipsita (%)	Percentuais dos elementos encontrados por EDS (%)			
		AS-00	AS-01	AS-05	AS-10
<b>O</b>	55,8	54,2	55,6	47,0	55,8
<b>Ca</b>	23,3	22,7	20,8	25,5	20,3
<b>S</b>	18,6	23,1	23,6	27,5	23,8
<b>Al</b>	-	-	-	-	-
<b>H</b>	2,3	-	-	-	-

Fonte: O autor (2023).

Observando a Figura 55, em todas as imagens ficou evidente a presença de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sendo este um sintoma típico do ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A Tabela 23 também apresenta os percentuais teóricos dos elementos da gipsita para poder comparar com a composição obtida por EDS nos pontos indicados. A comparação mostra que existe semelhança entre os dados, sendo uma prova que se trata de gipsita.

### 5.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

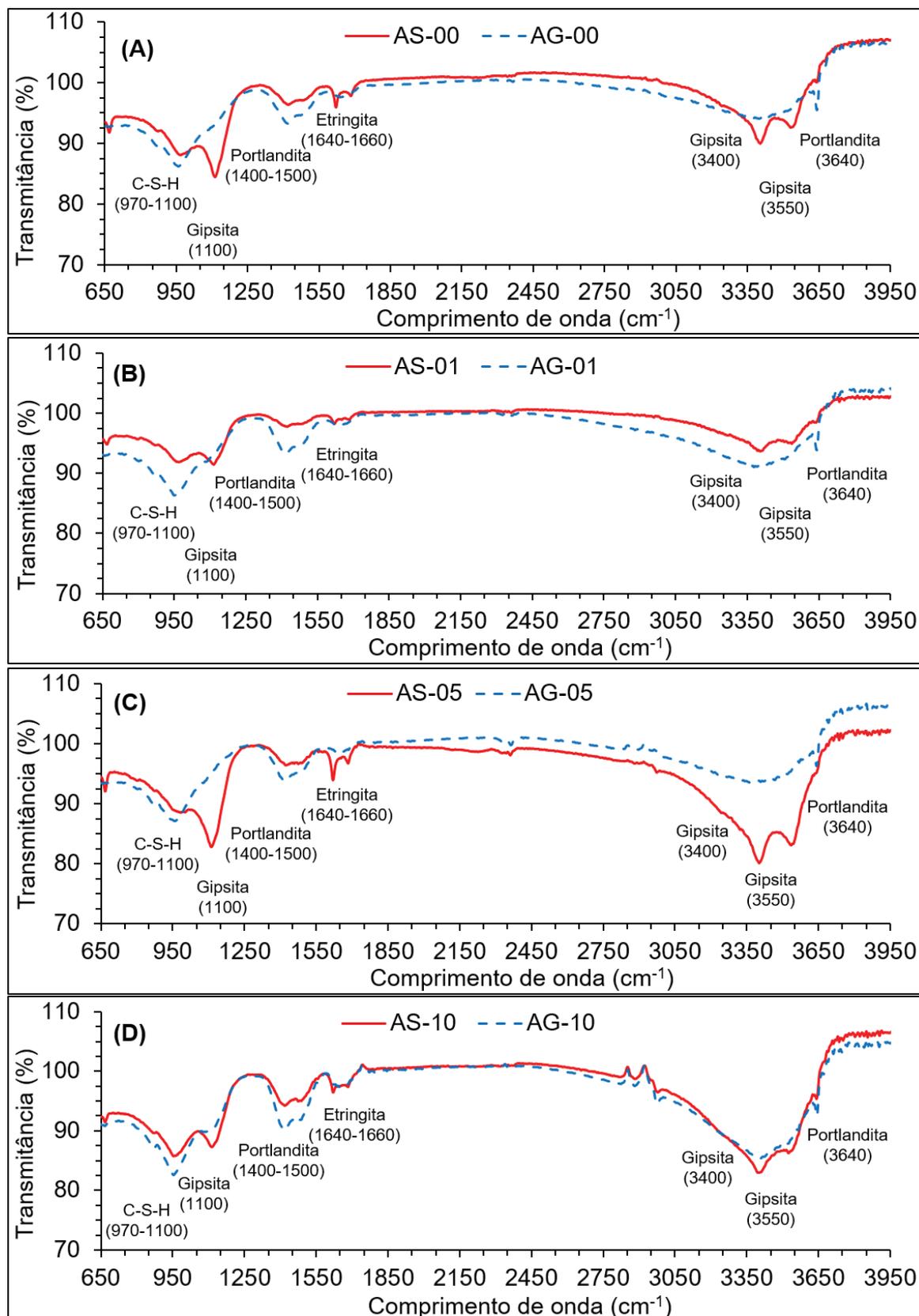
Os resultados da análise de FTIR das pastas de cimento contendo solução de silicato neutro (Figura 56) são apresentados a seguir. No entanto, é importante ressaltar que este é um ensaio qualitativo e a avaliação da intensidade dos picos deve ser feita com ressalvas (LAFUENTE *et al.*, 2015). Os testes foram realizados aos 56 dias, com amostras contendo 0%, 1%, 5% e 10% de solução. As amostras foram submetidas tanto ao ataque por ácido sulfúrico (AS) quanto submersas em água saturada com cal (AG).

Através da análise da transmitância (Figura 56), pode-se observar que houve aumento na formação dos produtos resultantes da reação com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (etringita secundária e gipsita) ao longo do tempo. Além disso, a diminuição do pico da transmitância da portlandita, com o aumento do pico do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ao longo do tempo, indica a progressão da hidratação do cimento e a ocorrência da reação pozolânica, além do próprio ataque ácido (ARIFFIN *et al.*, 2013; KUPWADE-PATIL *et al.*, 2018).

Analisando os resultados da Figura 56, observa-se que a exposição ao ácido sulfúrico aumentou os valores de transmitância da etringita e da gipsita, principalmente nas pastas com

5% de solução de silicato neutro (Figura 56C), onde foram detectados os maiores picos correspondentes aos produtos da corrosão por  $H_2SO_4$ . Por outro lado, as pastas contendo 1% de solução de silicato neutro (Figura 56A) apresentaram os menores picos de transmitância relacionados à etringita e gipsita. Além disso, a presença de água saturada com cal aumentou a transmitância da Portlandita e do C-S-H, indicando a progressão da hidratação do cimento e reações pozolânicas (PIQUÉ; VÁZQUEZ, 2012; LAFUENTE *et al.*, 2015).

Figura 56 - Análise de FTIR das pastas de cimento contendo (A) 0%, (B) 1%, (C) 5% e (D) 10% de solução de silicato de sódio neutro aos 56 dias.



Fonte: O autor (2023).

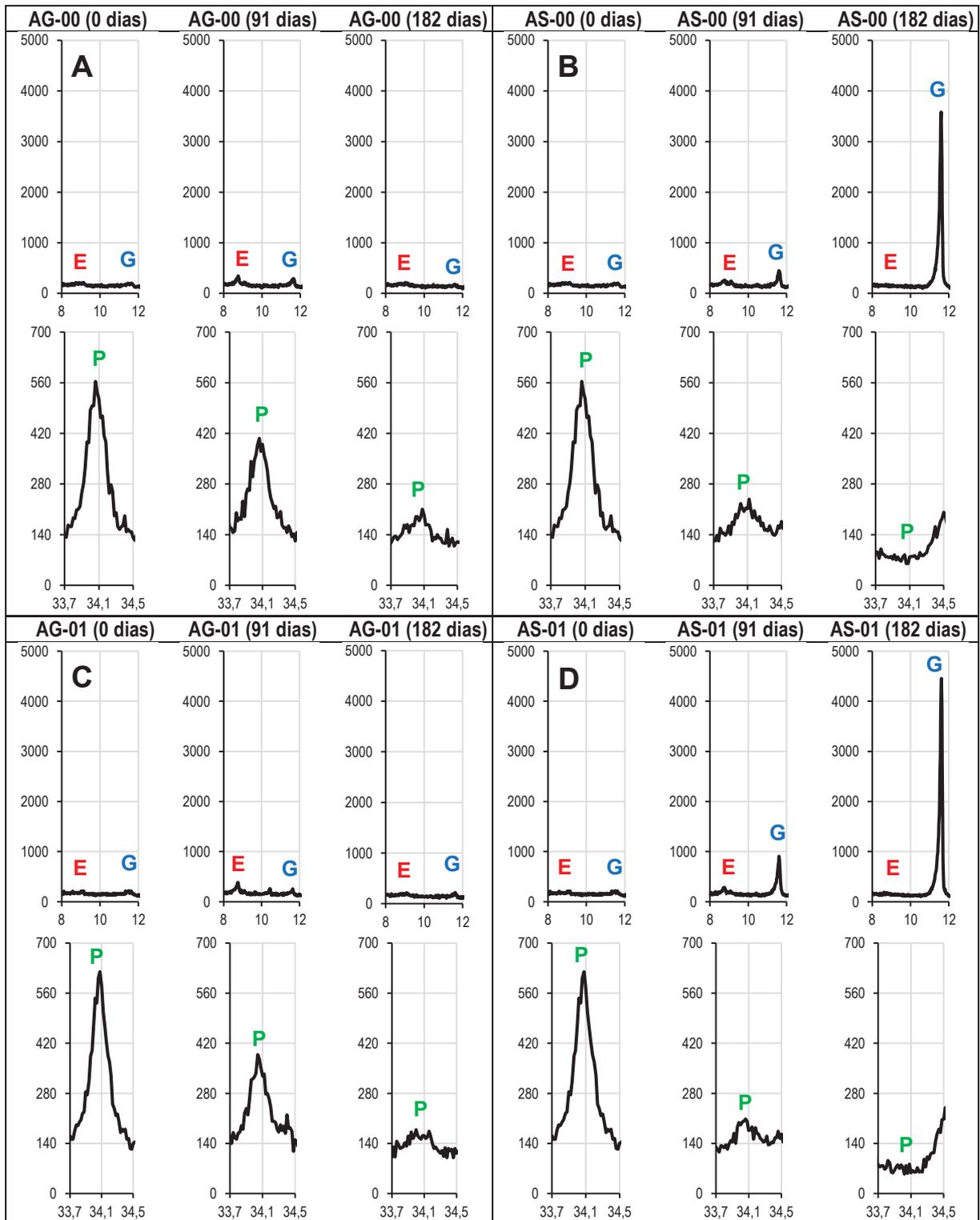
Legenda: Amostras expostas ao ataque por ácido sulfúrico (AS); Amostras não expostas e submersas em água saturada com cal (AG).

### 5.3.3 Difractometria de Raios-X (DRX)

As Figura 57 e Figura 58 apresentam os difratogramas de todos os tratamentos por meio da comparação dos picos principais de (P) portlandita ( $34,1^\circ 2\theta$ ), (E) etringita ( $9,1^\circ 2\theta$ ) e (G) gipsita ( $11,6^\circ 2\theta$ ), ao longo dos 182 dias de exposição. Os dados mostram que, no concreto sem contato com o ataque ácido, os picos de etringita e gipsita são discretos e não evoluem ao longo do tempo. Além disso, em todas as séries mantidas na água saturada com cal, ocorreu a redução do pico principal de portlandita ( $34,1^\circ 2\theta$ ) ao longo do tempo. Isso é explicado pela reação pozolânica da cinza volante (MEDEIROS *et al.*, 2017a; HOPPE FILHO *et al.*, 2014) e pela reação do silicato de sódio (EŠTOKOVA *et al.*, 2012; BASSUONI; NEHDI, 2007; NEVILLE, 2011), que consomem portlandita e proporcionam a formação de C-S-H.

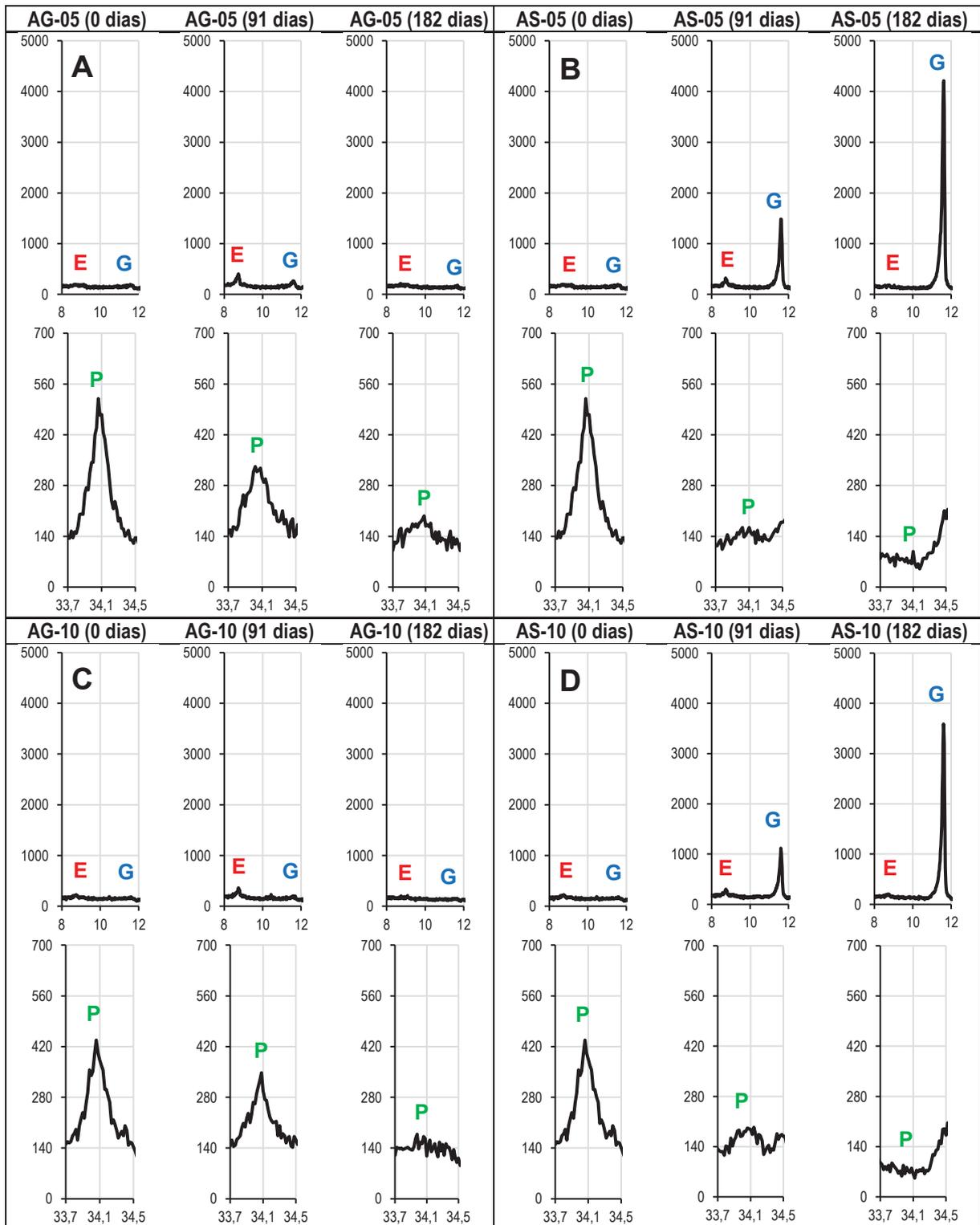
Por outro lado, quando ocorre a exposição ao ataque por ácido sulfúrico existe um aumento evidente do pico principal de gipsita ( $11,6^\circ 2\theta$ ). Isso evidencia que o produto final do ataque por ácido sulfúrico nos compósitos de cimento Portland é a gipsita. Nestas séries com ataque ácido também ocorreu a redução do pico principal de portlandita ( $34,1^\circ 2\theta$ ), porém, a redução foi mais intensa ao longo do tempo de exposição ao ataque ácido do que na série imersa em água com cal. Neste caso, além das reações pozolânica e do silicato de sódio, ocorreu o consumo de portlandita pelo ataque por ácido sulfúrico, formando etringita e principalmente gipsita e possivelmente uma parte da portlandita também foi lixiviada.

Figura 57 – Difratomogramas dos tratamentos (A) AS-00, (B) AG-00, (C) AS-01 e (D) AG-01 após 0, 91 e 182 dias.



Fonte: O autor (2023).

Figura 58 - Difratogramas dos tratamentos (A) AS-05, (B) AG-05, (C) AS-10 e (D) AG-10 após 0, 91 e 182 dias.

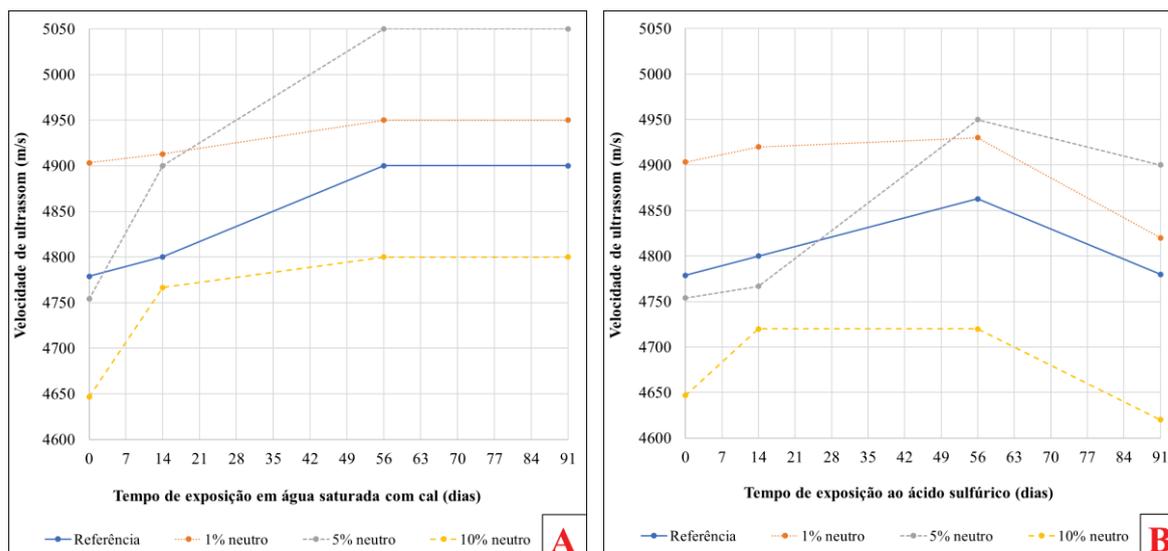


Fonte: O autor (2023).

### 5.3.4 Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU)

Na Figura 59 é apresentada variação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU) do concreto, ao longo do tempo, nos dois ambientes de exposição.

Figura 59 – Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU) após os 28 dias de cura, nos dois diferentes tipos de ambiente: A – solução de água saturada com cal; B – solução de ácido sulfúrico.



Fonte: O autor (2023).

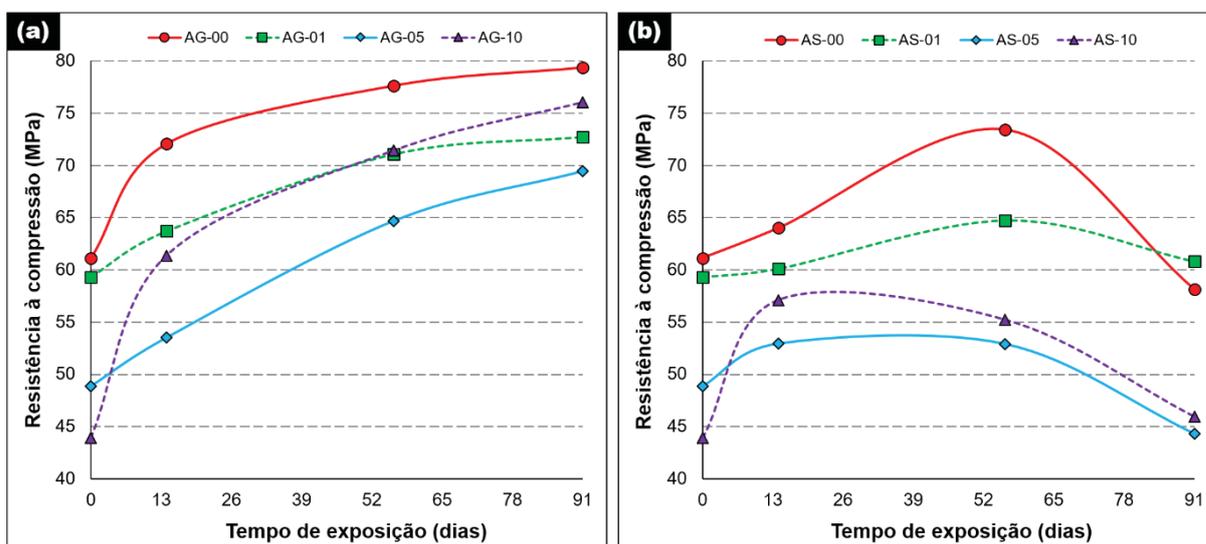
Na Figura 59a é possível notar que todas os concretos na solução de água saturada com cal tiveram um aumento da VPU ao longo dos 91 dias de exposição, atingindo praticamente a VPU máxima aos 56 dias de exposição, após os 28 dias de cura (totalizando 84 dias de idade do concreto). Esse lento aumento da VPU é explicado pela presença de cinza volante (pozolana) no concreto, que de acordo com Mehta e Monteiro (2014) tem menor velocidade de hidratação em relação ao clínquer, e quanto maior o grau de hidratação do concreto, maior será o fechamento e refinamento dos poros, que em consequência deixa o concreto mais denso e aumenta a VPU do meio.

Na Figura 59b também foi possível notar o aumento da VPU até os 56 dias de exposição, influenciado pelas reações pozolânicas da cinza volante. Porém, ao final dos 91 dias a VPU reduziu provavelmente devido a degradação do concreto por ácido sulfúrico.

### 5.3.5 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos concretos expostos a água com cal (Figura 60a) aumentou ao longo do tempo, devido à progressão da hidratação do cimento e à reação pozolânica, assim como também constatado nos estudos de Mehta e Monteiro (2014), Ferreira *et al.* (2013), Makhloufiet *al.* (2012), e Godinho *et al.* (2020). Além disso, o concreto de referência apresentou maior resistência se comparado aos concretos contendo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Isto deve ter ocorrido devido a maior reserva alcalina para ocorrência das reações pozolânicas (MEDEIROS *et al.*, 2017a; BALTAZAR *et al.*, 2014).

Figura 60 - Resistência à compressão dos concretos ao longo do tempo de (a) amostras expostas à água com cal e (b) amostras expostas a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Fonte: O autor (2023).

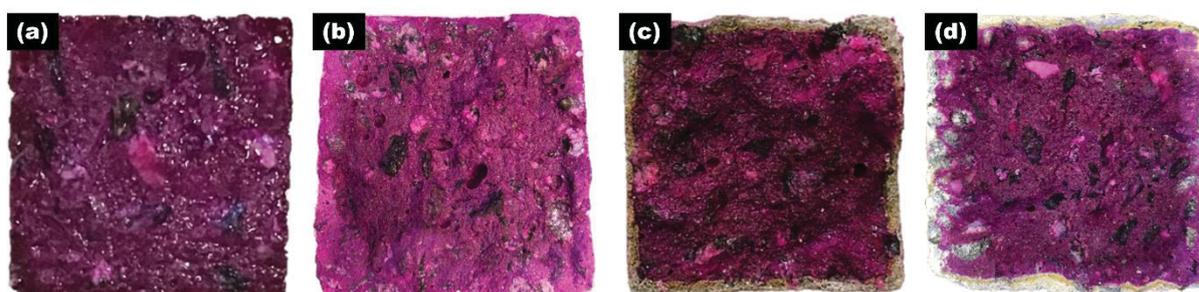
Nos concretos expostos à solução de ácido sulfúrico (Figura 60b), a resistência à compressão dos grupos AS-00 e AS-01 aumentou até os 56 dias. Contudo, depois desse intervalo, houve uma redução em todos os tratamentos (23,9% de redução no tratamento mais crítico, AS-05). Isto se deve ao fato de que a reserva alcalina contribui para reduzir a velocidade de deterioração.

O tratamento AS-01 apresentou os melhores resultados, com uma redução na resistência à compressão de apenas 6% no último período de ensaio. Isso reitera a teoria de Thompson *et al.* (1997), mostrando que baixos teores de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  implicam em um menor consumo da reserva alcalina, possibilitando um melhor desenvolvimento da microestrutura.

### 5.3.6 Profundidade de neutralização

A Figura 61 mostra a avaliação visual da aplicação de fenolftaleína nos corpos de prova e a Tabela 24 apresenta a profundidade média de neutralização desses corpos de prova imersos em solução agressiva.

Figura 61 – Avaliação visual da aplicação de fenolftaleína nos corpos de prova com 10% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  expostos à água saturada com cal após (a) 91 dias e (b) 182 dias; e solução 0,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após (c) 91 e (d) 182 dias.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 24 - Profundidade média de neutralização dos corpos de prova em exposição ao ataque por ácido sulfúrico.

Tratamento	Profundidade de neutralização (mm)			
	14 dias	56 dias	91 dias	182 dias
AS-00	0,000	0,000	1,982	2,617
AS-01	0,000	0,000	1,686	2,867
AS-05	0,759	1,223	1,567	3,309
AS-10	0,000	1,322	2,703	2,572

Fonte: O autor (2023).

Como esperado, e reiterado por Neville (2011), os corpos de prova imersos em água saturada com cal não apresentaram redução no pH, o que foi expresso por profundidades de neutralização iguais a zero. Tal fato foi comprovado com a medida do pH da solução, que retratou o caráter alcalino ( $11,0 < \text{pH} < 12,0$ ) à temperatura de  $23^\circ\text{C}$ . Por outro lado, as amostras expostas à solução contendo 0,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2,00 < \text{pH} < 3,50$ ) apresentaram profundidades neutralizadas, associadas ao tempo de exposição, conforme retratado na Figura 61 (resultado da aspersão de fenolftaleína nas amostras com 10% de adição) e na Tabela 24 (média da profundidade de neutralização para cada tratamento).

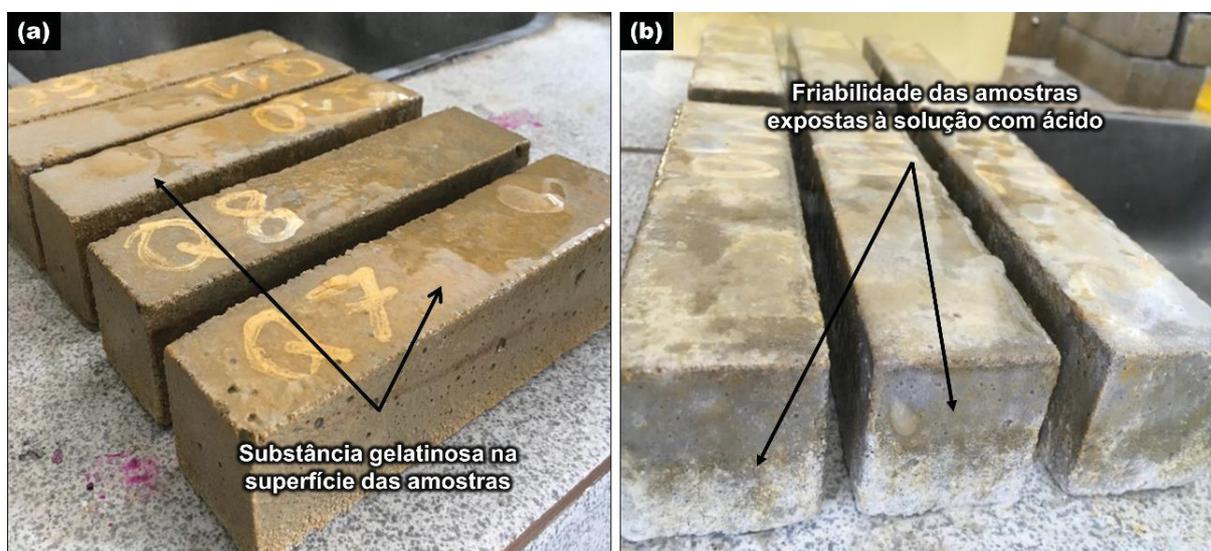
Os corpos de prova do tratamento AS-00 (referência) e os do tratamento AS-01 (com 1% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) não apresentaram profundidades neutralizadas até os 56 dias. Isso está de

acordo a teoria de Baltazar *et al.* (2014) e Thompson *et al.* (1997), que afirmam que baixos teores de silicato implicam em um menor consumo da reserva alcalina. Nesse caso, uma maior disponibilidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  limita o avanço da frente de neutralização.

Embora um teor elevado de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  aumenta a suscetibilidade química ao ataque por ácido, esse mesmo produto reduz a permeabilidade do concreto. Segundo Song *et al.* (2016), isso reduz a velocidade de neutralização, e explica o comportamento do grupo com 10% de adição. De acordo com a Tabela 24, a exceção se deu com o grupo com 5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , que apresentou maior profundidade neutralizada. Acredita-se que isso tenha ocorrido, pois o teor não era baixo o suficiente para evitar o consumo deliberado da reserva alcalina, nem alto o suficiente para reduzir adequadamente a permeabilidade das amostras.

Na superfície das amostras imersas em solução com ácido foi identificada uma substância gelatinosa (Figura 62a). Attiogbe e Rizkalla (1988) também constataram a presença de uma substância gelatinosa em seus estudos e atribuíram esse produto à descalcificação do C-S-H pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que forma uma barreira física e reduz a velocidade do ataque.

Figura 62 – (a) Substância gelatinosa e (b) friabilidade dos corpos de prova imersos em solução 0,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Fonte: O autor (2023).

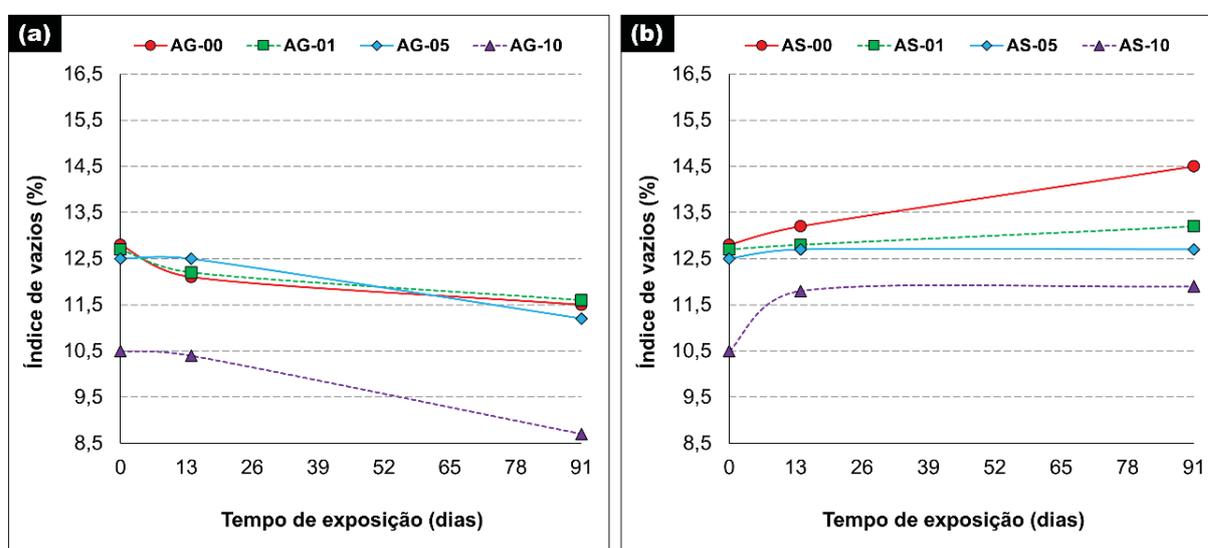
A friabilidade das amostras, destacada na Figura 62b, foi investigada com análises por MEV/EDS (apresentadas anteriormente na Figura 55) e revelou a presença de uma camada superficial de gipsita devido à reação entre o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esse comportamento também foi observado por Monteny *et al.* (2000). Conforme os autores, dependendo da espessura dessa

barreira física, a difusão do ácido para o interior do concreto pode ser dificultada, reduzindo a velocidade de degradação ao longo do tempo.

### 5.3.7 Índice de vazios

A Figura 63 mostra a variação do índice de vazios ao longo do tempo das séries expostas à água com cal e a água com ácido sulfúrico.

Figura 63 - Índice de vazios dos concretos ao longo do tempo de (a) amostras expostas à água com cal e (b) amostras expostas a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fonte: O autor (2023).

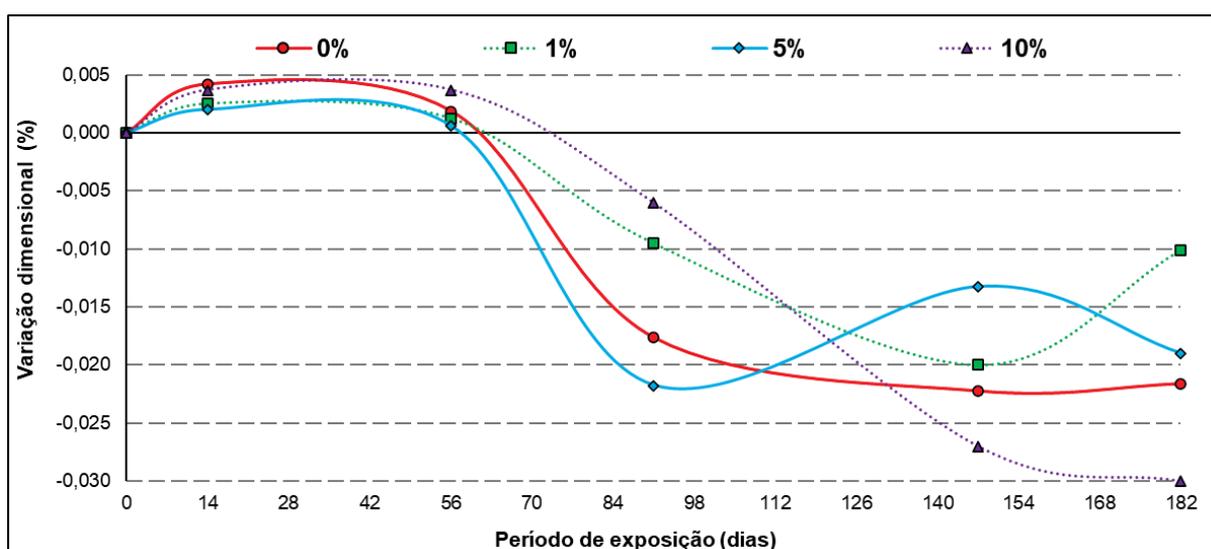
Nas amostras sujeitas à água com cal (Figura 63a), o índice de vazios reduziu ao longo do tempo. Este comportamento está diretamente relacionado à progressão da hidratação do cimento e das reações pozolânicas (THOMPSON *et al.*, 1997; MEDEIROS *et al.*, 2017a; FERREIRA *et al.*, 2013). Não houve diferença estatística entre AG-00, AG-01 e AG-05.

Concretos com 10% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> apresentaram o menor índice de vazios (tanto os expostos à água com cal, como os expostos à solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esse teor elevado de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (10%) promoveu a redução da permeabilidade do concreto, em função da cristalização do produto no interior dos poros. Essa teoria também é defendida por Song *et al.* (2016). Com exceção do grupo AS-00, o índice de vazios das barras imersas em solução com ácido teve pequenos aumentos próximos de 1%, mas tenderam à estabilização ao longo do tempo (Figura 63b). Esse aumento do índice de vazios evidencia a ação do agente agressivo sobre os concretos, conforme apontado também nos trabalhos de Ferreira *et al.* (2013) e Duan *et al.* (2015).

### 5.3.8 Variação dimensional linear

Conforme é observado na Figura 64, não houve variação dimensional linear expressiva e à medida que o ensaio avançou, a diferença estatística entre os teores de solução de silicato deixou de ser estatisticamente significativa e todas as amostras seguiram uma tendência de estabilização.

Figura 64 - Variação dimensional linear do concreto.



Fonte: O autor (2023).

Uma tendência de estabilidade na variação dimensional também foi identificada por Ferreira *et al.* (2013), Yu *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2018). Segundo os autores, o progresso das reações está diretamente relacionado a duas condições: a permeabilidade das amostras e a disponibilidade de hidratos alcalinos.

A tendência de estabilização possivelmente se deve ao consumo da reserva alcalina na frente neutralizada, principalmente, devido à recombinação gradual do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  com as moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Nessa condição, tanto a formação de gipsita, quanto de C-S-H, respectivamente, atua como uma barreira física que reduz a permeabilidade e a difusão de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , assim como apontado por Monteny *et al.* (2003) e Baltazar *et al.* (2014).

A tendência de retração ilustrada na Figura 64 e observada com mais clareza a partir dos 91 dias, já era esperada, principalmente, devido à presença do silicato de sódio. Kutti (1992) e John (1995) defendem que a adição de  $\text{SiO}_2$  (proveniente do silicato de sódio) à mistura, intensifica os efeitos da retração.

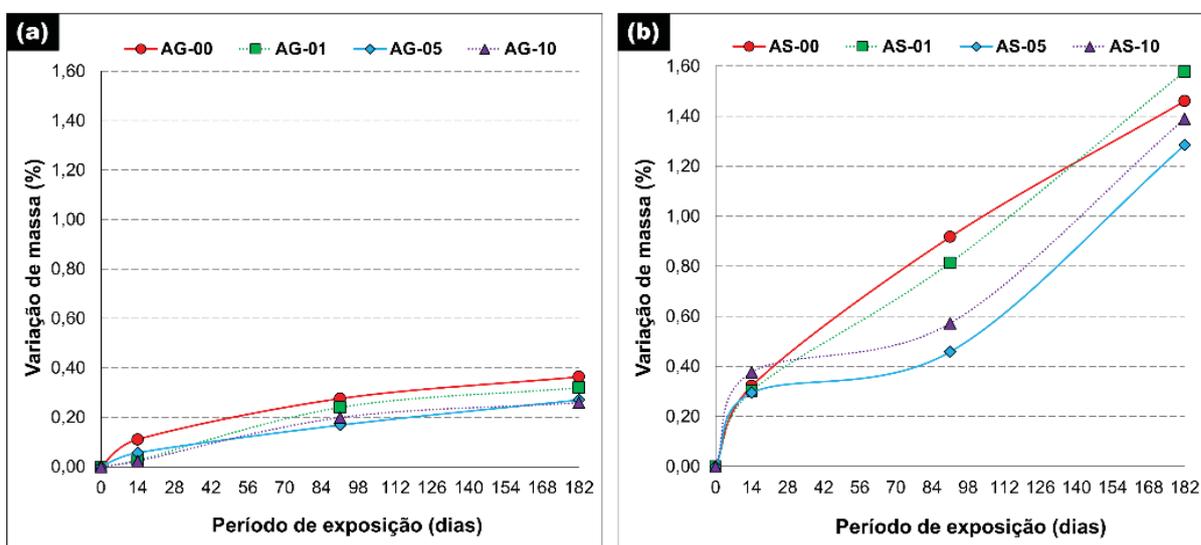
Os resultados indicam que a variação dimensional não é um parâmetro adequado para monitorar a degradação causada por ácido sulfúrico. Isto, pois trata-se de um processo com dois

mecanismos simultâneos e concorrentes. Se, por um lado, há retração devido à descamação progressiva; por outro, a formação de produtos expansivos na microestrutura do concreto resulta em uma tendência positiva de variação dimensional.

### 5.3.9 Variação de massa

A Figura 65 mostra a variação de massa dos corpos de prova ao longo do tempo de exposição na água com cal e na solução com ácido sulfúrico.

Figura 65 - Variação de massa das amostras imersas em (a) água saturada com cal e (b) solução contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fonte: O autor (2023).

É possível observar que não houve variações expressivas de massa nas amostras imersas em água saturada com cal (Figura 65a), mas foi registrado um ganho acentuado nas amostras imersas em solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 65b). Acredita-se que esse aumento de massa, mais insinuado nas séries submetidas ao ácido sulfúrico, ocorreu devido à hidratação do cimento, à reação pozolânica e à formação de produtos expansivos (devido ao ataque por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que foram confirmados com as análises microestruturais. Deste modo, compostos hidratados expansivos como etringita e gipsita tendem a preencher os poros e em consequência aumentar a massa do concreto, até que essa expansão seja maior que o espaço disponível nos poros do concreto e o mesmo comece a fissurar devido aos esforços de tração resultantes da expansão (DE BELIE *et al.*, 2004; MEHTA; MONTEIRO, 2014; HOPPE FILHO *et al.*, 2014; CAPRARO *et al.*, 2017).

Ao longo do monitoramento ilustrado na Figura 65b, as amostras de referência (AS-00) e com 1% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (AS-01) tiveram ganho de massa mais significativo do que os grupos contendo 5% e 10% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (AS-05 e AS-10, respectivamente), pelo menos até os 91 dias. A partir dessa idade, houve uma tendência acentuada de redução na diferença estatística entre os grupos testados.

#### 5.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

É importante destacar que o mecanismo do ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promove inicialmente a descalcificação do C-S-H próximo à superfície, uma vez que a barreira química alcalina de portlandita não está mais presente. Isso dá origem ao gel de sílica e libera íons  $\text{Ca}^{+2}$ , que se combinam com os aluminatos para formar etringita (EŠTOKOVA *et al.* 2012; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010). Porém, os difratogramas comprovaram que em ambientes agressivos ( $\text{pH} < 10,0$ ), onde a concentração de sulfato externo ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é elevada ( $> 3.000 \text{ mg/l}$ ), o principal produto formado é a gipsita. De acordo com Bellmann *et al.* (2006), isso ocorre porque a etringita só se mantém estável em ambientes com  $10,5 < \text{pH} < 13,0$  e com concentrações baixas de sulfato.

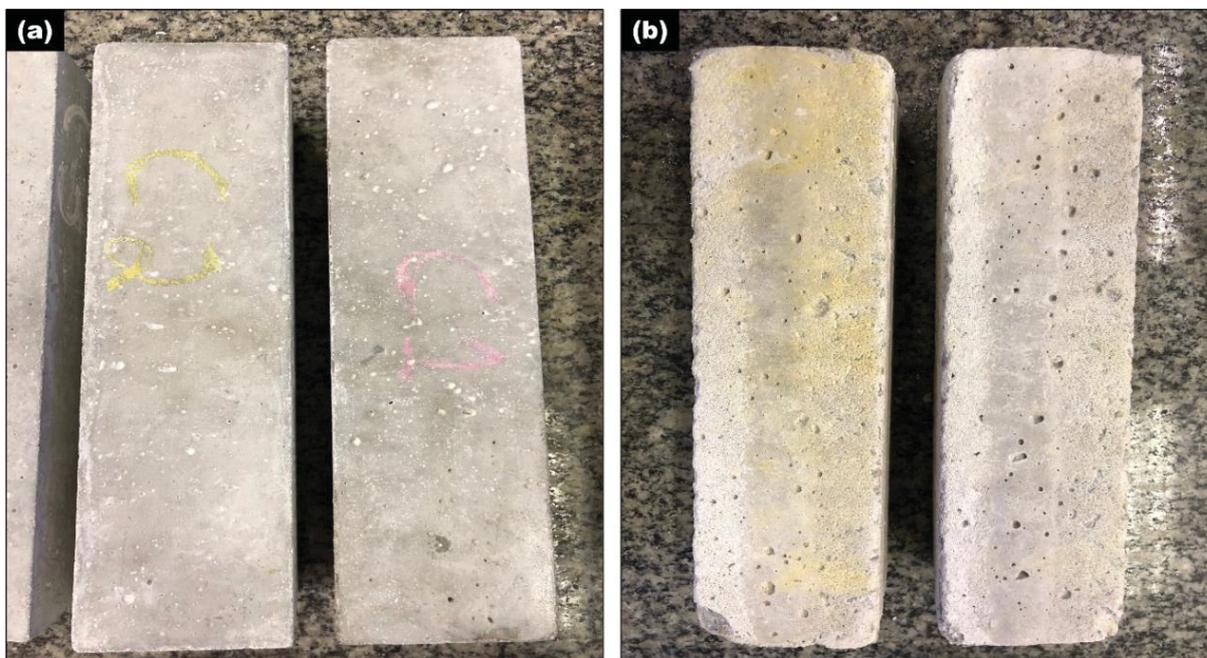
Desse modo, as Figura 57 e Figura 58 mostraram que o produto final da degradação por ácido sulfúrico é a gipsita, pois ao longo do tempo o concreto da superfície se torna cada vez mais friável, se desagrega e possibilita a redução do pH, assim como o aumento gradativo da concentração de sulfato pela sua penetração no interior do concreto (HOPPE FILHO *et al.*, 2014); EŠTOKOVA *et al.*, 2012; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010).

Em relação às amostras imersas em água saturada com cal, nota-se pelas Figura 57 e Figura 58 o consumo progressivo da portlandita com o passar do tempo, embora isso aconteça de modo mais gradual do que nas amostras sob ambiente agressivo. Isso reforça a teoria de que a reserva alcalina também é consumida durante a reação pozolânica da cinza volante e a recombinação química com o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , formando C-S-H.

No âmbito geral, conforme o tempo de exposição aumenta, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pode ser consumido em três reações: (i) pozolânica, formando C-S-H; (ii) ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que forma gipsita; e (iii) recombinação com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , que forma C-S-H. À medida que essas reações ocorrem, a reserva de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  diminui e a frente de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avança (como evidenciado na Figura 61), formando produtos expansivos e reduzindo a resistência à compressão (como ocorreu na Figura 60). Um comportamento semelhante a este foi também evidenciado nos experimentos publicados por Gu *et al.* (2018) e Ferreira *et al.* (2013).

A Figura 66 mostra corpos de prova do concreto de referência após 182 dias de exposição nas duas diferentes condições de exposição.

Figura 66 - Concretos de referência após 182 dias de exposição, sendo (a) superfície de amostras imersas em água saturada com cal e (b) desgaste superficial em amostras imersas em solução 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 66a, as amostras imersas em água saturada com cal não apresentaram qualquer sinal de deterioração. Na Figura 66b, com o avanço do monitoramento foi observada certa friabilidade nos corpos de prova imersos em solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Análises microestruturais comprovaram a presença de gipsita em abundância (Figura 55, Figura 57 e Figura 58), o que explica a descamação progressiva do concreto como ilustrado na Figura 66b. De acordo com Ešťokova *et al.* (2012) e Gutiérrez-Padilla *et al.* (2010), sob ambientes ácidos ( $\text{pH} \leq 3,00$ ), pode haver a conversão de etringita em gipsita. Assim, acredita-se que essa conversão contribuiu para fomentar a friabilidade observada. Este mesmo processo foi também evidenciado em condições práticas de estruturas e corpos de prova expostos a ação do ácido sulfúrico biogênico de estações de tratamento de esgoto, como mostraram os estudos de Hoppe Filho *et al.* (2014); Capraro *et al.* (2019b) e Godinho e Medeiros (2021).

## 5.5 CONCLUSÕES

As estruturas de concreto de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) estão sujeitas à corrosão biogênica por ácido sulfúrico. Essa pesquisa produziu amostras de concreto com a mesma proporção de mistura utilizada na construção de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na cidade de Ponta Grossa-PR e fez a incorporação de cinza volante e diferentes teores de solução de silicato de sódio (0%-10%), como medidas para tentar mitigar a deterioração por ácido sulfúrico. Com o monitoramento das amostras por 182 dias, pode-se concluir que:

- As análises microestruturais (difração de raios-X e MEV/EDS) comprovaram o consumo de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ao longo do monitoramento. Isso foi atribuído à precipitação de C-S-H (hidratação do cimento, reações do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e reação pozolânica) e à formação de etringita e gipsita (ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). O resultado da variação de massa confirmou essa teoria;
- Nas amostras imersas em água saturada com cal houve um aumento gradual da resistência à compressão. Nas amostras imersas em solução com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  houve um aumento nas primeiras idades (devido à formação de produtos expansivos). Porém, à medida que a deterioração aumentou, a resistência à compressão diminuiu;
- Somente foi possível verificar a influência do ataque ácido na VPU e resistência à compressão uniaxial após 56 dias de exposição, onde todos os concretos tiveram redução dos parâmetros mecânicos aos 91 dias;
- A profundidade de neutralização comprovou que os menores teores de solução de silicato de sódio (0%, 1%) implicaram em um menor consumo da reserva alcalina. Nesse caso, uma maior disponibilidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  limitou o avanço da frente de neutralização nas amostras imersas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- Com base nos resultados, o teor de 5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  não é recomendado para a dosagem de concretos submetidos ao ataque por ácido sulfúrico. O traço AS-05 teve o pior desempenho segundo a resistência à compressão e profundidade de neutralização.

## 6 COMPARAÇÃO DE CRISTALIZANTES COMERCIAIS, SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO NEUTRO ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) E CINZA VOLANTE NA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO EXPOSTO AO ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO E QUÍMICO

### 6.1 INTRODUÇÃO

As estações de tratamento necessárias para o saneamento das cidades são compostas por reatores biológicos e outros elementos estruturais que geralmente são construídos com concreto armado. O efluente proveniente do esgoto é rico em sulfatos e isso gera um complexo meio de alta agressividade a uma estrutura de concreto armado (MONTENY *et al.*, 2000; CHERNICHARO, 2013).

O ataque por ácido sulfúrico biogênico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), comum em sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto é em muitos casos identificado como uma corrosão induzida por microorganismos. Por meio de inspeções de campo é possível constatar visualmente, como consequência desse ataque, o desgaste superficial de compostos cimentícios, caracterizado por descamação progressiva e desagregação dos mesmos (HOPPE FILHO *et al.*, 2014; JIANG *et al.*, 2014b).

Além desse desgaste superficial, sabe-se que a degradação das matrizes cimentícias e das armaduras também está associada ao ingresso de agentes agressivos ao interior do concreto e, conseqüentemente, associada à sua permeabilidade (THOMPSON *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2008).

Desta forma, os agentes cristalizantes apresentam-se como um aditivo redutor de permeabilidade, capaz de trazer resultados benéficos quanto à durabilidade. Um dos exemplos é o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) que tem sido proposto como um potencial agente de autocicatrização das fissuras em diferentes sistemas, apresentando resultados positivos quanto à recuperação de resistência e melhora na durabilidade (ALGHAMRI *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2018).

No interior do concreto, o silicato de sódio reage com a Portlandita (Hidróxido de Cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) no poros do concreto, reduzindo a permeabilidade e tornando-o mais estanque. Devido a essa redução da permeabilidade é possível mitigar os efeitos deletérios dos ataques externos aos compósitos cimentícios, evitando o ingresso dos agentes agressivos (THOMPSON *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2008; MEDEIROS; PEREIRA; HELENE, 2012).

Diante disso, este capítulo está focado em estudar o efeito de cristalizantes comerciais, solução de silicato de sódio neutro ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e cinza volante na durabilidade e vida útil do concreto armado submetido ao ataque por ácido sulfúrico de origem biogênica em ETEs e de origem química em laboratório.

## 6.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Esta etapa do trabalho foi publicada por Godinho *et al.* (2019) e por Godinho e Medeiros (2022), onde foram testados três tipos diferentes de produtos cristalizantes, sendo dois comerciais e a solução silicato de sódio neutro (com teor de 1% em relação a massa de cimento, que também foi testado no “Capítulo 5 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO NEUTRO JUNTAMENTE COM CINZA VOLANTE NA DURABILIDADE DE CONCRETOS SUBMETIDOS AO ATAQUE COM ÁCIDO SULFÚRICO QUÍMICO”). Foi utilizada somente uma proporção de mistura de 1:1,90:2,47 (proporção aplicada na construção de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na cidade de Ponta Grossa-PR); relação água/aglomerante de 0,45; aditivo superplastificante à base de policarboxilato para garantir o abatimento de tronco de cone/*slump test* de  $8 \text{ cm} \pm 2$  e adensamento realizado por 10 segundos em mesa vibratória. Vale ressaltar que a caracterização dos materiais e o detalhamento de cada um dos ensaios do presente capítulo foi apresentado anteriormente no “Capítulo 3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PROCEDIMENTOS DE ENSAIO”.

### 6.2.1 Variáveis independentes

Foram elencadas variáveis importantes no processo de ataque e degradação do concreto por ácido sulfúrico químico e biogênico, sendo elas:

1. Ambientes de exposição (3 níveis de variação): 1 - tanque em ambiente de laboratório com água satura com cal; 2 - ETE operada na cidade de Curitiba-PR; 3 - tanque em ambiente de laboratório com solução de ácido sulfúrico com concentração inicial de 0,5% e com manutenção do pH abaixo de 3.
2. Idades de ruptura do concreto (10 níveis de variação): 10 idades.
3. Formulações do concreto (5 níveis de variação): cinco formulações (com base no tipo de aglomerante e adições empregadas), sendo elas apresentadas na Tabela 25:

Tabela 25 – Formulações dos cinco diferentes concretos.

Teor de aditivo superplastificante adicionado à mistura para atingir o abatimento especificado (%)				
V	R	M	P	S
Cimentos CP V-ARI com 35 % de substituição de sua massa total por cinza volante				
ARI sem substituição por cinza volante	(Referência) Sem adição de cristalizantes	Adicionado 1 % de cristalizante comercial 1	Adicionado 1 % de cristalizante comercial 2	Adicionado 1 % de solução de silicato de sódio neutro (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )
0,12 %	0,13 %	0,18 %	0,15 %	0,20 %

Fonte: O autor (2023).

### 6.2.2 Variáveis dependentes

As variáveis dependentes foram as variáveis de resposta desse projeto, sendo elas:

1. Velocidade de degradação e variação de massa;
2. Velocidade de Pulso Ultrassônico (m/s);
3. Resistência à compressão (MPa);
4. Profundidade de neutralização (mm);
5. Passivação e corrosão do aço carbono do concreto armado.

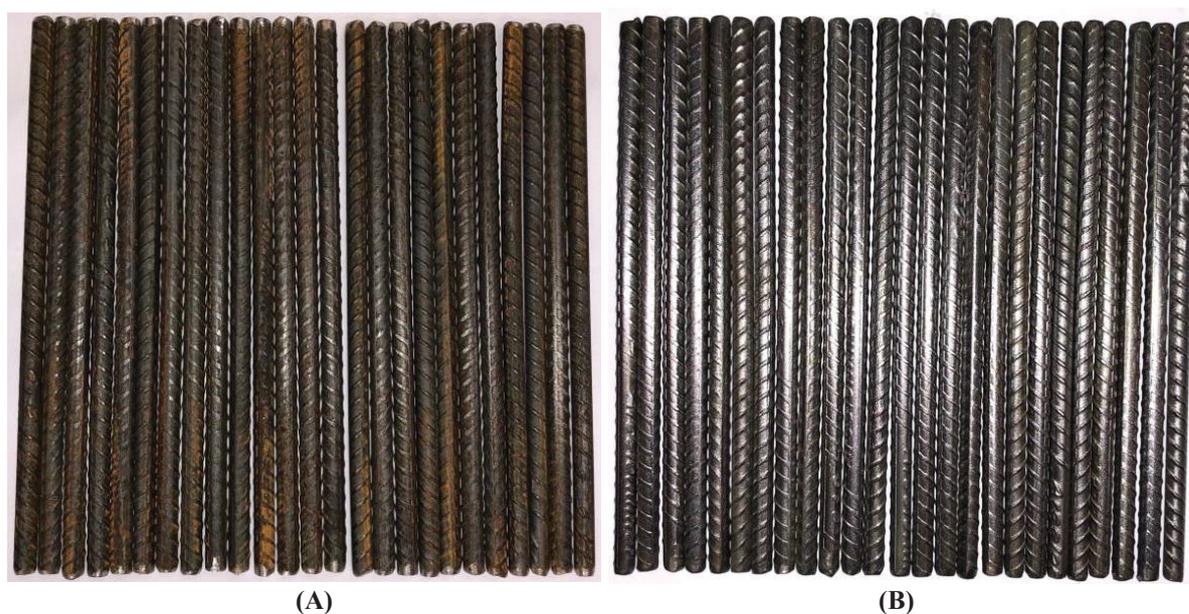
### 6.2.3 Ensaios microestruturais

Para as análises microestruturais foram retiradas amostras da superfície de degradação de cada um dos corpos de prova rompidos e paralisada a hidratação. As técnicas de investigação utilizadas são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX). O detalhamento de cada um dos procedimentos de ensaios usando estas técnicas está apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

#### 6.2.4 Procedimento de limpeza e isolamento das barras de aço carbono

O aço carbono utilizado foi do tipo CA 50, com 6,3 mm de diâmetro ( $31,172 \text{ mm}^2$  de área de seção transversal), com patamar de escoamento mínimo de 500 MPa e alongamento mínimo de 8%. As barras foram limpas previamente com uma escova de aço e água potável corrente para a retirada da ferrugem superficial e resíduos de solo provenientes do local de armazenamento. Elas foram limpas duas vezes com solução descrita pela norma ASTM G1 (2011) nas seguintes proporções: 500 mL de ácido clorídrico P.A; 3,5 g de Hexametilenotetramina e 1000 mL de água destilada por cerca de 15 minutos. Após a limpeza com a solução ácida, as barras foram enxaguadas com água destilada (Figura 67).

Figura 67 – Barras de aço carbono. (A) antes da limpeza; (B) após a limpeza.



Fonte: O autor (2023).

Imediatamente após a limpeza, as barras ficaram imersas em uma solução de hidróxido de cálcio e água destilada, até o momento da moldagem nas formas de madeira, que não demorou mais do que 20 dias. Esse procedimento visou garantir que as barras não se oxidassem até o momento da moldagem. Antes da moldagem, as barras foram retiradas da solução de hidróxido de cálcio, secas com papel toalha e isoladas as pontas com fita isolante e resina epóxi por cima, deixando somente um comprimento de 7 cm de exposição no interior do concreto (Figura 68).

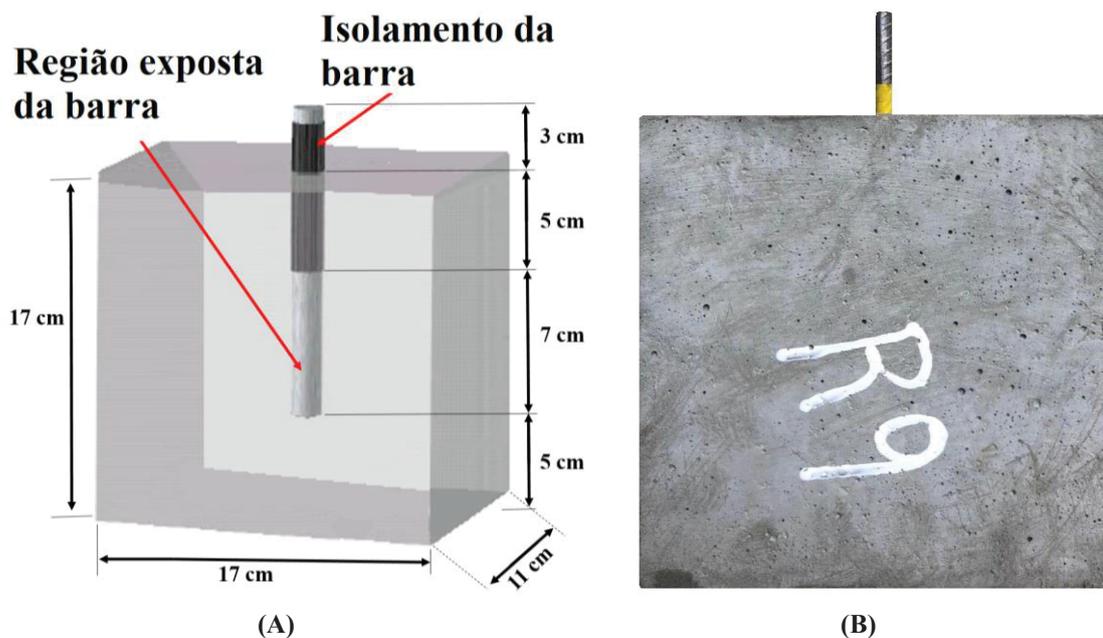
Figura 68 – Forma de madeira para moldagem dos corpos de prova prismáticos de concreto armado de dimensões 17 cm x 17 cm x 11 cm.



Fonte: O autor (2023).

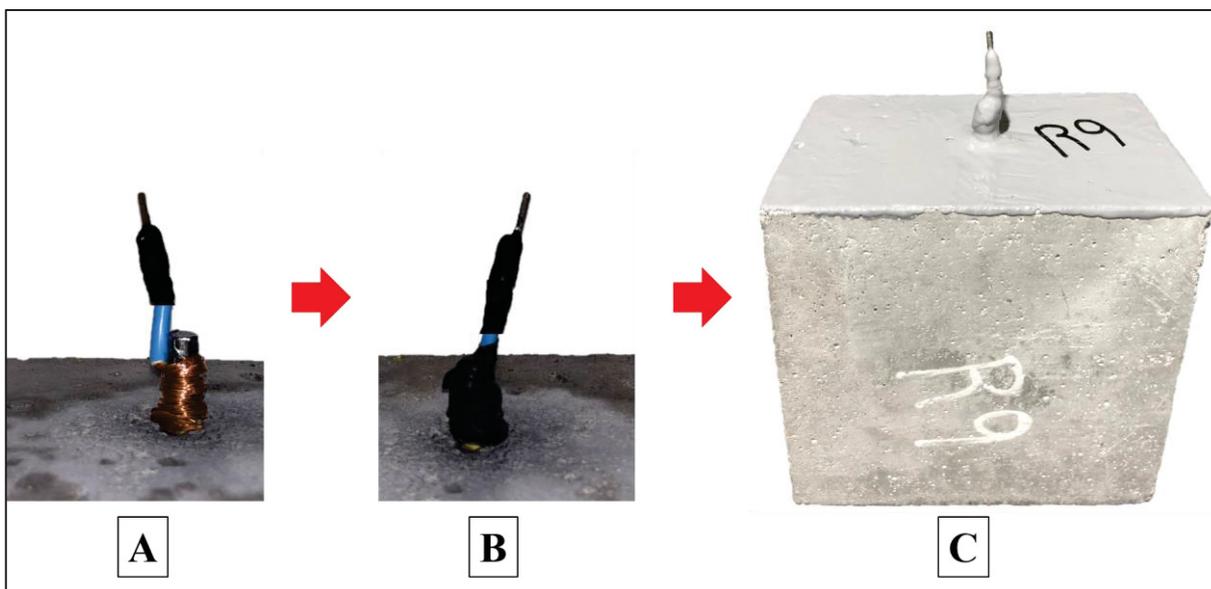
Após a concretagem/moldagem, os corpos de prova prismáticos de concreto armado ficaram com a configuração apresentada na Figura 69 e Figura 70, sendo que o cobrimento mínimo ( $c_{\min.}$ ) da armadura foi de 51,85 mm ( $c_{\min.} = [110 - 6,30]/2$ ). A região exposta da barra corresponde a uma área exposta do eletrodo de trabalho de 14,5 cm<sup>2</sup>.

Figura 69 – Corpos de prova prismáticos de concreto armado de dimensões 17 cm x 17 cm x 11 cm, com barra de aço carbono de 6,3 mm de diâmetro: (A) esquema; (B) foto antes do isolamento completo da extremidade externa da barra.



Fonte: O autor (2023).

Figura 70 – Esquema da sequência do isolamento da extremidade externa da barra de aço carbono. A – Contato com fio de cobre; B – Isolamento do fio com fita isolante autofusão; C – Isolamento do fio, da barra e da face inteira do concreto com sistema de dupla camada de proteção de epóxi + poliuretano.



Fonte: O autor (2023).

### 6.2.5 Cura e ambientes de exposição

A desforma dos corpos de prova foi feita 24 h após a moldagem. Em seguida, todas as amostras foram completamente imersas em um tanque com água saturada com cal à temperatura ambiente por 28 dias. Depois desse período, todos os corpos de prova passaram 90 dias por ciclos de molhagem e secagem semanal, sendo 7 dias imersos em tanque e 7 dias fora do tanque, para proporcionar melhor cristalização e preenchimento dos poros do concreto com os produtos cristalizantes aplicados conforme recomendação dos fabricantes. Após os ciclos de molhagem e secagem, todos os corpos de prova foram mantidos por 232 dias em um tanque com água saturada com cal à temperatura ambiente para se avaliar a passivação das armaduras.

Após os corpos de prova atingirem a idade de 350 dias, as amostras foram divididas em três condições de exposição: 1 - tanque com água saturada com cal à temperatura ambiente do laboratório (Figura 71A); 2 – canaleta de distribuição do esgoto sanitário tratado de um reator UASB de uma ETE operada na cidade de Curitiba-PR (Figura 72); 3 - tanque em ambiente de laboratório com solução de ácido sulfúrico (Figura 71B), com concentração inicial de 0,5% e com manutenção do pH em um intervalo fixo, sendo que nesse ambiente os concretos ficaram parcialmente submersos, ficando seca apenas uma faixa de 10 mm do topo, como pode ser visto também na Figura 73.

Figura 71 – Ambientes de exposição dos corpos de prova. A - Tanque com água saturada com cal; B - Tanque com solução de ácido sulfúrico.



Fonte: O autor (2023).

O pH da solução contendo 0,5% de  $H_2SO_4$  foi aferido quinzenalmente e mantido sempre em um intervalo de  $2,00 < pH < 3,50$ , conforme recomendado por Eštokova *et al.* (2012) e Monteny *et al.* (2003) de modo que houvesse uma faixa constante de agressividade do ataque por  $H_2SO_4$ . O pH do ambiente contendo água saturada com cal também foi quinzenalmente aferido e mantido entre  $11,00 < pH < 12,00$ .

Figura 72 – Ambiente de exposição na canaleta de distribuição do esgoto sanitário tratado de um reator UASB de uma ETE operada na cidade de Curitiba-PR. A – Vista frontal; B – Vista superior.



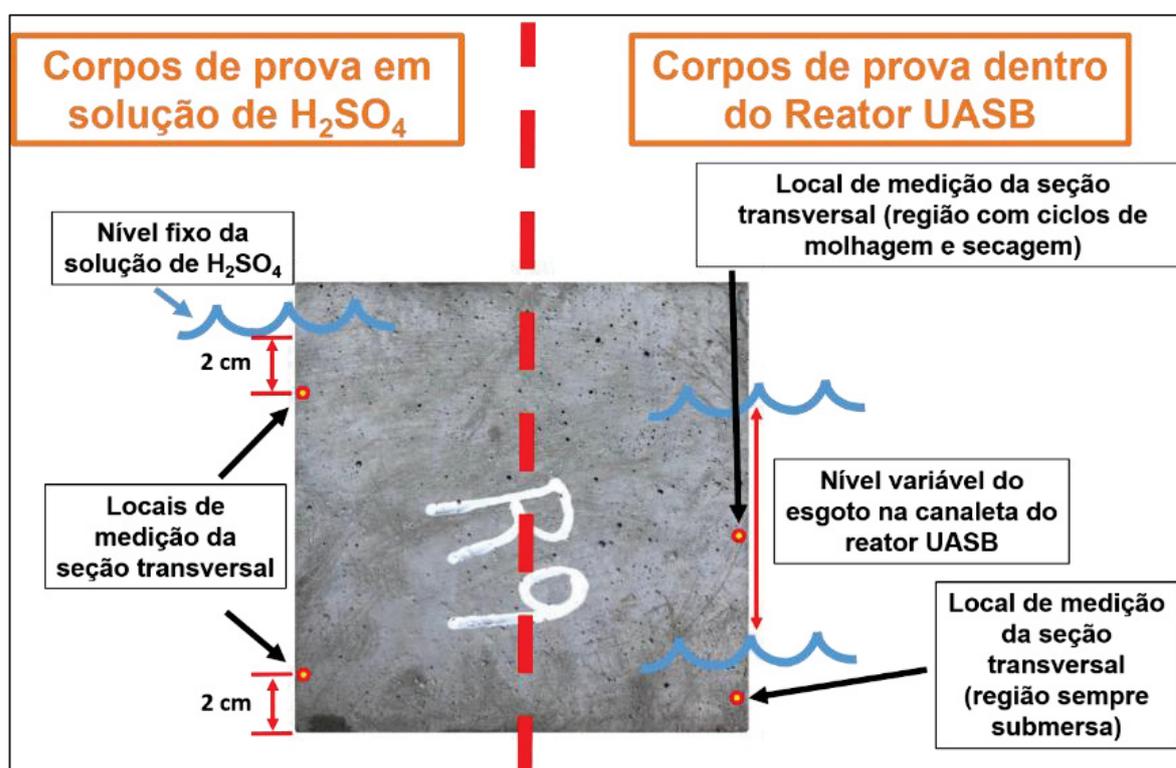
Fonte: O autor (2023).

### 6.2.6 Velocidade de degradação e variação de massa

A velocidade de degradação (VD) dos corpos de prova de dimensões 17 x 17 x 11 cm foi medida com um paquímetro nas regiões de contato com o líquido (Figura 73) e calculado com base na Equação (8).

$$VD = \frac{(\text{dimensão inicial} - \text{dimensão final})/2}{\text{número de meses}} \quad (8)$$

Figura 73 – Locais das medições da velocidade de degradação dos corpos de prova de concreto, indicados pelos círculos pequenos de borda vermelha e interior amarelo.



Fonte: O autor (2023).

A variação de massa também foi realizada com os corpos de prova de dimensões 17 x 17 x 11 cm e o detalhamento deste ensaio é apresentado na subseção “3.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIOS”.

### 6.2.7 Avaliação da passivação e da corrosão do aço carbono do concreto armado

Anteriormente ao ataque ácido dos corpos de prova prismáticos de concreto armado de dimensões 17 cm x 17 cm x 11 cm, foi avaliada a passivação e estabilidade eletroquímica (por meio dos ensaios de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão) durante os primeiros 100 dias de cura imersa em água saturada com cal. Como durante o período de cura os corpos de prova não tiveram diferenciação do ambiente de exposição, foi possível utilizar todos os 9 corpos de prova armados (para cada uma das 5 formulações, totalizando os 45 corpos de prova) para os ensaios iniciais da passivação.

A mensuração do potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  (mV) e da densidade de corrente de corrosão  $I_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) foi realizada com o equipamento GECOR 10, da marca IDS S.L (Geocisa<sup>®</sup>), em consonância com o trabalho de Capraro, Macioski e Medeiros (2021). Assim como descrito por Réus (2022), o  $E_{\text{corr}}$  foi mensurado utilizando a técnica de potencial de circuito aberto (do inglês *open circuit potential* - OCP) usando o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO<sub>4</sub>). O  $I_{\text{corr}}$  foi medido usando a técnica de resistência à polarização ( $R_{\text{PL}}$ ). De acordo com Réus (2022), as técnicas de OCP e  $R_{\text{PL}}$  induzem um pulso galvanostático na armadura a ser monitorada em termos de desenvolvimento de corrosão.

De acordo com Andrade; Alonso (1990), a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) é obtida pela Equação (9). A constante  $B$  varia entre 12 e 52 mV, dependendo das características do sistema metal/meio. Além disso,  $R_p$  (resistência à polarização) é medida em  $\text{k}\Omega$  e  $S$  é a área da amostra, medida em  $\text{cm}^2$ , que para o presente trabalho foi de 14,5  $\text{cm}^2$  (área exposta do eletrodo de trabalho). O GECOR 10 utiliza o valor de 26 mV para a constante  $B$  e fornece diretamente o valor de  $I_{\text{corr}}$  como resultado das leituras.

$$I_{\text{cor}} = \frac{B}{R_p \cdot S} \quad (9)$$

O critério de avaliação das medições de potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  atende ao preconizado na ASTM C876 (2015), apresentado na Tabela 26.

Tabela 26 - Critério de avaliação dos resultados das medidas de potencial de corrosão (eletrodo de referência: cobre-sulfato de cobre - Cu/CuSO<sub>4</sub>).

<b>Potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) relativo ao eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre</b>	<b>Probabilidade de corrosão</b>
< -350 mV	90%
Entre -350 mV e -200 mV	Incerta
> -200 mV	10%

Fonte: ASTM C876 (2015).

Utilizou-se critério comparativo de Andrade; Alonso (1990) para atrelar a densidade de corrente de corrosão -  $I_{corr}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), ao nível de corrosão atuante na barra, conforme apresentado na Tabela 27.

Tabela 27 - Critério de avaliação do nível de corrosão (eletrodo de referência: cobre-sulfato de cobre - Cu/CuSO<sub>4</sub>).

<b>Densidade de corrente de corrosão - <math>I_{corr}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>Nível de corrosão</b>
< 0,1	Desprezível
0,1 – 0,5	Baixo
0,5 a 1,0	Moderado
> 1,0	Alto

Fonte: ANDRADE; ALONSO (1990, 2001, 2004).

Para cada medição, foram realizadas leituras na superfície do corpo de prova armado (17 cm x 17 cm x 11 cm) com o eletrodo de referência apoiado no concreto posicionado sobre a barra de aço carbono (Figura 74).

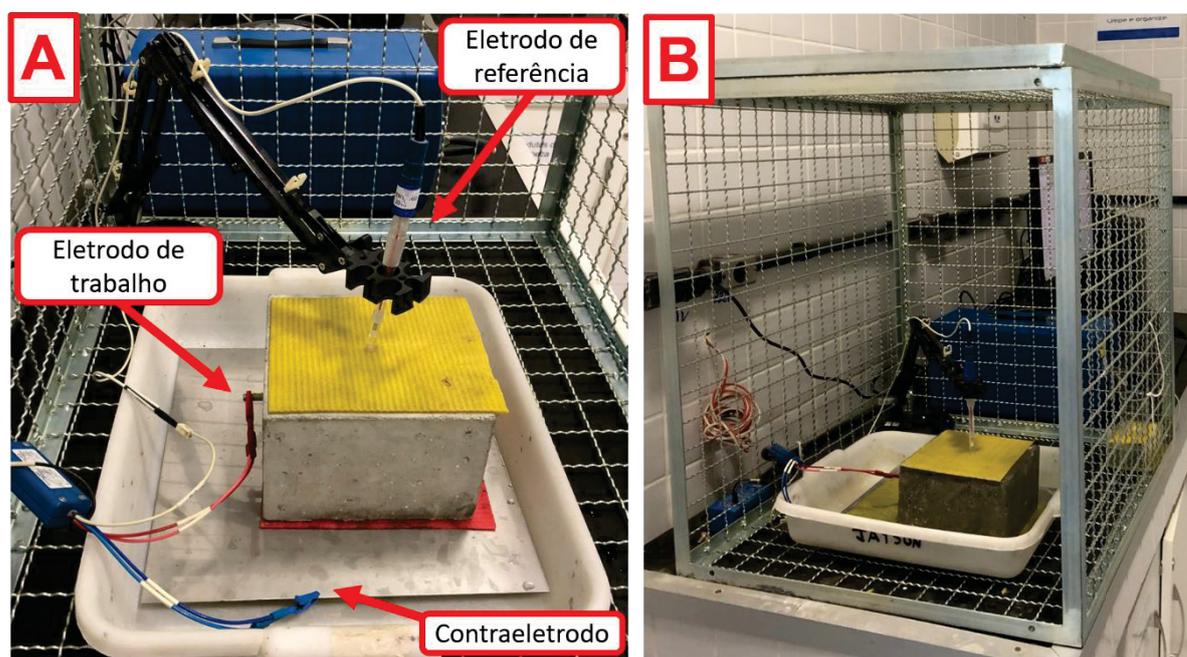
Figura 74 – Ensaio de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão em corpos de prova de concreto armado com o equipamento GECOR 10, da marca IDS S.L (Geocisa®).



Fonte: O autor (2023).

As leituras do potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  (mV) e da densidade de corrente de corrosão  $I_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) também foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Bio-Logic SP-200 com um eletrodo de calomelano saturado (ECS) em solução de KCl de concentração 3,0 M, como eletrodo de referência. Seguindo a montagem do aparato experimental semelhante ao trabalho de Martins e Medeiros (2023), o eletrodo foi posicionado na vertical. O eletrodo de trabalho (barra de aço) e o contraeletrodo foi conectado ao potenciostato por meio de uma conexão tipo “jacaré”. Como forma de melhorar o contato elétrico foi utilizado uma esponja úmida na interface concreto/eletrodo referência e também na interface concreto/contraeletrodo (Figura 75).

Figura 75 – Ensaio de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão em corpos de prova de concreto armado com o equipamento potenciostato/galvanostato Bio-Logic SP-200. A – Indicação dos três tipos de eletrodos. B – Visão da gaiola de Faraday.



Semelhante como realizado no trabalho de Oliveira (2021), foi utilizado uma cabine metálica com fechamento em tela de aço para atuar como uma “Gaiola de Faraday” (Figura 75B), com o objetivo de diminuir a interferência de campos elétricos externos ao ensaio. De acordo com Martins e Medeiros (2023), para os ensaios de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão foi utilizada uma taxa de varredura de 0,2 mV/s, e intervalo de -15 mV a 15 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Para a constante de Stern e Geary foi utilizado o valor de 26 mV.

#### 6.2.8 Quantidade total de corpos de provas

De acordo com as variáveis independentes e dependentes foi determinada a quantidade necessária de corpos de prova de concreto (4 cm x 4 cm x 16 cm) moldados para as rupturas em 10 idades distintas para o presente projeto de acordo com a fórmula a seguir:

3 (ambientes de exposição) x 1 (relação água/aglomerante) x 5 (formulações de concreto) x 10 (idades de ruptura) x 3 (triplicada) = 450 corpos de prova prismáticos de concreto (4 cm x 4 cm x 16 cm).

Para a avaliação eletroquímica das barras de aço carbono foram moldados os corpos de prova prismáticos de concreto armado (17 cm x 17 cm x 11 cm) com repetições em triplicata, pois são ensaios não-destrutivos:

3 (ambientes de exposição) x 1 (relação água/aglomerante) x 5 (formulações de concreto) x 3 (triplicada) = 45 corpos de prova prismáticos de concreto armado (17 cm x 17 cm x 11 cm).

Na Tabela 28 é apresentada a quantidade total de corpos de provas moldados.

Tabela 28 – Quantidade total de corpos de provas.

	Formato do corpo de prova	
	(4 cm x 4 cm x 16 cm)	(17 cm x 17 cm x 11 cm)
Quantidade	450	45

Fonte: O autor (2023).

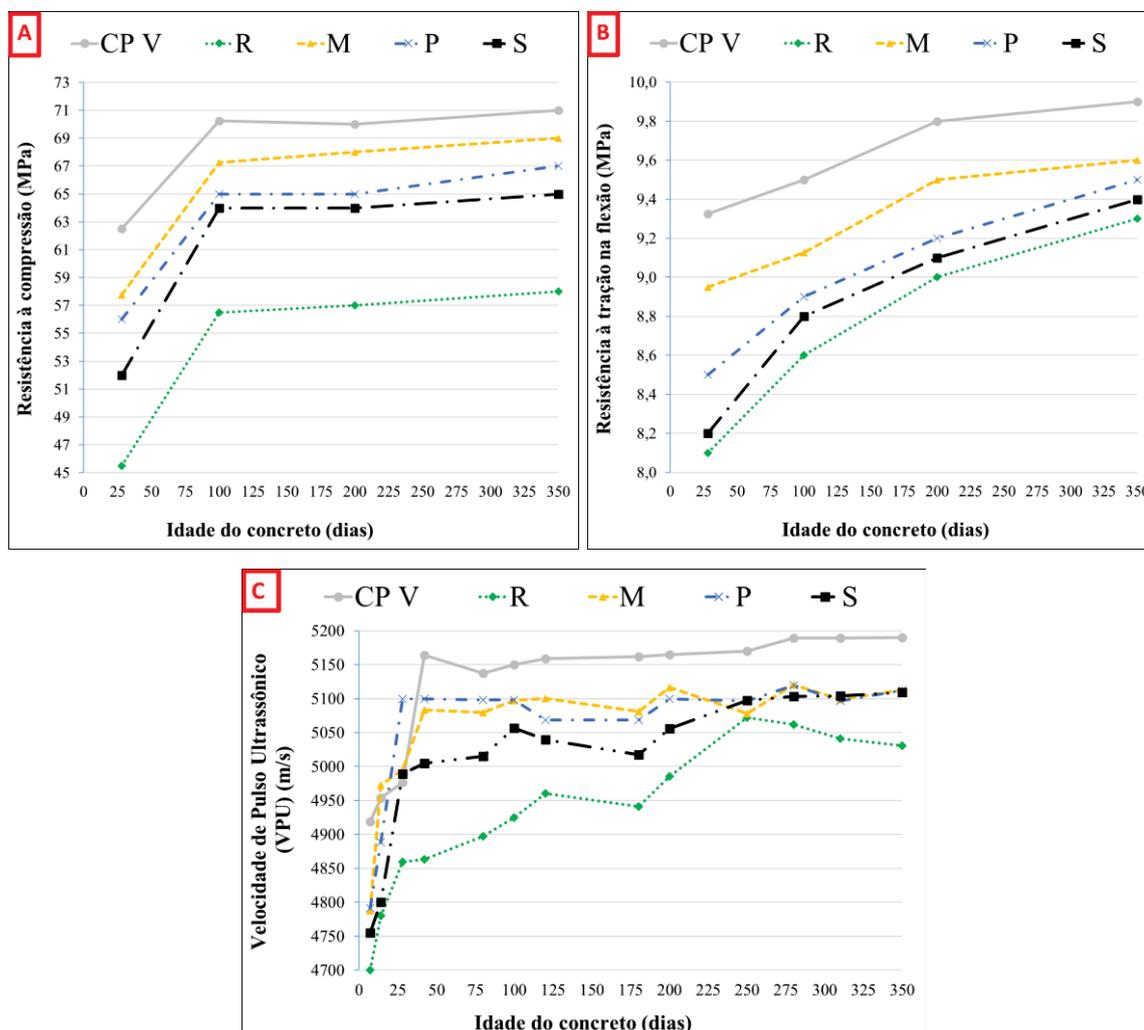
## 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.3.1 Caracterização do concreto antes da exposição aos ambientes agressivos

Na Figura 76 são apresentadas a evolução das resistências mecânicas e da velocidade de pulso ultrassônico (VPU) ao longo de 350 dias de idade do concreto.

O concreto CP V foi o que teve as maiores resistências mecânicas aos 28 dias, pois de acordo com Mehta e Monteiro (2014) os concretos sem adições minerais no cimento e com níveis de clínquer superiores a 90% (CP V), ganham aproximadamente 90% da resistência aos 28 dias de cura úmida. Por outro lado, os concretos com cinza volante reagem mais lentamente e por isso somente atingem cerca de 90% da sua resistência mecânica após os 91 dias de cura de maneira geral, mas isso depende de vários fatores, como quantidade de cinza volante, granulometria da cinza volante, reatividade, etc. Também vale ressaltar que o CP V se caracteriza pela expressiva finura do aglomerante, o que acelera as reações iniciais do cimento principalmente nos primeiros 7 dias, sendo natural que o concreto com somente CP V apresente valores iniciais mais altos também para a VPU em relação a todos os outros concretos e se mantendo com valores superiores durante todo o monitoramento nesse ambiente.

Figura 76 – Ensaio de caracterização nas idades iniciais de hidratação dos cinco diferentes concretos antes da exposição aos ambientes agressivos. A: Resistência à compressão; B: Resistência à tração na flexão; C: Velocidade de Pulso Ultrassônico (VPU).



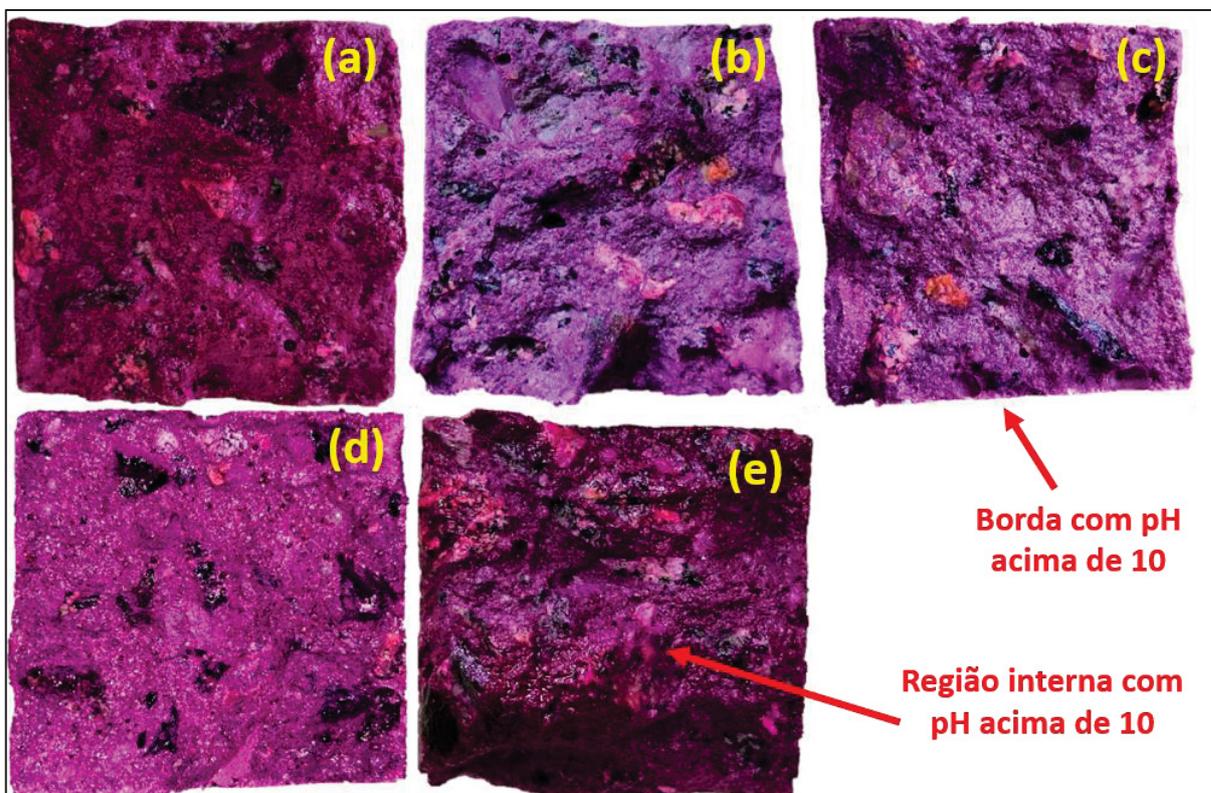
Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Pode-se observar também na Figura 76, que a adição de cristalizantes foi benéfica às características mecânicas do concreto, pela densificação da matriz cimentícia causada pela possível formação de produtos de cristalização no interior dos poros. Tal constatação é corroborada pela Figura 76A e Figura 76C, onde todos os espécimes com adição de cristalizante apresentaram maior resistência à compressão, à tração na flexão e velocidade de pulso ultrassônico ao longo do tempo se comparado com a série de referência (R).

Na Figura 77 é apresentado o ensaio de profundidade de neutralização para os corpos de prova aos 350 dias de idade do concreto antes da exposição aos ambientes agressivos

Figura 77 – Seção transversal dos corpos de prova prismáticos de concreto de dimensões 4 cm x 4 cm x 8 cm após a aplicação da solução marcadora aos 350 dias de idade do concreto antes da exposição aos ambientes agressivos: (a) CP V; (b) R; (c) M; (d) P; (e) S.



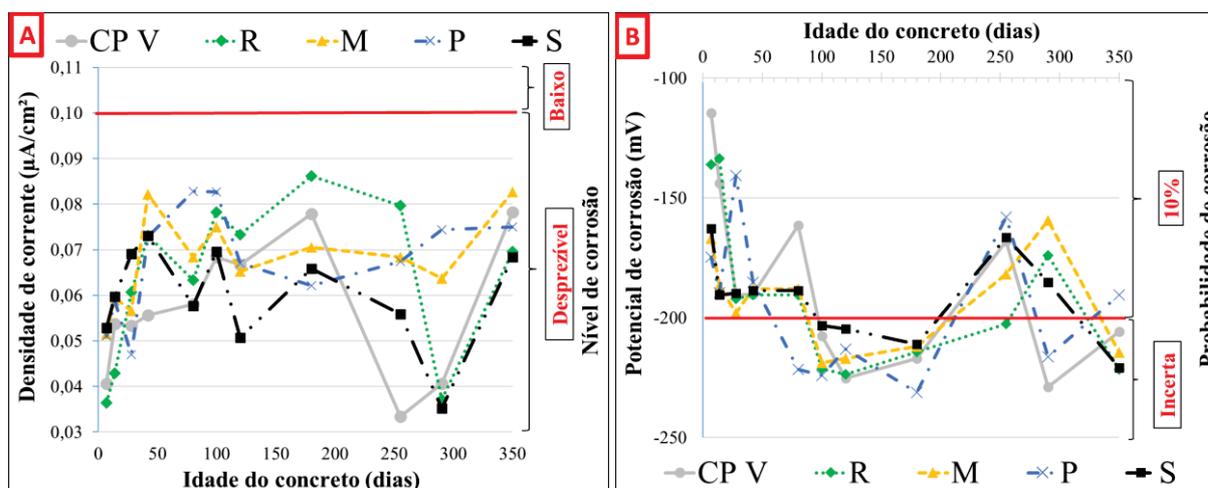
Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de Silicato de Sódio neutro.

Na Figura 77 não foi possível observar a borda de neutralização, mesmo as amostras passando 90 dias por ciclos de molhagem e secagem semanal. O resultado se deve provavelmente pelo fato dos corpos de prova ficarem durante grande parte do tempo submersos em água saturada com cal.

Na Figura 78 são apresentadas a evolução da densidade de corrente de corrosão e do potencial de corrosão das barras de aço carbono, antes da exposição dos corpos de prova ao ambiente ácido.

Figura 78 – Ensaio eletroquímicos dos concretos armados antes da exposição aos ambientes agressivos. A - Densidade de corrente de corrosão; B - Potencial de corrosão.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V, sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

É possível observar na Figura 78 que para ambos os atributos eletroquímicos, houve um período inicial de instabilidade das reações, possivelmente causada pelas reações de dissolução/precipitação inerente aos primeiros estágios da hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A dinâmica das concentrações iônicas e a disponibilidade de oxigênio não permitiria que os mecanismos de regulação dos processos eletroquímicos fossem relacionados apenas à permeabilidade da matriz sólida (POURSAEE, 2016).

Consta na publicação de Hansson (1984) que, para um ambiente de alcalinidade estável, maiores valores de potenciais estariam relacionados a menores taxas de corrosão na célula eletroquímica, conceito implícito, também, nos parâmetros adotados pela ASTM C876 (ASTM, 2015) conforme Tabela 26, que para valores maiores que -200 mV a probabilidade de corrosão seria de apenas 10%. Mas vale ressaltar que essa norma foi elaborada com ensaios experimentais para o caso de ataque do concreto armado por íons cloreto e, dessa forma, os limites de classificação e os valores de monitoramento podem variar para mais ou para menos, dependendo do tipo do ataque.

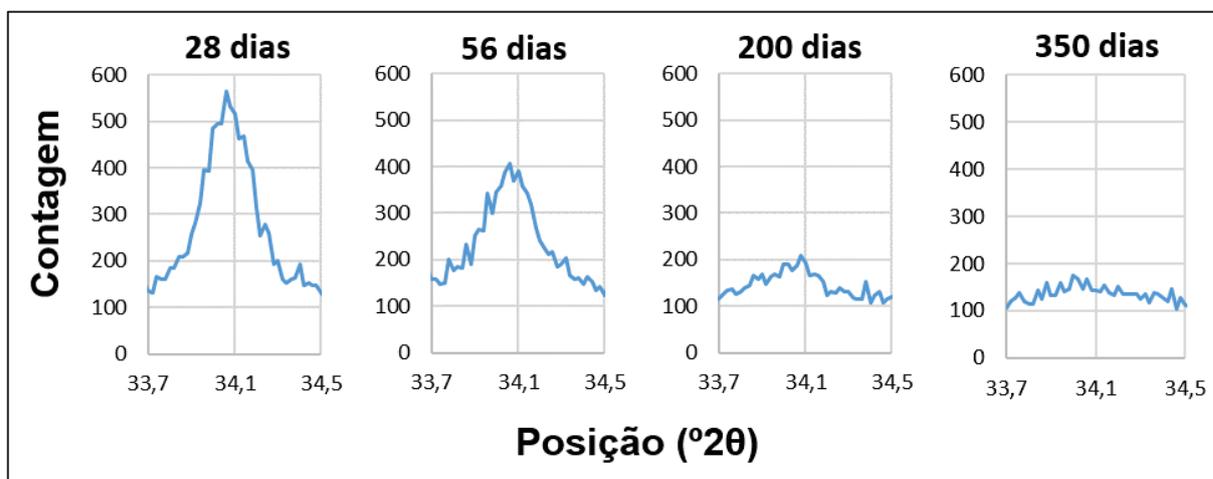
Ainda segundo Hansson (1984), em situações sem agressividade, a passivação seria regulada pela alcalinidade e pela disponibilidade de oxigênio. Em elementos submersos em água, a limitação do oxigênio acaba, também, restringindo a taxa de corrosão. O oxigênio livre seria reduzido na reação, diminuindo o potencial de corrosão a valores abaixo do necessário para estabilização da camada passivadora.

Na Figura 78B é notado que as amostras apresentaram queda progressiva nos potenciais de corrosão até aproximadamente  $-200$  mV, ou seja, ultrapassando o critério de passividade da Tabela 26 atingindo a região de incerteza. No entanto, conforme os valores de densidade de corrente de corrosão (Figura 78A), é possível afirmar que o concreto proporcionou condição de passividade às barras, pois os valores de densidade de corrente de corrosão se estabilizaram bem abaixo do nível desprezível de corrosão estipulado na Tabela 27. Os resultados indicaram também que o procedimento de limpeza adotado para as barras foi adequado, mantendo assim a estabilidade e a passivação eletroquímica do aço carbono.

A imersão das barras de aço em solução de hidróxido de cálcio com água destilada foi essencial para que o processo de passivação das armaduras já fosse iniciado antes da moldagem dos corpos de prova. Ou seja, de acordo com a Figura 78 a armadura se verificava passivada desde as idades iniciais, com critérios da Tabela 26 e Tabela 27. Sem a imersão, a curva de potencial de corrosão se iniciaria com valores mais negativos ( $< -200$  mV), e a curva da densidade de corrente de corrosão se iniciaria com valores superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , e com o tempo, o processo de passivação ocorreria de forma gradativa, como observado pelos autores Gurdíán *et al.* (2014), Rocha *et al.* (2014), Capraro, Macioski e Medeiros (2021), Jiang *et al.* (2017), Medeiros *et al.* (2017b) e Godinho *et al.* (2018).

Na Figura 79 é apresentada a evolução do pico principal de portlandita ao longo das idades iniciais para o concreto referência (R), que possui somente a substituição de 35% da massa de cimento por cinza volante.

Figura 79 – Intensidade do pico principal de portlandita ao longo de 350 dias de idade do concreto referência (R) antes da exposição aos ambientes agressivos.



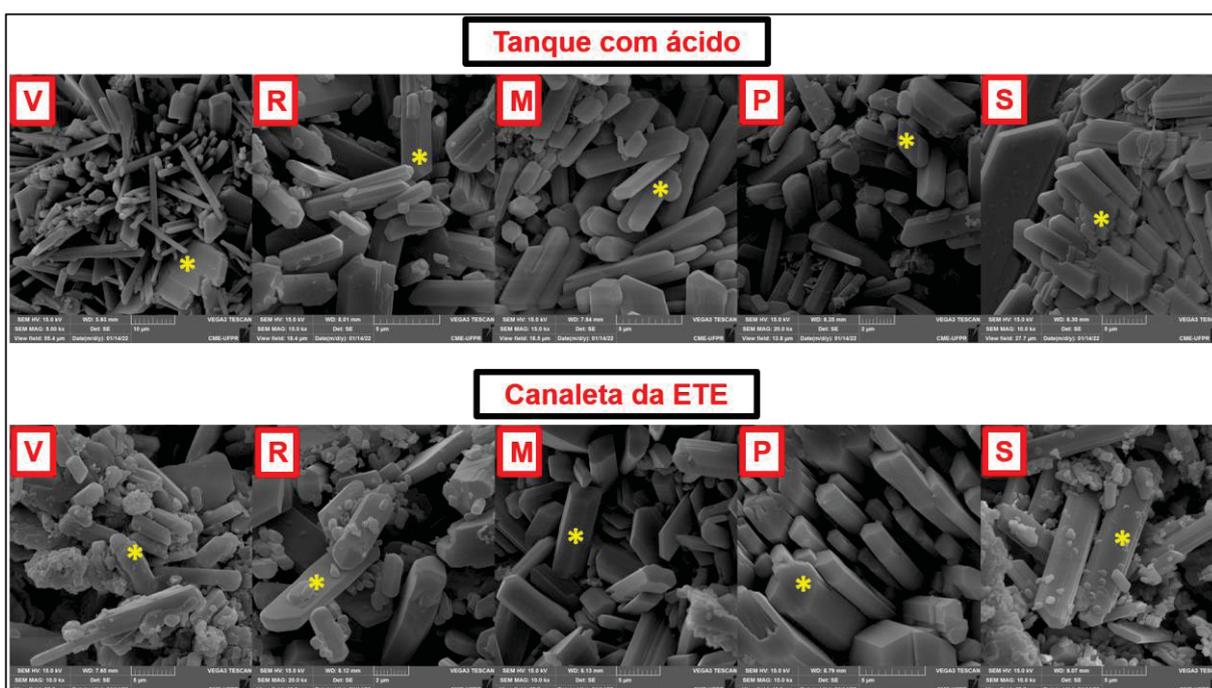
Fonte: O autor (2023).

Sabe-se que a portlandita é a principal responsável pela manutenção do pH elevado do concreto e conseqüentemente passivação do aço carbono no interior do mesmo (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Diante disso, foi possível notar, pela Figura 79, que durante o período de cura em água saturada com cal, parte da portlandita foi convertida em C-S-H, em consequência das reações pozolânicas da cinza volante com o cimento, mas mesmo com esse consumo acentuado de portlandita, a estabilidade eletroquímica do aço carbono se manteve sem grandes variações, mantendo o aço carbono passivo ao longo de todo o experimento, conforme indicou os ensaios eletroquímicos.

### 6.3.2 Ensaios microestruturais após a exposição aos ambientes agressivos

A Figura 80 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de concreto com 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos.

Figura 80 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de concreto com 950 dias de exposição.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: Os pontos onde foram realizadas as análises de EDS estão representados por um asterisco (\*).

A Tabela 29 representa os dados de composição química obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizados nos pontos indicados na Figura 80.

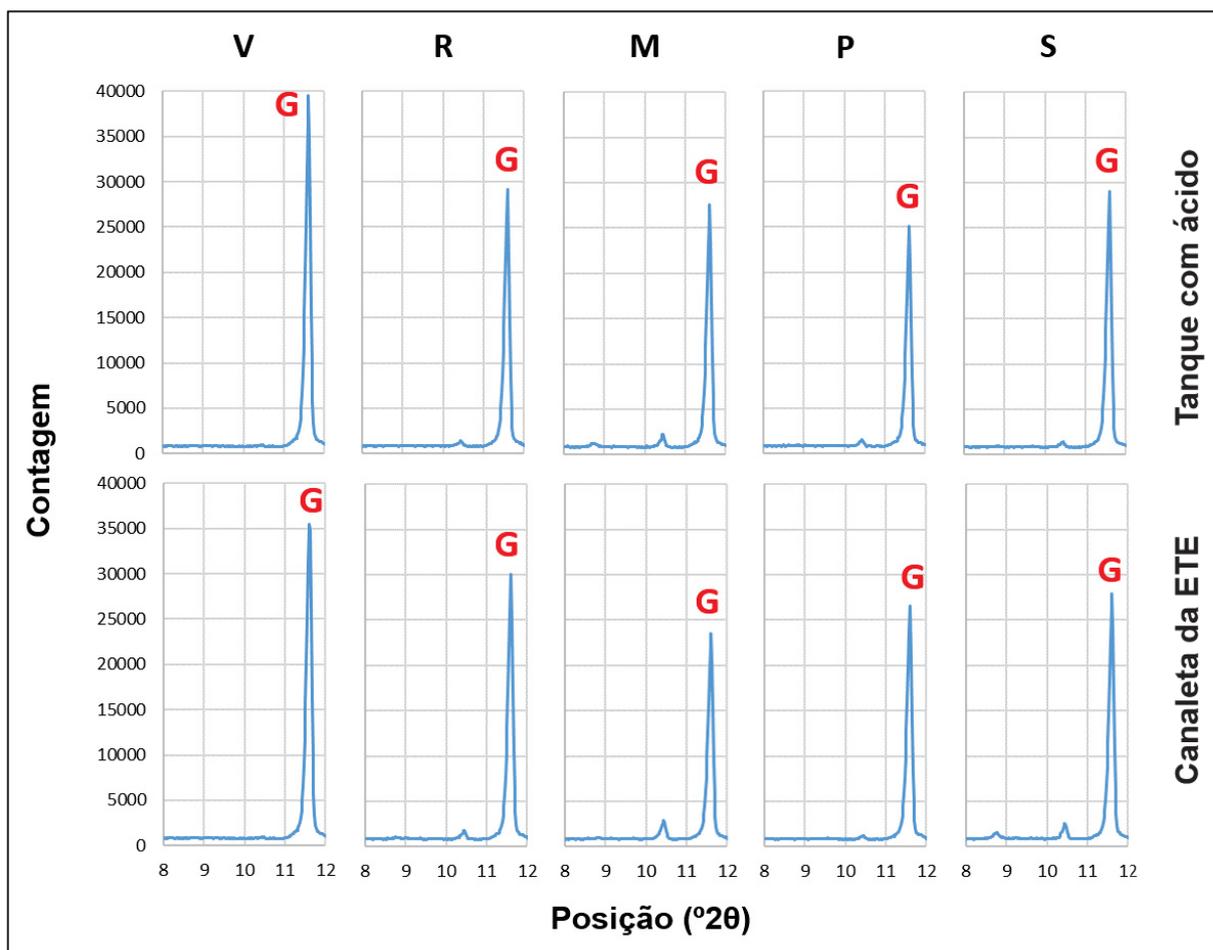
Tabela 29 - Proporção dos componentes da gipsita (Composição teórica versus pontos da Figura 80).

	Percentuais dos elementos da gipsita (%)					SOMA
	O	Ca	S	Al	H	
<b>Composição Teórica</b>	55,8	23,3	18,6	-	2,3	97,7
<b>Tanque com Ácido</b>						
<b>V</b>	55,1	20,6	19,2	-	-	94,9
<b>R</b>	55,9	23,1	17,5	-	-	96,5
<b>M</b>	56,0	22,9	19,5	-	-	98,4
<b>P</b>	55,0	21,9	18,6	-	-	95,5
<b>S</b>	52,5	24,1	17,4	-	-	94,0
<b>Canaleta da ETE</b>						
<b>V</b>	55,7	23,2	18,1	-	-	97,0
<b>R</b>	54,3	22,8	18,3	-	-	95,4
<b>M</b>	50,2	23,8	20,1	-	-	94,1
<b>P</b>	54,6	20,6	20,2	-	-	95,4
<b>S</b>	55,7	22,6	19,6	-	-	97,9

Fonte: O autor (2023).

A Figura 81 apresenta os difratogramas das cinco formulações de concreto das amostras da superfície de degradação, nos dois ambientes agressivos, por meio da comparação do pico principal de (G) gipsita ( $11,6^{\circ}2\theta$ ), com 950 dias de exposição ao ambiente agressivo.

Figura 81 - Difratogramas das amostras de concreto com 950 dias de exposição, com destaque à região de pico de máxima intensidade da gipsita ( $11,6^\circ 2\theta$ ).



Fonte: O autor (2023).

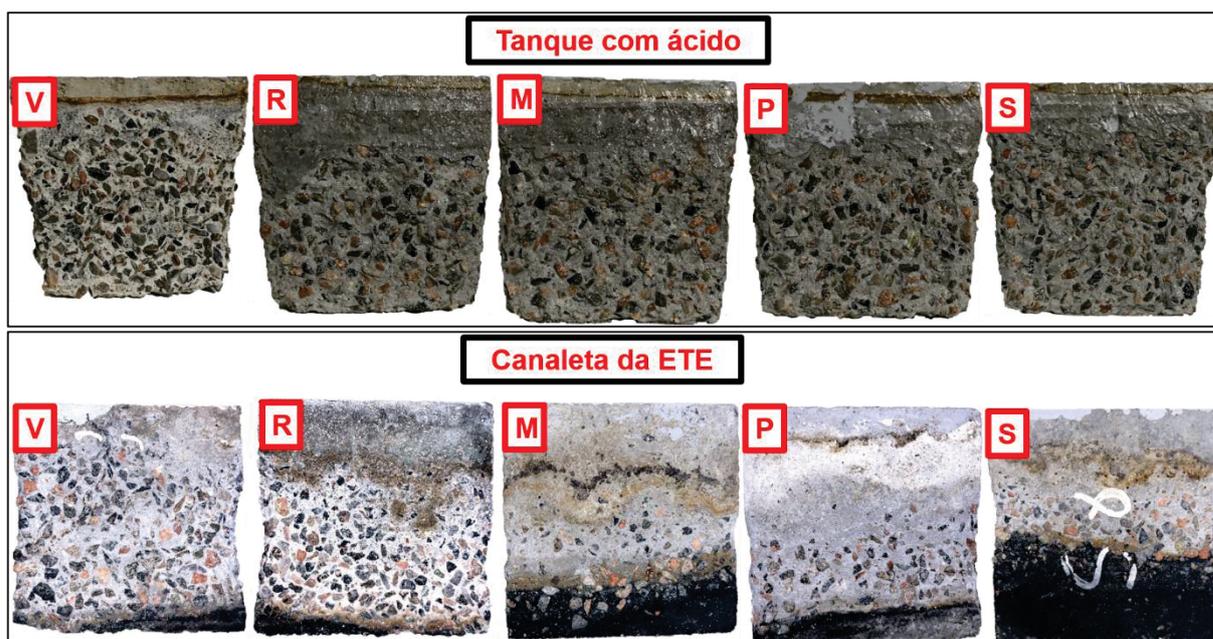
Com base nos dados microestruturais apresentados, foi possível constatar apenas a presença de gipsita na superfície de todas as amostras. Anteriormente, nos outros capítulos também era evidente a presença de etringita mesmo na superfície, o que não ocorreu nas amostras do presente capítulo, corroborando mais uma vez que o produto final da degradação por ácido sulfúrico é a gipsita. No ensaio de DRX foi possível notar uma leve diminuição da intensidade do pico principal de gipsita nas amostras com cristalizantes.

### 6.3.3 Velocidade de degradação e variação de massa após a exposição aos ambientes agressivos

Após 300 dias de exposição, dos cinco diferentes concretos aos dois ambientes agressivos, era nítido o processo de desagregação superficial, apresentando-se como uma espécie de descamação, sendo possível sua remoção com as mãos (Figura 82). Pode-se notar a presença de uma superfície branco-acinzentada, que também foi reportada por Taheri *et*

al. (2020) em testemunhos de concretos extraídos de tubos de esgoto, como sendo sinais de corrosão do concreto por ataque ácido. De acordo com os dados microestruturais apresentados anteriormente, essa superfície branco-acinzentada é composta em sua maioria por gipsita.

Figura 82 – Corpos de prova dos cinco diferentes concretos após 300 dias de exposição nos dois ambientes agressivos.



Fonte: O autor (2023).

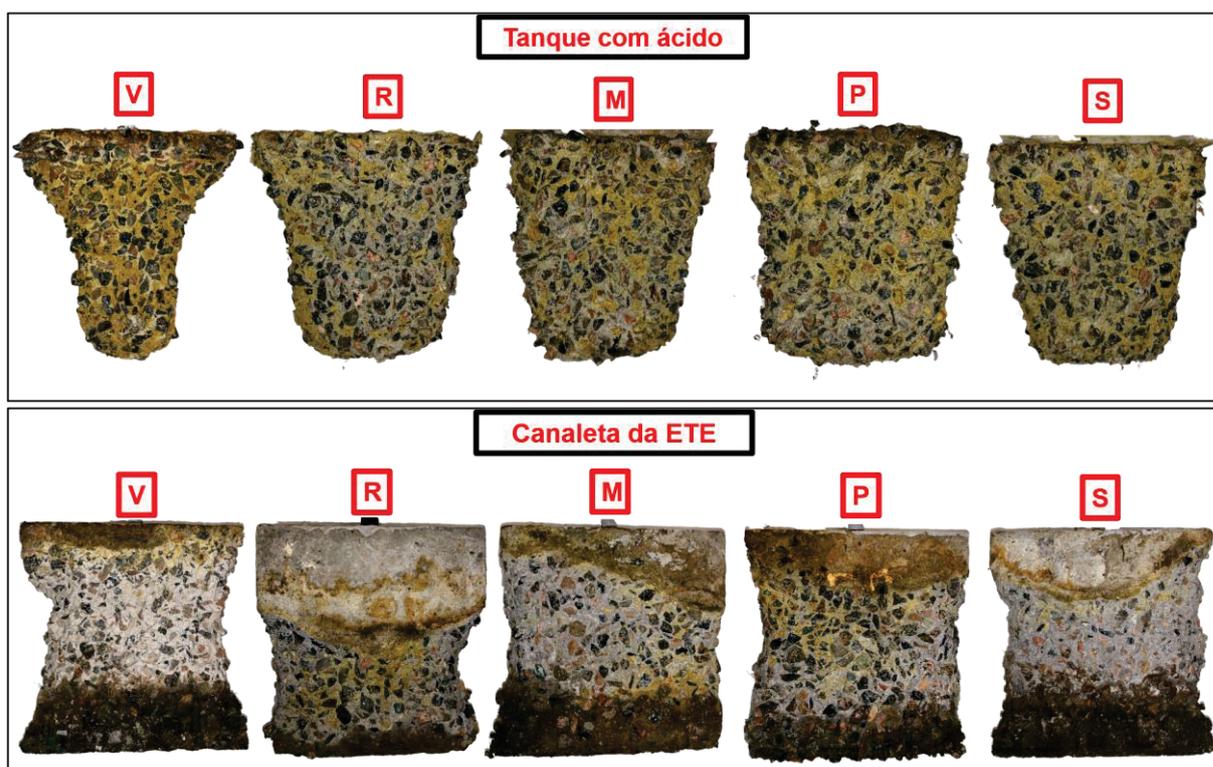
Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Após 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos, esse processo de desagregação superficial se intensificou ficando mais nítido que o concreto sem adição de cinza volante foi o que apresentou a maior degradação (Figura 83). Essa forma de deterioração por descamação também foi registrada como presente nos trabalhos de Hoppe Filho *et al.* (2014); Capraro *et al.* (2019b) e Godinho e Medeiros (2021), onde os autores avaliaram a exposição do concreto em condições reais em Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários (ETEs).

Além disso, também pode-se verificar a rápida alteração na porosidade e mudança na coloração da superfície do concreto, do cinza para o amarelado, que de acordo com Parker (1945) e Vollertsen *et al.* (2008) é decorrente da concentração de enxofre elementar na superfície e possivelmente também de outros produtos intermediários, como por exemplo tiosulfato, tritionato e tetrionato. Outras pesquisas também observaram essas manchas amareladas como reportado por Silva *et al.* (2018) em corpos de prova de argamassa e por

Munhoz *et al.* (2022) em corpos de prova de concreto submersos em solução de ácido sulfúrico preparada em laboratório.

Figura 83 – Corpos de prova dos cinco diferentes concretos após 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos.

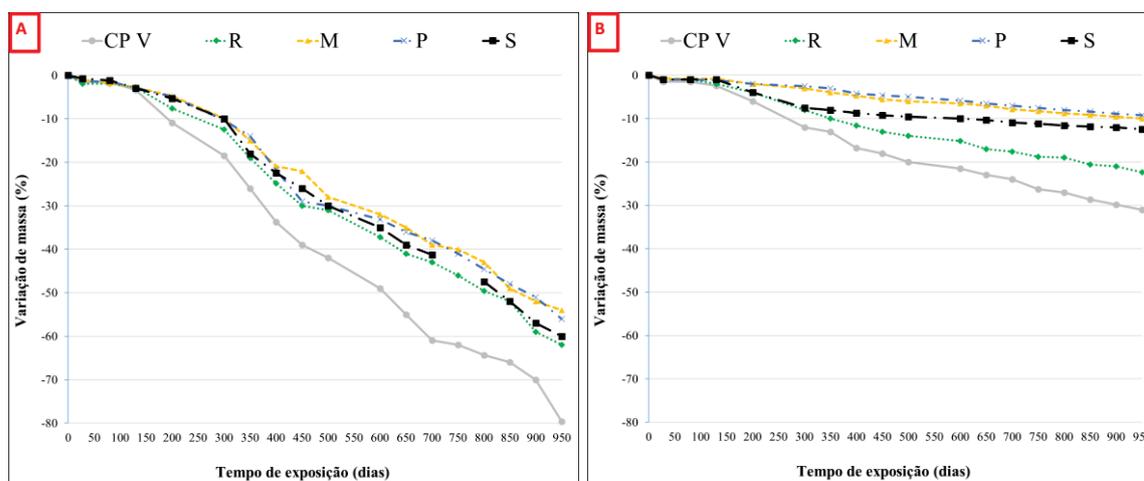


Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Essa descamação superficial visualizada na Figura 82 resultou em uma perda de massa contínua de todos concretos (Figura 84). Também foi possível calcular a velocidade com que essa degradação ocorria (Tabela 30) em virtude da diminuição das dimensões dos corpos de prova de concreto após 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos.

Figura 84 – Variação de massa dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos. A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Tabela 30 – Velocidade de degradação dos cinco diferentes concretos após 950 dias de exposição nos dois ambientes agressivos.

Local da leitura	Velocidade de degradação (mm/mês)				
	Tanque com solução de ácido				
	CP V	R	M	P	S
Topo	1,22	0,63	0,42	0,41	0,52
Base	1,74	0,71	0,47	0,45	0,59
Canaleta da ETE					
Zona de molhagem e secagem	0,38	0,26	0,16	0,12	0,20
Zona submersa	0,15	0,11	0,04	0,04	0,09

Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

A perda de massa e velocidade de degradação estão diretamente relacionadas e foi clara a influência da adição de cinza volante na redução desses dois parâmetros ao final dos 950 dias de exposição, quando comparados ao concreto CP V. Para o tanque com ácido, os concretos com cinza volante tiveram em média aproximadamente 21,6% menos de perda da massa e também perderam em média aproximadamente 1,19 mm/mês menos de camada de concreto superficial na base do corpo de prova. Em relação a ETE, os concretos com cinza volante tiveram em média aproximadamente 17,5% menos de perda da massa e perderam em

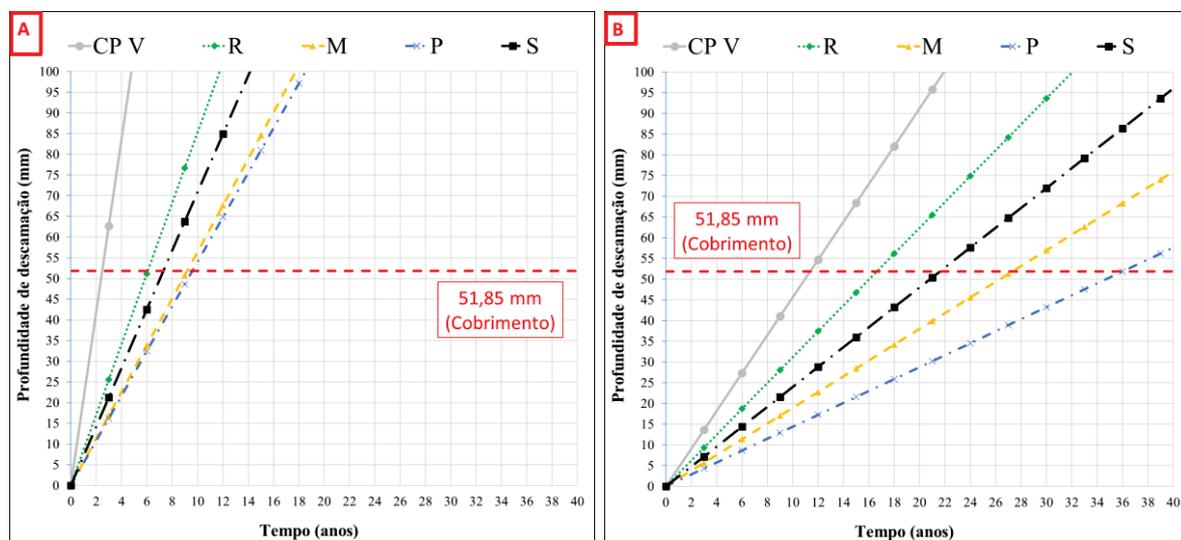
média aproximadamente 0,20 mm/mês menos de camada de concreto superficial na zona de molhagem e secagem.

Pesquisas de outros autores indicaram valores dentro da mesma faixa de velocidade de degradação, pois de acordo com Monteny *et al.* (2000) a velocidade de degradação por ácido sulfúrico de origem biogênica fica dentro de uma faixa em torno de 0,08 mm/mês a 0,42 mm/mês. De Belie *et al.* (2002) utilizaram um concreto com cimento comum (OPC), que é similar ao CP V, com relação água/aglomerante de 0,4, e após 2 meses de experimento exposto a uma solução de 0,5% de ácido sulfúrico, observaram uma profundidade máxima de corrosão de 0,4 mm, equivalente a 0,2 mm/mês de velocidade de degradação. Gu *et al.* (2018), realizaram testes com várias metodologias de degradação e utilizando também um concreto com cimento comum (OPC), relação água/aglomerante de 0,7 e resistência à compressão de 36,4 MPa aos 28 dias de cura, observaram aproximadamente 1,26 mm e 3 mm de profundidade de degradação após 112 dias de exposição a uma solução de 1% de ácido sulfúrico. Convertendo esses valores para a velocidade de degradação em mm/mês, obtém-se aproximadamente 0,31 mm/mês e 0,75 mm/mês, respectivamente.

Pode-se notar nos concretos dentro do tanque com solução de ácido, que a velocidade de degradação é maior na base do que nos topos, o que pode indicar mais concentração de ácido e/ou acúmulo de enxofre no fundo do tanque e pouca influência da concentração de oxigênio nesse tipo de processo, pois a concentração de O<sub>2</sub> é maior na interface ar/líquido, do que no fundo do tanque. Outro fator, que pode influenciar nessa maior velocidade de degradação na base do que nos topos, é a pressão da coluna de solução agressiva, que apesar de pequena, pode ser um fator também que auxiliaria na penetração do material agressivo para o interior do concreto.

Os dados de velocidade de degradação apresentados na Tabela 30 permitem calcular o tempo de vida útil do concreto armado (Figura 85), considerando que esse tempo é determinado pela progressão da descamação até as armaduras. Dessa forma, é possível estimar a durabilidade das estruturas de concreto armado em ambientes com alto teor de umidade e exposição a agentes químicos corrosivos, como é o caso das ETEs.

Figura 85 - Progressão da profundidade de descamação do concreto armado considerando os dados da Tabela 30. A - Topo dos corpos de prova do tanque com solução de ácido sulfúrico; B – Zona de molhagem e secagem dos corpos de prova da canaleta da ETE.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Na Figura 85, é perceptível que o tempo de vida útil do concreto armado com uma espessura de cobrimento de 51,85 mm em todas as amostras do tanque que estão expostas a solução de ácido sulfúrico é inferior a 10 anos. No entanto, as amostras da canaleta da ETE apresentam um tempo de vida útil superior a 10 anos. Desta forma é nítida a importância das avaliações da degradação do concreto feitas *in loco* com exposição ao ambiente real, pois estimativas de durabilidade realizadas apenas em ambiente laboratorial podem gerar resultados imprecisos e discrepantes da realidade.

Ao analisar as amostras da canaleta da ETE em relação ao tempo de vida útil (durabilidade) do concreto armado com base na Figura 85, constatou-se que o desempenho dos diferentes tipos de concreto seguiu a seguinte ordem, do mais ao menos durável: P (36 anos), M (27 anos), S (21 anos), R (16 anos) e CP V (11 anos). É importante destacar que o tempo de vida útil do concreto mais durável foi aproximadamente de 25 anos superior ao concreto menos durável, evidenciando a relevância da escolha do material utilizado para garantir a durabilidade e vida útil da estrutura das ETEs.

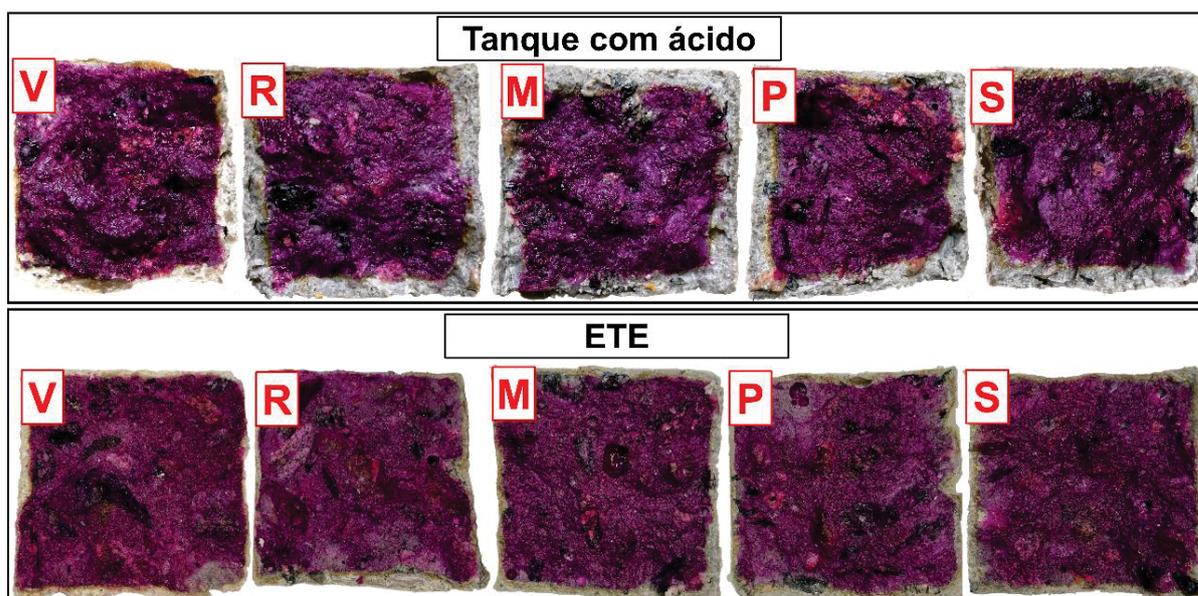
É importante destacar que a Figura 85 simplifica a velocidade do processo de descamação progressiva do concreto ao considerá-la constante e linear ao longo dos anos. No entanto, essa abordagem não representa a realidade de forma completa, e existem fatores que podem influenciar a velocidade de deterioração do concreto ao longo do tempo (MONTENY *et al.*, 2000).

Em relação aos concretos da ETE, pode-se notar que a zona de molhagem e secagem possui uma maior degradação, justamente pela influência significativa da concentração de oxigênio nesse processo de deterioração biológica. As oscilações horárias do nível do esgoto da ETE criam uma região úmida, mas não saturada, que aliada com a temperatura adequada, disponibilidade de nutrientes, baixo pH e outros fatores, fazem com que as bactérias do gênero *Thiobacillus sp.* se proliferem. Neste processo, elas convertem moléculas contendo enxofre em ácido sulfúrico de maneira mais eficiente, fazendo com que essa região tenha uma concentração maior do agente agressivo (EŠTOKOVA *et al.*, 2012; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.*, 2010; MONTENY *et al.*, 2000). Portanto, a deterioração do concreto na zona de molhagem e secagem é mais agressiva que as demais regiões.

#### 6.3.4 Profundidade de neutralização após a exposição aos ambientes agressivos

Na Figura 86 e Figura 87 são apresentadas as avaliações visuais para 300 dias e 950 dias, respectivamente e na Tabela 31 os valores médios do ensaio de profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos.

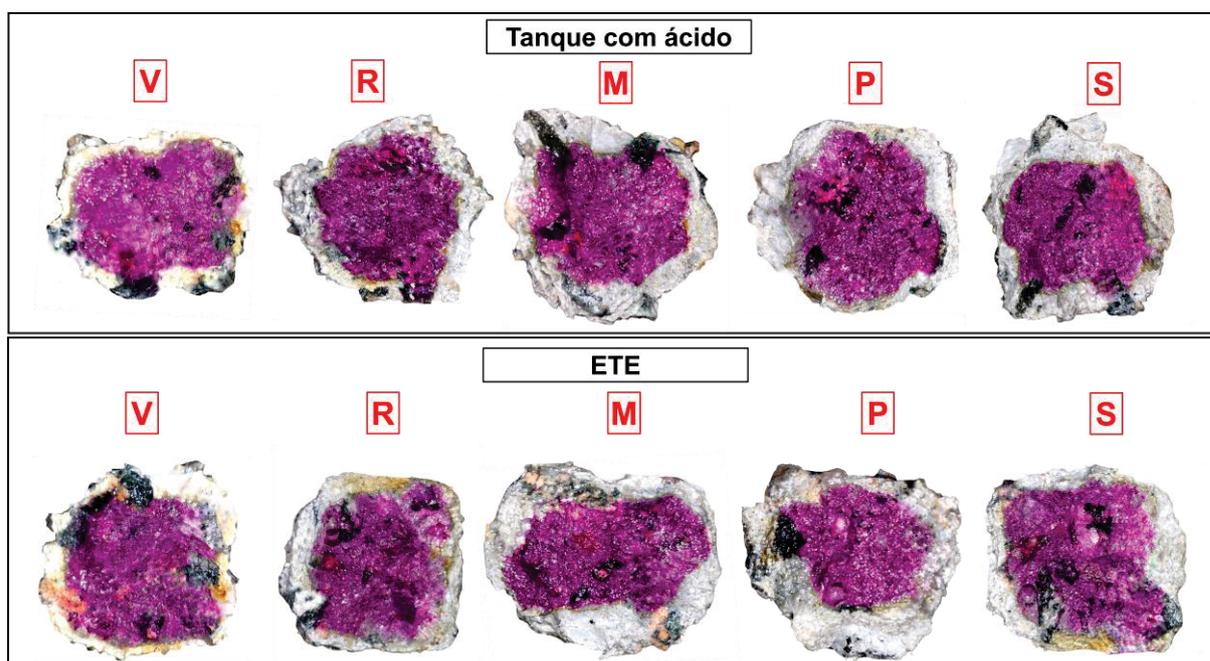
Figura 86 - Profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos após 300 dias de exposição.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Figura 87 - Profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes agressivos após 950 dias de exposição.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Tabela 31 - Profundidade de neutralização dos cinco diferentes concretos nos dois ambientes após 950 dias de exposição.

Tipos de concretos	Profundidade de neutralização (mm) ao longo do tempo (dias)					
	Tanque com solução de ácido					
	28 dias	80 dias	130 dias	300 dias	950 dias	
CP V	0,5	1	1,5	2,5	3,5	
R	0,5	0,8	2,6	3,6	4,4	
M	0,5	0,7	2,5	3,5	4,7	
P	0,5	0,8	2,6	3,6	4,6	
S	0,5	0,7	2,5	3,5	4,3	
Tipos de concretos	Canaleta da ETE					
	CP V	0,0	0,2	0,7	1,8	2,2
	R	0,0	0,3	0,8	2,6	2,8
	M	0,0	0,4	0,9	2,5	3,1
	P	0,0	0,3	0,8	2,6	3,5
	S	0,0	0,2	0,7	2,5	3,2

Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Observando a Tabela 31 e avaliando principalmente os valores finais após 950 dias de exposição, ocorreu um falso negativo com este ensaio, pois o concreto CP V apresentou os menores valores. Porém, isso correu em virtude da descamação superficial elevada e maior velocidade de degradação que o CP V teve em relação a todos os outros concretos (Tabela 30) fazendo com que a camada neutralizada desagregue, não sendo contabilizada no ensaio com a aspersão de fenolftaleína e medição com o paquímetro.

Vale ressaltar também que a velocidade com que o ácido penetra no interior do concreto é influenciada principalmente por essa “barreira de concreto deteriorado” que de acordo com Monteny *et al.* (2000) é composta em grande parte por gipsita.

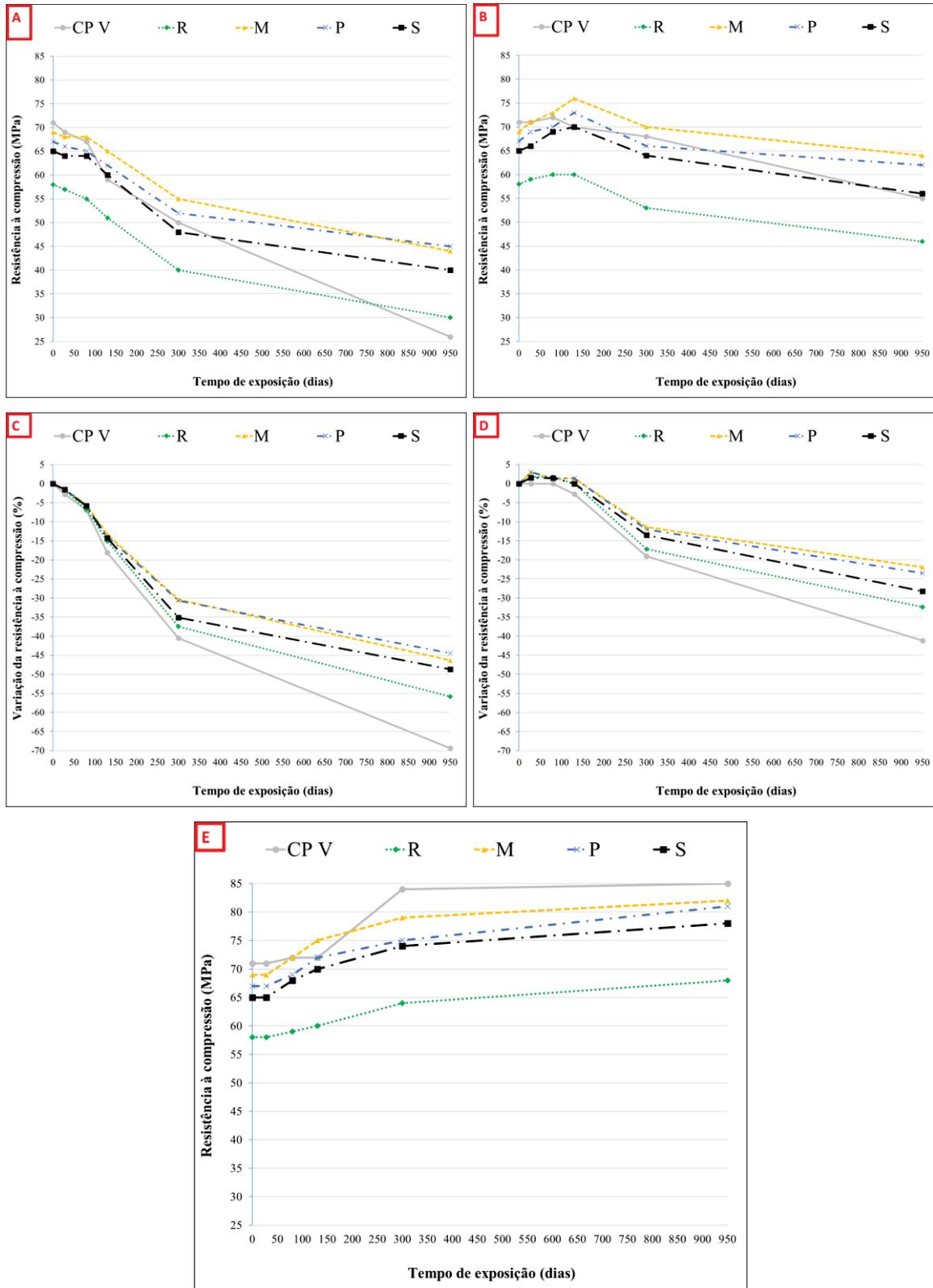
Deste modo, esse ensaio não pode ser utilizado de forma individual para a avaliação da deterioração do concreto submetido ao ataque por ácido sulfúrico por longos períodos, pois pode gerar interpretações equivocadas.

#### 6.3.5 Ensaio mecânicos

Como pode ser observado na Figura 88, as amostras expostas ao ambiente agressivo do tanque com solução de ácido sulfúrico tiveram uma redução percentual maior, em relação a resistência à compressão uniaxial, quando comparado com a exposição na canaleta da ETE. De acordo com Erbehtas *et al.* (2020), este comportamento pode ser explicado pelo fato da desestabilização e descalcificação das fases endurecidas das amostras serem mais prejudiciais do que a formação de gipsita na superfície do concreto. Isso decorre de complexas reações químicas, como evidenciado por ensaios microestruturais anteriores, resultado de uma concentração mais elevada do agente agressivo no tanque contendo solução de ácido sulfúrico.

Nesse contexto, mesmo com a escolha do percentual mais baixo para a concentração de ácido sulfúrico no tanque (0,5%), dentre os trabalhos apresentados na Tabela 2, a intensidade do ataque nas amostras presentes no tanque demonstrou-se consideravelmente mais pronunciada. Essa observação ressalta a relevância crítica da interação entre a composição química do meio agressivo e as características microestruturais do concreto, destacando a necessidade de uma compreensão mais aprofundada para otimizar a durabilidade e a resistência do material nesses ambientes agressivos.

Figura 88 - Resistência à compressão uniaxial: A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE; C - Variação em percentual comparando os concretos do Tanque com solução de ácido sulfúrico com o Tanque com água com cal; D - Variação em percentual comparando os concretos da Canaleta da ETE com o Tanque com água com cal; E - Resistência à compressão uniaxial em MPa dos concretos no Tanque com água com cal.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Assim como foi mostrado nos ensaios de velocidade de degradação e variação de massa, no ensaio mecânico de resistência à compressão uniaxial o concreto CP V foi o que mais sofreu com o ataque ácido nos dois ambientes agressivos e apresentou menor durabilidade frente a esses ensaios também.

No ambiente agressivo do tanque com solução de ácido sulfúrico (Figura 88C), todos os concretos mantiveram perdas percentuais de resistência à compressão muito próximas até os 130 dias, onde é possível perceber uma média de perda em torno de 15%. Somente após os 300 dias de exposição, que foi possível evidenciar o melhor desempenho dos concretos com adições de cinza volante e cristalizantes, com diferença do melhor para o pior em torno de 10%.

Ainda comparando as amostras no tanque com solução de ácido sulfúrico, o melhor desempenho, aos 950 dias, em sequência do melhor para o pior foi: P (- 44%), M (- 46%), S (- 49%), R (- 56%) e CP V (- 69%). Isso evidencia que a adição do cristalizante P e da cinza volante reduziu aproximadamente 25% das perdas percentuais de resistência à compressão nesse ambiente agressivo.

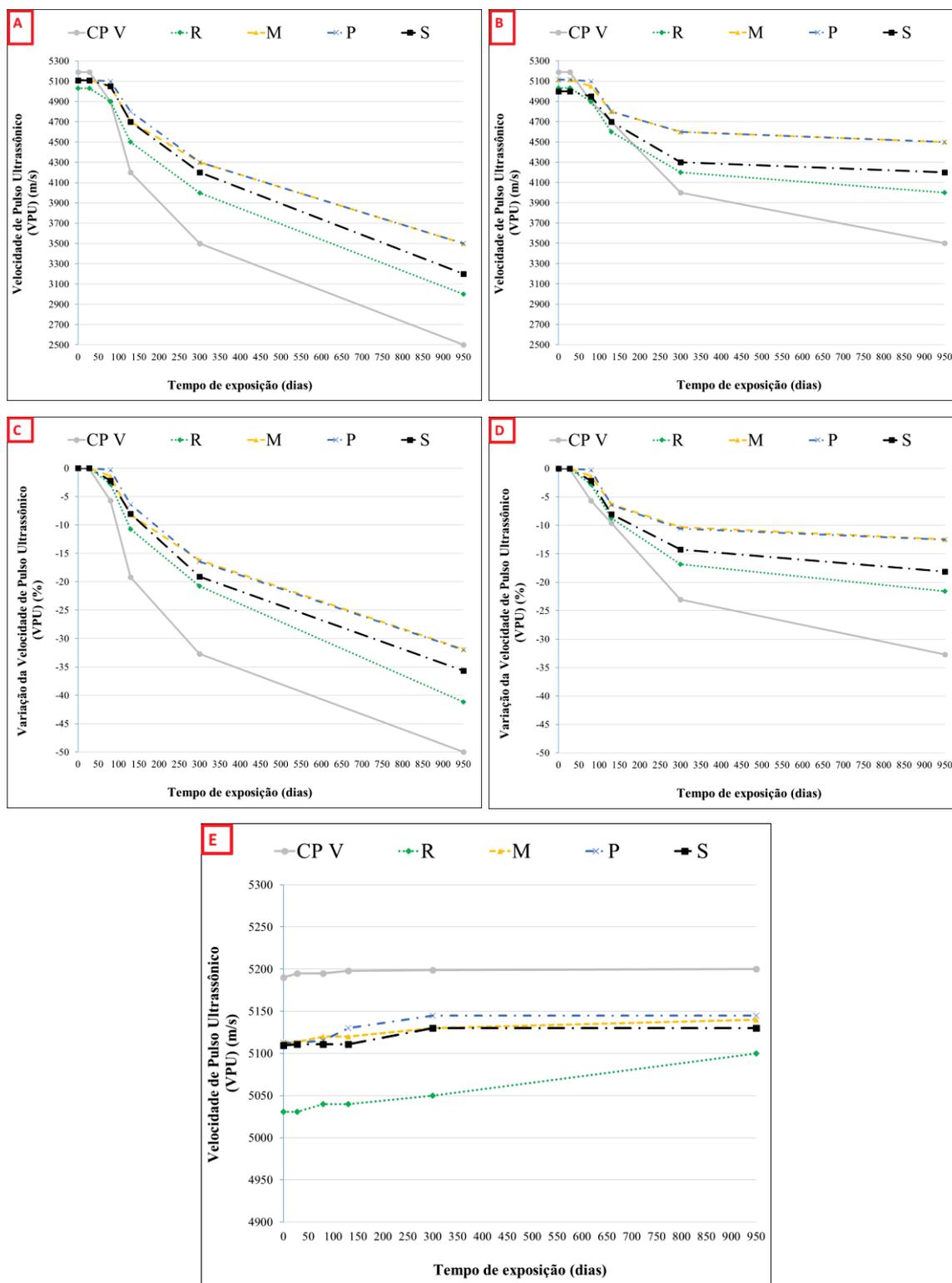
No ambiente agressivo da canaleta da ETE (Figura 88D), é possível observar que todos os concretos com adição do cristalizante e da cinza volante mantiveram ou aumentaram a sua resistência até os 130 dias exposição.

Ao contrário do que foi observado nos concretos do tanque com solução de ácido sulfúrico, os concretos com adições de cinza volante e cristalizantes, expostos ao ambiente agressivo da canaleta da ETE, demonstraram um desempenho superior já após 130 dias de exposição, com uma diferença de aproximadamente 2% entre o desempenho mais favorável e o menos favorável.

Comparando as amostras na canaleta da ETE, o melhor desempenho, aos 950 dias, em sequência do melhor para o pior foi: M (- 22%), P (- 23%), S (- 28%), R (- 32%) e CP V (- 41%). Para esse ambiente, a redução das perdas percentuais de resistência à compressão foi de aproximadamente 19%, quando comparado o melhor com o pior resultado, e isso se justifica pelo fato da região interna do concreto estar intacta e sofrer pouca influência do processo de deterioração, sendo que desta forma as reações pozolânicas se sobressaíram em relação as reações de desestabilização, descalcificação e formação de gipsita na superfície dos concretos nesse ambiente agressivo como comprovado nos ensaios microestruturais anteriores.

Na Figura 89 é apresentada a velocidade de pulso ultrassônico dos corpos de prova submetido aos três diferentes ambientes de exposição.

Figura 89 – Velocidade de pulso ultrassônico (VPU): A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE; C - Variação em percentual comparando os concretos do Tanque com solução de ácido sulfúrico com o Tanque com água com cal; D - Variação em percentual comparando os concretos da Canaleta da ETE com o Tanque com água com cal; E - Velocidade de Pulso Ultrassônico dos concretos no Tanque com água com cal.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

O ensaio de VPU foi eficaz para medir a deterioração dos concretos submetidos ao ataque ácido, por mais que esse ataque tenha ocorrido em uma espessa camada de no máximo 3,8 cm, como observado no ensaio de velocidade de deterioração, que mediu a diminuição das dimensões dos corpos de prova. Essa diminuição da VPU dos concretos expostos aos ambientes agressivos se deu principalmente pela perda do contato homogêneo e retilíneo entre a superfície dos eletrodos e a superfície do concreto deteriorado, o que acaba dificultando a passagem do pulso através do interior do concreto. Além disso, segundo Evangelista (2002) e Costa (2013), em termos de VPU, variações em torno de 200 m/s não são tão significativas, pois elas podem apontar erros de acoplamento da superfície do concreto com o transdutor ou ainda de manuseio.

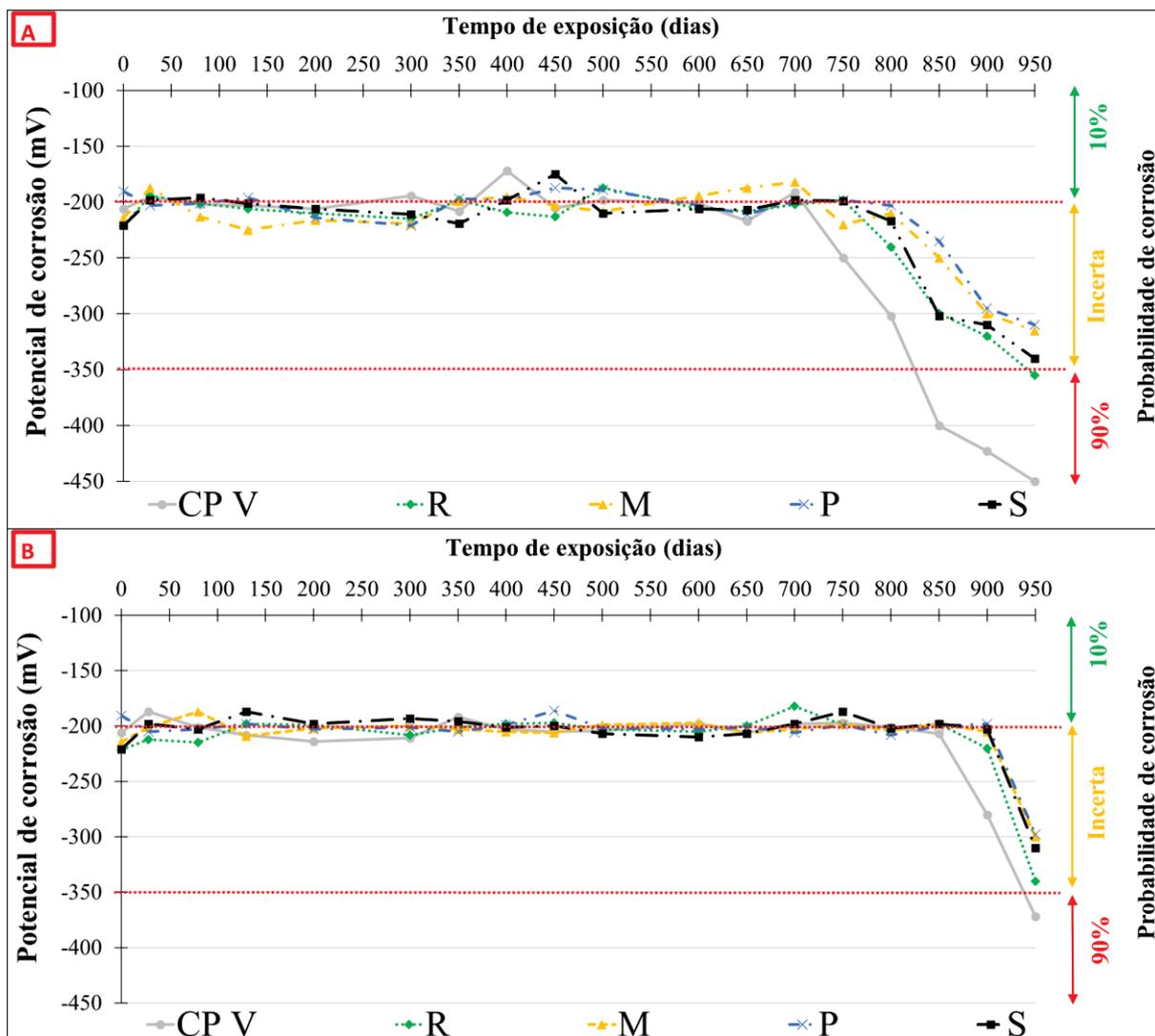
#### 6.3.6 Corrosão do aço carbono do concreto armado após a exposição aos ambientes agressivos

Observando a Figura 90, é possível notar que o indicativo do início do processo corrosivo ocorreu após 750 dias de exposição da amostra CP V, apresentando valor de - 250 mV no tanque com solução de ácido sulfúrico, mas esse início do processo corrosivo na canaleta da ETE somente se deu após 900 dias de exposição da amostra CP V, apresentando valor de - 280 mV. Para ambos os ambientes, as amostras ainda se encontravam na região de incerteza de corrosão, mas com tendência a diminuição dos valores, o que se comprovou com as leituras posteriores.

Verifica-se ao analisar a Figura 90, que de modo geral, o ambiente do tanque com solução de ácido sulfúrico foi mais agressivo que a canaleta da ETE, e que após 950 dias de exposição a amostra CP V apresentou valor de - 450 mV no tanque, enquanto que a amostra CP V na canaleta apresentou apenas - 372 mV. Além da amostra CP V, a amostra R foi a única a ultrapassar o limite de - 350 mV, definido como 90% de probabilidade de corrosão.

Meira e Ferreira (2019) sugerem que a avaliação da corrosão da armadura deve ser realizada com o ensaio de potencial de corrosão em conjunto com o ensaio de densidade de corrente de corrosão para se evitar imprecisões e erros na interpretação dos resultados. Réus (2022) ressalta que o potencial de corrosão é um ensaio utilizado muito mais de maneira qualitativa, enquanto a densidade de corrente de corrosão é um ensaio que apresenta resultados quantitativos e representativos da cinética do processo de corrosão. A autora destacou também que os valores limites de - 200 mV e - 350 mV são usados, como valores orientativos da probabilidade de corrosão.

Figura 90 – Potencial de corrosão. A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE.



Fonte: O autor (2023).

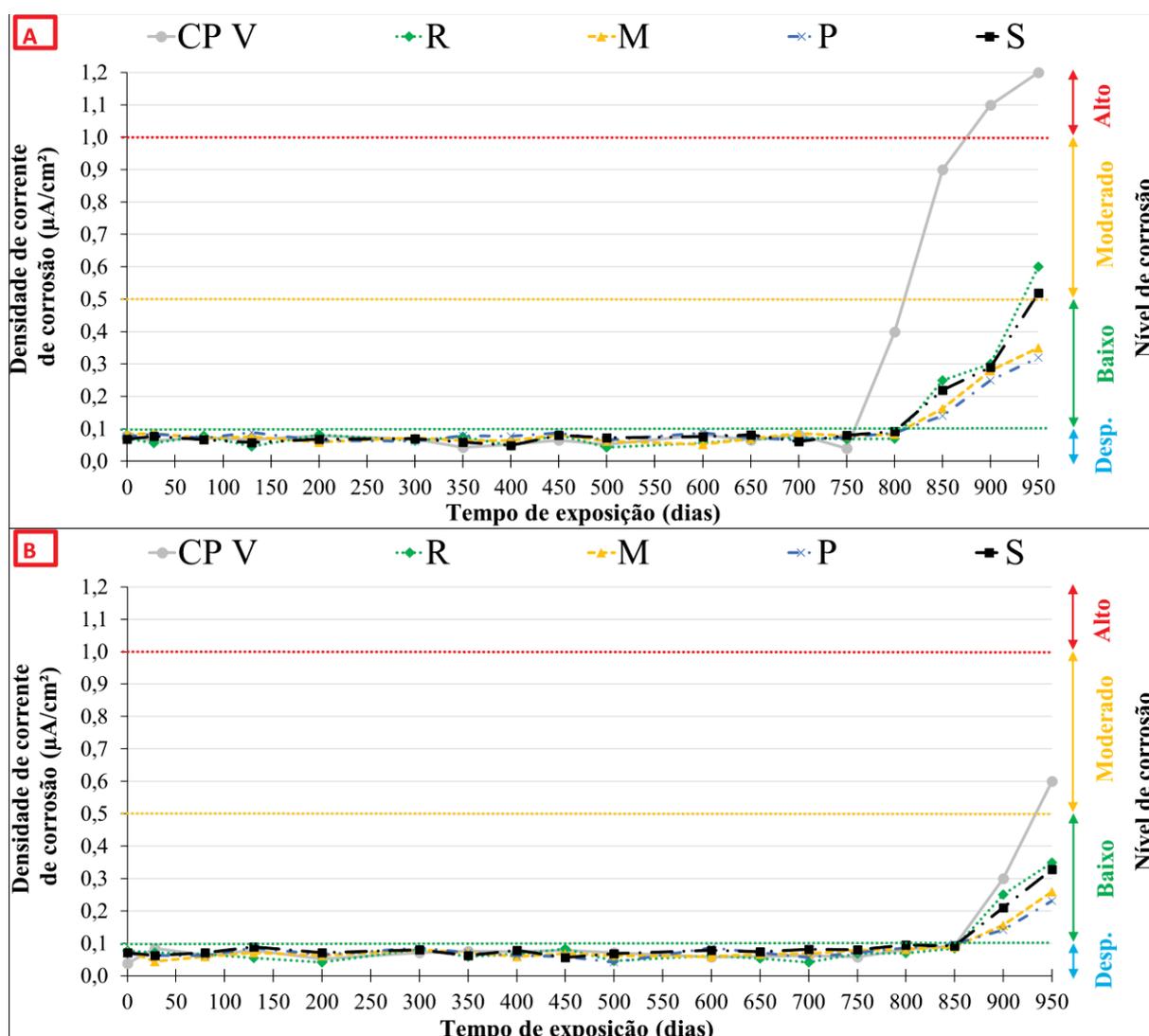
Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Outro ponto a se observar, é a possibilidade que os critérios do ensaio de potencial de corrosão, preconizado na ASTM C876 (2015) e apresentado na Tabela 26, não se apliquem para o presente estudo, pois os mesmos foram desenvolvidos para ensaios com soluções de cloretos atacando o concreto armado.

Na avaliação dos resultados do ensaio de densidade de corrente de corrosão da Figura 91, é necessário entender que existe uma zona de incerteza entre  $I_{\text{corr}}$  de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , corrosão desprezível, e  $I_{\text{corr}}$  de  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , corrosão ativa (GOÑI e ANDRADE *et al.*, 1990). Desse modo, González *et al.* (1996) afirmam que apenas  $I_{\text{corr}}$  maior do que a faixa de  $0,1 - 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  deve ser considerado como risco para a durabilidade do concreto armado. Sobre este tema, o trabalho de Andrade e Alonso (2004) reafirma que valores de  $I_{\text{corr}}$  abaixo de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  indica

corrosão desprezível, de modo que a barra de reforço pode ser considerada como passiva. Porém, a faixa de valores entre 0,1 e 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pode ser considerada como uma zona de transição entre o estado passivo e o ativo de corrosão. Desse modo, é comum outros autores considerarem que valores que atingem esta faixa de variação de 0,1 – 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  entrem em estado passivo, como os trabalhos de Poursae e Hansson (2007), Ortolan, Mancio e Tutikian (2016), Capraro, Macioski e Medeiros (2021), Réus (2022) e Martins e Medeiros (2023).

Figura 91 – Densidade de corrente de corrosão das barras de aço carbono do concreto armado para os dois ambientes agressivos. A - Tanque com solução de ácido sulfúrico; B - Canaleta da ETE.



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

É possível observar na Figura 91, que todas as amostras se mantiveram passivadas até os 750 dias de exposição no tanque com solução de ácido sulfúrico e até os 850 dias na canaleta da ETE. A cinética do processo corrosivo se iniciou após 800 dias de exposição apenas da amostra CP V, apresentando valor de  $I_{corr}$  de  $0,4 \mu A/cm^2$  no tanque com solução de ácido sulfúrico, mas esse início do processo corrosivo na canaleta da ETE somente se deu após 900 dias de exposição das amostras CP V, R e S, apresentando valores de  $I_{corr}$  de  $0,3 \mu A/cm^2$ ,  $0,25 \mu A/cm^2$  e  $0,21 \mu A/cm^2$ , respectivamente.

Comparando as amostras no tanque com solução de ácido sulfúrico, o melhor desempenho, aos 950 dias, em sequência do melhor para o pior foi: P ( $0,32 \mu A/cm^2$ ), M ( $0,35 \mu A/cm^2$ ), S ( $0,52 \mu A/cm^2$ ), R ( $0,60 \mu A/cm^2$ ) e CP V ( $1,2 \mu A/cm^2$ ). Isso evidencia que a adição dos cristalizantes e da cinza volante reduziram aproximadamente 73% a corrente de corrosão e, conseqüentemente, a cinética do processo de corrosão de armaduras, quando comparada as amostras P e CP V.

Comparando as amostras na canaleta da ETE, o melhor desempenho, aos 950 dias, em sequência do melhor para o pior foi: P ( $0,23 \mu A/cm^2$ ), M ( $0,26 \mu A/cm^2$ ), S ( $0,33 \mu A/cm^2$ ), R ( $0,35 \mu A/cm^2$ ) e CP V ( $0,60 \mu A/cm^2$ ). Para esse ambiente, a redução da corrente de corrosão foi de aproximadamente 62%, quando comparado o melhor com o pior resultado.

### 6.3.7 Análise de vida útil do concreto armado após a exposição aos ambientes agressivos

Com o decorrer do tempo, o processo corrosivo sofrido pelas armaduras pode ocasionar a diminuição da seção do aço e, como consequência, desencadear a formação de fissuras no concreto. Tal situação pode conduzir à diminuição da vida útil do concreto armado, o que demanda medidas de intervenção na estrutura para garantir a sua segurança e a durabilidade. Dentre as intervenções possíveis, o reforço das armaduras pode ser considerado como uma solução adequada a ser adotada, dependendo do grau de perda seccional e fissuração que a estrutura apresentar (RIBEIRO *et al.*, 2018).

Os modelos matemáticos têm sido utilizados com êxito nas investigações acerca da perda de seção das armaduras e da abertura de fissuras no concreto decorrentes da corrosão. Esses modelos se baseiam na densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) para estimar o referido fenômeno (ANDRADE; ALONSO; MOLINA, 1993; STEWART; ROSOWSKY, 1998; FELIX, *et al.*, 2018).

Semelhante ao que foi apresentado em pesquisas anteriores do Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções, como Réus (2022) e Martins (2023), foi utilizado no

presente estudo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990), apresentado no trabalho de Andrade, Alonso e Molina (1993), que calcula a previsão de perda de seção das armaduras. Para o cálculo referente à abertura de fissuras foi usado o modelo descrito na Norma Europeia EN 1992-1-1 (CEN, 2004).

Mediante a utilização desse modelo, tornou-se viável estimar a contribuição que as adições cristalizantes podem exercer no sentido de reduzir a taxa de perda de seção das armaduras e a abertura de fissuras no concreto em virtude do ataque por ácido sulfúrico biogênico, constituindo, portanto, um forte indicativo dos benefícios que podem ser conseguidos por meio da utilização desses cristalizantes em uma estrutura de concreto armado de uma estação de tratamento de esgotos sanitários.

O modelo de Rodríguez e Andrade (1990) é apresentado na Equação (10), onde  $\phi_t$  é o diâmetro residual da armadura (em mm),  $\phi_i$  é o diâmetro inicial da armadura (em mm),  $I_{corr}$  é a corrente de corrosão (em  $\mu A/cm^2$ ) e “t” é o tempo (em anos).

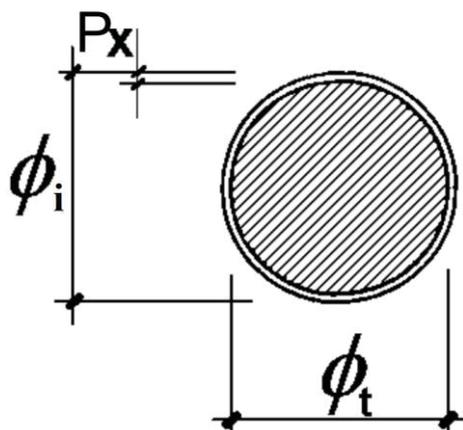
$$\phi_t = \phi_i - 0,023 \cdot I_{corr} \cdot t \quad (10)$$

Com o objetivo de avaliar a previsão de abertura de fissuras no concreto, utilizou-se o modelo descrito na Norma Europeia EN 1992-1-1 (CEN, 2004). Na Equação (11), apresentada a seguir, pode-se verificar as variáveis consideradas no modelo, tais como w que corresponde à abertura de fissuras do concreto em milímetros,  $\beta$  que é o coeficiente que varia conforme a posição da barra, sendo 10 para barra superior e 12,5 para barra inferior,  $P_x$  que representa a penetração do ataque em milímetros e  $P_{x0}$  que corresponde à penetração do ataque necessária para a iniciação da fissura em milímetros.

$$w = 0,05 + \beta \cdot [P_x - P_{x0}] \text{ para } w \leq 1,0 \text{ mm} \quad (11)$$

Na Figura 92 é possível observar o esquema de uma barra de aço que sofreu corrosão homogênea antes da remoção da ferrugem. A penetração de ataque  $P_x$  é também pode definida como a perda no raio transversal.

Figura 92 - Barra de aço que sofreu corrosão homogênea antes da remoção da ferrugem.



Fonte: Adaptado de Rodríguez; Andrade e Somerville (2001).

A determinação do valor de  $P_x$  requer a aplicação da Equação (12) de acordo com Rodríguez; Andrade e Somerville (2001), onde  $\phi_i$  é o diâmetro original da barra (em mm) e  $\phi_t$  é o diâmetro da barra no tempo  $t$  (em mm).

$$P_x = (\phi_i - \phi_t) / 2 \quad (12)$$

O cálculo do valor de  $P_{x0}$  é realizado mediante a aplicação da Equação (13), a qual foi proposta por Uomoto e Misra (1987) e citada por Rodríguez; Andrade e Somerville (2001). Essa fórmula é composta pelos seguintes parâmetros: o cobrimento da barra de aço ( $c$ ) em milímetros, o diâmetro inicial da barra de aço ( $\phi_i$ ) também em milímetros e a resistência à tração do concreto ( $f_{c,sp}$ ) em MPa.

$$P_{x0} = (83,8 + 7,4 \cdot c/\phi_i - 22,6 \cdot f_{c,sp}) \cdot 10^{-3} \text{ para } P_{x0} \geq 0 \quad (13)$$

Conforme Réus (2022), a Equação (14) é empregada para determinar a resistência do concreto à tração indireta ( $f_{ct,sp}$ ), onde,  $f_{ck}$  é a resistência característica à compressão do concreto (em MPa).

$$f_{c,sp} = 0,333 f_{ck}^{2/3} \quad (14)$$

Os cálculos efetuados para determinar a perda de seção e o tempo de abertura de fissura nos modelos apresentados anteriormente utilizaram os valores de entrada apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Valores utilizados para os cálculos de perda de seção da armadura e tempo de abertura de fissuras para os corpos de prova de concreto expostos na canaleta da ETE.

Tipos de concretos	Diâmetro inicial da barra (mm)	Cobrimento mínimo (mm)	$\beta$ Considerando a posição inferior da barra	fck aos 28 dias (MPa)	I <sub>corr</sub> aos 950 dias ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
CP V	6,3	51,85	12,5	40	0,600
R	6,3	51,85	12,5	29	0,350
M	6,3	51,85	12,5	37	0,259
P	6,3	51,85	12,5	31	0,232
S	6,3	51,85	12,5	29	0,329

Fonte: O autor (2023).

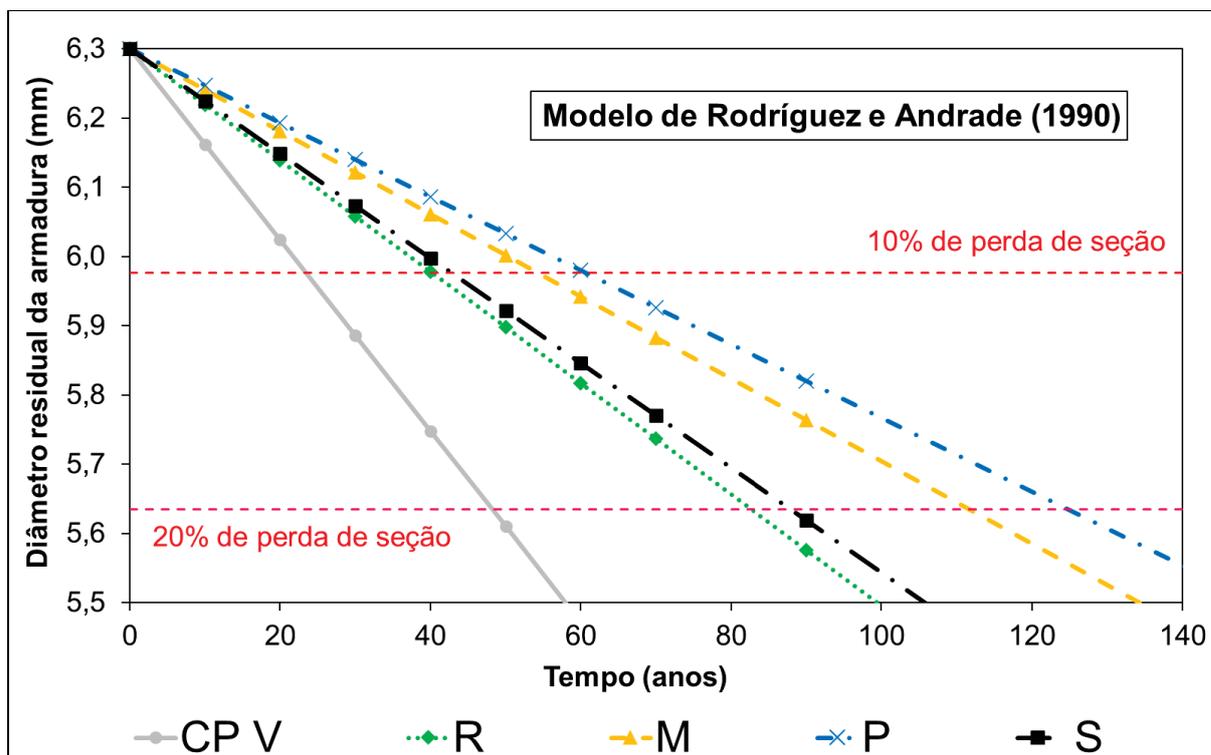
Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Os valores de resistência à compressão axial (fck), apresentados na Tabela 32, foram obtidos após a correção dos resultados dos ensaios mecânicos realizados em amostras de concreto cúbicas de lado 4 cm, para que pudessem ser comparados ao modelo matemático utilizado neste estudo. O modelo requer que a resistência seja determinada em amostras cilíndricas de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura.

De acordo com Lima e Barbosa (2002), Godinho *et al.* (2018) e Capraro *et al.* (2019a), os valores de resistência à compressão axial das configurações cilíndricas são sempre menores quando comparados aos corpos de prova prismáticos (quando ambas configurações possuem volumes similares), sendo que a redução da resistência à compressão dos corpos prova cilíndricos para os prismáticos fica aproximadamente entre 29% a 42%. Deste modo, para o presente estudo foi utilizado um fator de redução intermediário de 36%, ou seja, o valor da ruptura no corpo de prova cúbico de aresta igual a 4 cm foi multiplicado por 0,64 para converter para a resposta da resistência à compressão que equivale a uma ruptura em um corpo de prova cilíndrico de 10 x 20 cm.

A Figura 93 contém os resultados obtidos pelo modelo de Rodríguez e Andrade (1990) dos cálculos de perda de seção do aço da armadura em função do tempo.

Figura 93 - Perda de seção do aço da armadura ao longo do tempo para os corpos de prova de concreto expostos na canaleta da ETE, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990).



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Conforme Martins (2023), é essencial obter informações sobre o tempo necessário para que ocorra a perda de 10% e 20% da seção das armaduras, já que esses dados são fundamentais para a tomada de decisões quanto às intervenções necessárias na estrutura de concreto armado. Tais informações são valiosas para garantir a segurança e durabilidade da estrutura, evitando riscos e prejuízos futuros.

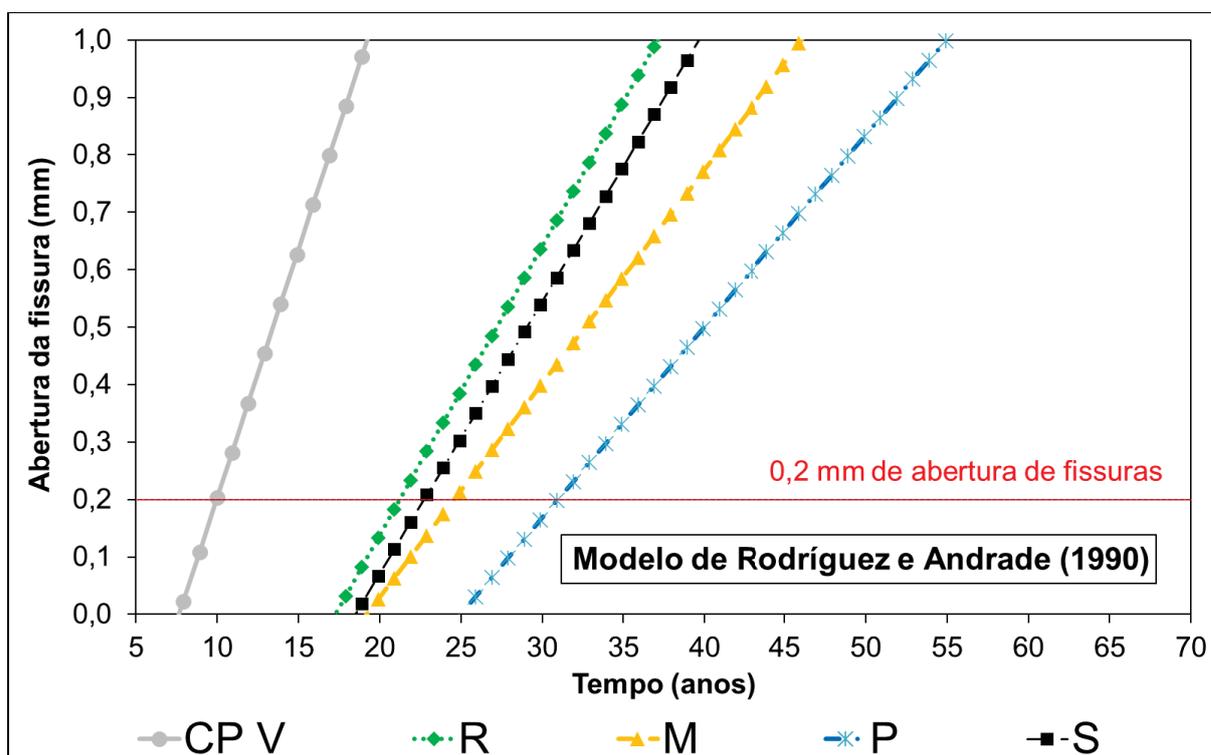
Ao comparar as amostras da canaleta da Estação de Tratamento de Esgoto em relação ao tempo necessário para que ocorra uma perda de 10% da seção das armaduras, verificou-se que o desempenho dos concretos seguiu a seguinte sequência, do melhor para o pior: P (61 anos), M (55 anos), S (43 anos), R (40 anos) e CP V (24 anos). O tempo necessário para que ocorra uma perda de 10% da seção das armaduras foi aproximadamente 37 anos maior no concreto mais durável em comparação ao concreto menos durável, levando em consideração o ambiente avaliado.

Os resultados dos cálculos da abertura de fissuras das amostras, ao longo do tempo, estão expostos na Figura 94 para o modelo de Rodríguez e Andrade (1990).

De acordo com a norma NBR 6118 (ABNT, 2014), as fissuras que surgem em uma estrutura apresentam diferentes critérios de tolerância, dependendo das solicitações da armadura utilizado. Para armaduras passivas, a abertura máxima permitida é relativamente ampla, variando entre 0,2 mm e 0,4 mm, e não possui um impacto significativo na ocorrência de corrosão. Já para armaduras ativas, é preciso ter uma atenção maior, uma vez que a corrosão sob tensão é uma possibilidade. Nesse caso, a tolerância às fissuras é mais restrita e varia diretamente de acordo com a agressividade do ambiente, que é determinada pela classe de agressividade.

No estudo em questão, as estações de tratamento de esgotos sanitários estão enquadradas na classe de agressividade ambiental IV, que apresenta uma agressividade muito forte e com elevado risco de deterioração da estrutura, o que estabelece um limite de fissura de 0,2 mm. Desta forma foi estabelecido esse valor como limite para a Figura 94.

Figura 94 - Tempo para abertura de fissura no concreto armado para os corpos de prova expostos na canaleta da ETE, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990).



Fonte: O autor (2023).

Legenda: CP V – somente cimento CP V sem adição; R – Referência; M e P – produtos comerciais; S – Solução de silicato de sódio neutro.

Após a análise das amostras da canaleta da Estação de Tratamento de Esgoto, em relação ao limite de 0,2 mm de abertura de fissura no concreto armado, constatou-se que o

desempenho dos diferentes tipos de concreto apresentou a seguinte sequência, do melhor ao pior: P (31 anos), M (25 anos), S (23 anos), R (22 anos) e CP V (10 anos). Em relação a esse ambiente, o concreto mais durável apresentou fissuras de tamanho igual ou superior a 0,2 mm após 21 anos da ocorrência de fissuras de igual dimensão no concreto menos durável. Apesar de as estimativas de abertura de fissuras estarem sujeitas a limites, é importante destacar que as fissuras reais podem eventualmente ultrapassar esses valores, como estabelecido pela NBR 6118 (ABNT, 2014).

#### 6.4 CONCLUSÕES

Nesta parte do trabalho que teve por objetivo a avaliação da influência do tipo de cristalizante para a mitigação da degradação do concreto exposto ao ácido sulfúrico, pode-se concluir que:

- Até os 350 dias de cura em água com cal, os concretos armados das cinco formulações diferentes tiveram valores de densidade de corrente de corrosão do aço carbono dentro da zona de passivação com valores menores que  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . O potencial de corrosão também indicou a passivação e estabilidade eletroquímica do aço carbono com valores acima de -200 mV, mesmo com o consumo de portlandita indicado pelos ensaios de DRX;
- A imersão das barras de aço em solução de hidróxido de cálcio com água destilada foi essencial para que o processo de passivação das armaduras já fosse iniciado antes da moldagem dos corpos de prova;
- De modo geral, a degradação dos concretos no tanque com ácido foi maior que na canaleta da ETE, pois no ambiente de laboratório, a maioria das condições que tiveram grande influência na degradação, eram controladas e mantidas constantes, como a concentração do agente agressivo e o nível do líquido dentro do tanque;
- Para os concretos em ambiente de laboratório, dentro do tanque com solução de ácido sulfúrico, a velocidade de deterioração é maior na base do que no topo;
- Em relação aos concretos expostos na ETE, a zona de molhagem e secagem possui uma maior degradação, pelo fato da influência significativa da concentração de oxigênio nesse processo de deterioração biológica;
- A velocidade de deterioração e a perda de massa são os meios de avaliação mais confiáveis para se avaliar a durabilidade a longo prazo de estruturas de concreto exposto ao ácido sulfúrico;

- A velocidade de deterioração e a perda de massa são menores nos concretos com adições de cinza volante e cristalizantes comerciais;
- O ensaio de profundidade de neutralização quando realizado em concretos submetidos a longo prazo de exposição a ambientes agressivos pode gerar falsos positivos e/ou negativos, que em consequência ocasiona interpretações equivocadas quanto a durabilidade dos concretos;
- Assim como foi mostrado nos ensaios de velocidade de degradação e variação de massa, no ensaio mecânico de resistência à compressão uniaxial o concreto CP V foi o que mais sofreu com o ataque ácido nos dois ambientes agressivos e apresentou menor durabilidade frente a esses ensaios também;
- O ensaio de velocidade de pulso ultrassônico (VPU) foi eficaz para medir a deterioração dos concretos submetidos ao ataque ácido, por mais que alguns autores citem que variações de até 200 m/s não são tão significativas.
- A avaliação da durabilidade dos corpos de prova armados foi realizada de maneira eficaz por meio dos ensaios eletroquímicos de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão, indicando também que os concretos com adições de cinza volante e cristalizantes comerciais são mais duráveis.
- A partir da utilização do modelo de Rodríguez e Andrade (1990), para o cálculo da previsão de perda de seção da armadura, foi constatado que a utilização de adições de cinza volante e cristalizantes comerciais fizeram com que o tempo necessário para que ocorra uma perda de 10% da seção das armaduras fosse aproximadamente 37 anos maior no concreto mais durável em comparação com ao concreto menos durável (sem adições de cinza volante e sem cristalizantes), levando em consideração o ambiente da canaleta da ETE.
- No contexto do ambiente da canaleta da ETE, foi observado que o concreto mais durável apresentou fissuras com tamanho igual ou superior a 0,2 mm somente 21 anos depois da mesma dimensão de fissuras terem sido observadas no concreto menos durável.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 7.1 CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com os principais resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Foi essencial a inspeção do local de exposição natural da presente pesquisa, pois permitiu entender melhor o processo de degradação e identificar regiões de mais intensa degradação para inserção das amostras de concreto.
- A etringita é um produto intermediário da degradação do concreto por ácido sulfúrico de origem biogênica, uma vez que a gipsita é o produto final dessa degradação;
- Foi de grande importância os ensaios preliminares para definir o melhor teor da solução de silicato de sódio neutro para melhorar a durabilidade do concreto submetido ao ataque por ácido sulfúrico de origem química em laboratório.
- A imersão das barras de aço em solução de hidróxido de cálcio com água destilada foi essencial para que o processo de passivação das armaduras já fosse iniciado antes da moldagem dos corpos de prova;
- Para os concretos em ambiente de laboratório, dentro do tanque com solução de ácido sulfúrico, a velocidade de deterioração é maior na base do que no topo;
- A velocidade de deterioração e a perda de massa são os meios de avaliação mais confiáveis para se avaliar a durabilidade a longo prazo de estruturas de concreto exposto ao ácido sulfúrico;
- A velocidade de deterioração e a perda de massa são menores nos concretos com adições de cinza volante e cristalizantes comerciais;
- Os corpos de prova armados foram avaliados quanto à durabilidade de maneira eficaz, utilizando ensaios eletroquímicos (densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão), bem como modelos matemáticos que levaram em consideração a perda de seção das armaduras e a abertura de fissuras no concreto decorrentes da corrosão. Os resultados indicam que o uso de concreto com cinza volante e cristalizantes comerciais proporcionam maior durabilidade.

## 7.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de avançar na fronteira do conhecimento sobre os estudos no que se refere à durabilidade do concreto armado sob ataque por ácido sulfúrico biogênico, são indicados alguns temas que não foram abordados no escopo deste trabalho, como:

- Desenvolver ensaios naturais de longa duração (maiores que 5 anos), também em outras partes da ETE, de modo a validar resultados da presente pesquisa.
- Desenvolver método de ensaio acelerado específico para avaliação do ataque externo por sulfatos;
- Caracterizar os compostos químicos dos gases e do esgoto do ambiente de exposição para identificar outros possíveis agentes agressivos ao concreto armado.
- Testar diferentes tratamentos de superfície do concreto armado;
- Testar diferentes adições minerais do concreto armado.

## 7.3 ATUAÇÃO EM PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS

Nessa seção são apresentados alguns trabalhos acadêmicos publicados durante o tempo de desenvolvimento do presente estudo. Sendo que alguns deles foram relativos à degradação de concreto armado por ácido sulfúrico biogênico (subseção 7.3.1) e outros trabalhos foram desenvolvidos dentro do Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções em conjunto com outros membros do grupo (subseção 7.3.2).

### 7.3.1 Artigos relacionados a degradação de concreto armado por ácido sulfúrico biogênico

GODINHO, J. P.; MEDEIROS, M. H. F. Influência de cristalizantes e cinza volante na durabilidade de concreto exposto ao ataque externo por ácido sulfúrico biogênico em um reator UASB de uma ETE. **REVISTA DAE**, v. 70, p. 1-15, 2022.

GODINHO, J. P.; MEDEIROS, M. H. F. Biogenic sulfur attack in a reinforced concrete sewage treatment plant. re-visited mechanism and rehabilitation proposal. **ENGINEERING FAILURE ANALYSIS**, v. 124, p. 105354, junho, 2021.

GODINHO, J. P.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Biodeterioração do concreto armado exposto à agressividade ambiental do Reator UASB de uma Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-15, 2019.

MUNHOZ, G. S.; DOBROVOLSKI, M. E. G.; NENEVÊ, B. L.; DIAS, R. L.; GODINHO, J. P.; MEDEIROS, MARCELO H. F. The influence of fly ash and neutral sodium silicate on concretes submitted to sulfuric acid attack. **ENGINEERING FAILURE ANALYSIS**, v. 141, p. 106673, agosto, 2022.

NENEVÊ, B. L.; DIAS, R. L.; DOBROVOLSKI, M. E. G.; MUNHOZ, G. S.; GODINHO, J. P.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Ataque externo por ácido sulfúrico em pastas de cimento dosadas com silicato de sódio alcalino. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-13, 2019.

DOBROVOLSKI, M. E. G.; MUNHOZ, G. S.; NENEVÊ, B. L.; DIAS, R. L.; GODINHO, J. P.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Influência do Silicato de Sódio Neutro na degradação de pastas de cimento Portland submetidas ao ataque por ácido sulfúrico. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-13, 2019.

GODINHO, J. P.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Degradação do concreto armado por ácido sulfúrico biogênico do reator RALF de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). In: **4º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**, 2019, Curitiba/PR. São Carlos - SP: Editora Cubo, 2019. p. 261-270.

GODINHO, J. P.; PRIMO, M. F.; MEDEIROS, M. H. F.. Degradação de concreto por ácido sulfúrico biogênico após 20 anos de operação em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE): Estudo de Caso em Curitiba/PR. In: **I SPMEM - I SIMPÓSIO PARANAENSE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E MICROANÁLISE**, 2018, Curitiba. **Anais do I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise**, 2018.

PRIMO, M. F.; GODINHO, J. P.; MEDEIROS, M. H. F. Degradação de concreto armado após 20 anos de operação em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE): um estudo de caso. In: **10ª SIEPE - SEMANA INTEGRADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO** da Universidade

Federal do Paraná - UFPR, 2018, Curitiba. **Anais do 11º EINTI - Evento de Iniciação Tecnológica e Inovação da UFPR**, 2018.

SILVA, M. S. A.; GODINHO, J. P.; BONATTO, A. M.; ZANDONA, J. J.; LUCA, L. C. S.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do ataque por ácido sulfúrico na variação dimensional de corpos de prova de argamassa de diferentes tipos de cimentos. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 14, p. 216-228, 2018.

SILVA, M. S. A.; GODINHO, J. P.; BONATTO, A. M.; ZANDONA, J. J.; LUCA, L. C. S.; MEDEIROS, M. H. F. Avaliação da variação dimensional de corpos de prova de argamassa de diferentes tipos de cimentos submetidos ao ataque por ácido sulfúrico e sulfato de sódio. **In: 2º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**, 2017. São Carlos - SP: Editora cubo. p. 406-420.

SILVA, M. S. A.; GODINHO, J. P.; BONATTO, A. M.; ZANDONA, J. J.; LUCA, L. C. S.; MEDEIROS, M. H. F. Avaliação do ataque por ácido sulfúrico e sulfato de sódio na variação dimensional de barras de argamassa. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-21, 2017.

### 7.3.2 Outros artigos dentro do Grupo de Pesquisa em Patologia e Reabilitação das Construções

GODINHO, J. P.; SOUZA JUNIOR, T. F.; MEDEIROS, M. H. F.; SILVA, M. S. A. Factors influencing ultrasonic pulse velocity in concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais (RIEM)**, v. 13, p. 222-247, 2020.

GODINHO, J. P.; ZERMIANI, N. B.; OLIVEIRA, R. L. N.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Comportamento eletroquímico do aço carbono inserido no concreto durante a passivação. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-16, 2019.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; REUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência da idade de cura do concreto e das dimensões dos corpos de prova na velocidade de pulso ultrassônico, resistividade elétrica e resistência à compressão axial. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-20, 2018.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; REUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência das condições de limpeza de barras de aço carbono do concreto armado nas leituras eletroquímicas de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão. In: **Anais do 3º Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto (3º DEGRADA)**, 2018.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; REUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do formato dos corpos de prova e da idade de cura nas leituras de velocidade de ultrassom, resistividade elétrica e resistência à compressão axial. In: **Anais do 3º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**, 2018, Curitiba. São Carlos - SP: Editora Cubo, 2018. p. 116-129.

GODINHO, J. P.; SOUZA JUNIOR, T. F.; SILVA, M. S. A.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do tipo de cimento, da idade de cura e da umidade dos corpos de prova de concreto nas leituras de velocidade de propagação de onda ultrassônica. In: **Anais do 3º Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto (3º DEGRADA)**. São Carlos - SP. 2018.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do tempo de hidratação do cimento na passivação do aço carbono: abordagem sobre armaduras corroídas na produção de concreto armado. In: **Anais do I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise**. Curitiba/Paraná, 2018.

## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7809**: Agregado Graúdo - Determinação do Índice de Forma Pelo Método do Paquímetro - Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 2008.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassas e Concretos Endurecidos - Determinação da Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779**: Argamassa e Concreto Endurecidos - Determinação da Absorção de Água Por Capilaridade. Rio de Janeiro, 1995.

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

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 43**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, Brasil. 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 45**: Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 46**: Agregados - Determinação do Material Fino que passa Através da Peneira 75 um, Por Lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 53**: Agregados Graúdo - Determinação da Massa Específica Aparente e Absorção de Água. Rio de Janeiro, 2009.

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

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - 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.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583**: Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à soluções de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-6**: Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto. Rio de Janeiro/RJ, 2018b.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro/RJ, 2018.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro/RJ, 1992.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro/RJ, 2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Ensaio de compressão em corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018a.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Rio de Janeiro/RJ, 1980.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7680-1**: Concreto — Extração, preparo, ensaio e análise de testemunhos de estruturas de concreto Parte 1: Resistência à compressão axial, 2015. Rio de Janeiro/RJ.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8802**: Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro/RJ, 2019.

ALANI, A. M.; FARAMARZI, A. An evolutionary approach to modelling concrete degradation due to sulphuric acid attack. **Applied Soft Computing**. 24:985-993, 2014.

ALGHAMRI, R.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Impregnation and encapsulation of lightweight aggregates for self-healing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 910–921, 2016.

ALMUSALLAM, A. A.; KHAN, F. M.; DULAIJAN, S. U.; AL-AMOUDI, O. S. B. Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4-5 SPEC, p. 473–481, 2003. Elsevier, 2003.

AHRING, B. K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. **Applied Microbiology and Biotechnology**. vol. 43, p. 559 – 565, 1995.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. Effect of Nitrite as a Corrosion Inhibitor in Contaminated and Chloride-Free Carbonated Mortar. **Materials Journal**, v. 87, n. 2, 1990.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. **Construction and Building Materials**, v. 15, n. 2–3, p. 141–145, 2001. Elsevier.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. 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, n. 9, p. 623–643, 2004.

ANDRADE, C.; ALONSO, C.; MOLINA, F. J. Cover cracking as a function of bar corrosion: Part i-experimental test. **Materials and Structures**, v. 26, p. 453–464, 1993.

ARIFFIN, M. A. M.; BHUTTA, M. A. R.; HUSSIN, M. W.; MOHD TAHIR, M.; AZIAH, N. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 80–86, 2013.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C31/C31M**: Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2003.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150/C150M**: Standard Specification for Portland Cement. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2018.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C192/C192M**: Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2016a.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C293/C293M**: Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Third-Point Loading). West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2016b.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C349-14**: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure). West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2014.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C642**: Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2013.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C490/C490M-17**: Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2017.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C597**: Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2016a.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618**: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2022.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C876**: Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2015.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1012/C1012M**: Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2018.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 2011.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G59**: Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. West Conshohocken, Philadelphia, USA, 1997.

ATTAL, A.; BRIGODIOT, M.; CAMACHO, P.; MANEM, J. Biological mechanisms of H<sub>2</sub>S formation in sewer pipes, **Water Sci Technol**, volume 2, 1992.

ATTIOGBE, E. K.; RIZKALLA, S.H. Response of concrete to sulfuric acid attack. **ACI Materials Journal**, v. 84, n. 6, p. 481-488, 1988.

AZARSA, P.; GUPTA, R.; BIPARVA, A. Assessment of self-healing and durability parameters of concretes incorporating crystalline admixtures and Portland Limestone Cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 99, p. 17-31, 2019.

AZEVEDO NETTO, J. M. Aproveitamento do Gás de Esgotos, **Revista DAE**, ano XXII, n. 41, p. 15 - 44, 1961.

AZEVEDO, M. H. **Características, Produção e Utilização do Biogás Produzido a partir de Resíduos Orgânicos**. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PROMEC), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (), Porto Alegre 2000.

BAKHAREV, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 658–670, 2005.

BALACHANDRAN, C.; MUÑOZ, J. F.; ARNOLD, T. Characterization of alkali silica reaction gels using Raman spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 66–74, 2017.

BALTAZAR, L.; SANTANA, J.; LOPES, B.; RODRIGUES, M. P.; CORREIA, J. R. Surface skin protection of concrete with silicate-based impregnations: Influence of the substrate roughness and moisture. **Construction and Building Materials**. v. 70, p. 191-200, 2014.

BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L. Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction. **Cement and Concrete Research**. v. 37, p. 1070-1084, 2007.

BELLMANN, F.; MÖSER, B.; STARK, J. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. **Cement and Concrete Research**, 36, pp. 358-363. 2006.

BEDDOE, R. E.; DORNER, H. W. Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 12, p. 2333–2339, 2005.

BERNDT, M. L. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 10, p. 3893–3902, 2011. Elsevier.

BONEN, D. A microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, volume 23, Issue 3, pages 541-553, May 1993.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional - MDR. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNS. **Diagnóstico Temático: Serviços de Água e Esgoto (ano de referência 2021)**. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento Básico (SNIS). Brasília: 92 p. 2022.

BREITENBÜCHER, R.; BÄCKER, J.; KUNZ, S.; EHRENBERG, A.; GERTEN, C. Optimizing the Acid Resistance of Concrete with Granulated Blast-Furnace Slag. **MATEC Web of Conferences**, International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR), v. 199, p. 02001, 2018.

BRONGERS, M. P. H.; VIRMANI, P. Y.; PAYER, J. H. **Drinking water and sewer systems in corrosion costs and preventative strategies in the United States**. United States Department of Transportation Federal Highway Administration, 2002.

BSI - BRITISH STANDARDS INSTITUTE. **EN 14630**: Products and systems for the protection and repair of concrete structures — Test methods — Determination of carbonation depth in hardened concrete by the phenolphthalein method. v. 3, 2006.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Rio de Janeiro/RJ: ABES, cap. 1, p. 1-28. 1999.

CAPRARO, A. P. B.; BRAGA, V.; MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Internal attack by sulphates in cement pastes and mortars dosed with different levels of pyrite. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**. New York City, v. 2, 12 p., 2017.

CAPRARO, D. F. A.; CAPRARO, A. P. B.; ARGENTA, M. A.; MEDEIROS, M. H. F. Experimental and numerical evaluation of mortar specimens shape and size influence on compression tests. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais (RIEM)**, v. 12, p. 429-444, 2019a.

CAPRARO, A. P. B.; CHEREMETA, M. A.; GONÇALVES, M. P. G.; CREMONEZ, C.; DE MEDEIROS, M. H. F. Influence of the cement type and water/cement ratio in concretes exposed in sewage treatment plants. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 116842, 2019b.

CAPRARO, A. P. B.; MACIOSKI, G.; MEDERIOS, M. H. F. Effect of aggregate contamination with pyrite on reinforcement corrosion in concrete. **Engineering Failure Analysis**, v. 120, 2021.

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 1992-1-1**. Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings: Brussels, Belgium, 2004.

CHANG, Z. T.; SONG, X. J.; MUNN, R.; MAROSSZEKY, M. Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1486–1494, 2005.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reactores Anaerobios: Serie Principios del tratamiento biológico de aguas residuales**. 1ª ed. San Juan de Pasto: Editorial Universitaria, Universidad de Nariño, 2013.

CINCOTTO, M. A.; COSTA, M. do R. de M. M. da. **Metodologia de caracterização de argamassas colantes**. Relatório Técnico, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

CUENCA, E.; TEJEDOR, A.; FERRARA, L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 619-632, 2018.

CWALINA, B. Biodeterioration of Concrete. **Journal of Architecture Civil Engineering Environment**, p. 133–140, 2008.

DE BELIE, N.; MONTENY, J.; BEELDENS, A.; VINCKE, E.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 12, p. 2223–2236, 2004.

DE BELIE, N.; MONTENY, J.; TAERWE, L. Apparatus for accelerated degradation testing of concrete specimens. **Mater. Struct.**, 35 (251), pp. 427-433, 2002

DE MUYNCK, W.; DE BELIE, N.; VERSTRAETE, W. Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 3, p. 163–170, Elsevier Ltd, 2009.

DOBROVOLSKI, M. E. G. **Ataque interno por sulfatos em argamassas de cimento Portland: efeito de adição cristalizante e microfibras de polipropileno**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2021.

DUAN, P., YAN, C., ZHOU, W., LUO, W., SHEN, C. An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure. **Materials & Design**, v. 74, p. 125-137, 2015.

EPHRAIM, M. E.; THANKGOD, O.; EZEKWEM, G. O. Performance Evaluation of Laterite Rock Concrete in Aggressive Environment. **American Journal of Engineering Research (AJER)**, v. 7, n. 11, p. 93–101, 2018.

ERBEKTAS, A.R.; ISGOR, O.B.; WEISS, W.J.; Comparison of Chemical and Biogenic Acid Attack on Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 117, n. 1, 2020.

EŠTOKOVA, A.; HARBUL'ÁKOVÁ, V. O.; LUPTÁKOVÁ, A.; ŠTEVULOVÁ, N. Study of deterioration of concrete influenced by biogenic sulphate attack. **Procedia Engineering**, V. 42, pp. 1731-1738, 2012.

EŠTOKOVA, A.; SMOLÁKOVÁ, M. Influence of sulfuric acid attack on concrete with industrial waste. **Advances in Civil and Architectural Engineering**, v. 9, n. 17, p. 24–30. 2018.

FAJARDO, G.; VALDEZ, P.; PACHECO, J. Corrosion of steel rebar embedded in natural pozzolan based mortars exposed to chlorides. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 768–774, Elsevier, 2009.

FATTUNI, N. I.; HUGHES, B. P. Effect of acid attack on concrete with different admixtures or protective coatings. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 5, p. 655–665, 1983.

FATTUHI, N. I.; HUGHES, B. P. The performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 4, p. 545–553, 1988.

FELIX, E. F.; BALABUCH, T. J. R.; POSTERLLI, M. C.; POSSAN, E.; CARRAZEDO, R. Análise da vida útil de estruturas de concreto armado sob corrosão uniforme por meio de um modelo com RNA acoplado ao MEF. **Revista ALCONPAT**, v. 8, p. 1-15, 2018.

FERREIRA, P. R. R.; LIMA, M. S.; MEIRA, G. R. Concrete behaviour study in environments with sulphuric acid and chlorides. **In: Anais do IX International Congress on Pathology and Repair of Structures**, João Pessoa/PB: CINPAR, 2013.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. **Impactos na saúde e no sistema único de saúde decorrentes de agravos relacionados a um saneamento ambiental inadequado**. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 246 p. il, 2010.

GARCÍA-VERA, V. E.; TENZA-ABRIL, A. J.; LANZÓN, M.; SAVAL, J. M. Exposing Sustainable Mortars with Nanosilica, Zinc Stearate, and Ethyl Silicate Coating to Sulfuric Acid Attack, **Sustainability**. 10 (10), 3769, 2018.

GARG, N.; WANG, K.; MARTIN, S. W. A Raman spectroscopic study of the evolution of sulfates and hydroxides in cement–fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 91–103, 2013.

GERARDI, M. H. **Wastewater Bacteria - Série Wastewater Microbiology**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 272p. 2006.

GHORBANI, S.; GHOLIZADEH, M.; DE BRITO, J. Effect of Magnetized Water on the Mechanical and Durability Properties of Concrete Block Pavers. **Materials**, v. 11, n. 9, 2018.

GIRARDI, F.; VAONA, W.; DI MAGGIO, R. Resistance of different types of concretes to cyclic sulfuric acid and sodium sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 8, p. 595–602, Elsevier Ltd. 2010.

GODINHO, J. P. **Comportamento dinâmico e hidrodinâmico de reator anaeróbio híbrido (UAHB) submetido à variação de carga hidráulica horária no tratamento de esgoto sanitário**. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná., Curitiba, 2017.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; REUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência da idade de cura do concreto e das dimensões dos corpos de prova na velocidade de pulso ultrassônico, resistividade elétrica e resistência à compressão axial. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-20, 2018.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; REUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência das condições de limpeza de barras de aço carbono do concreto armado nas leituras eletroquímicas de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão. In: **Anais do 3º Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto (3º DEGRADA)**, 2018.

GODINHO, J. P.; ZERMIANI, N. B.; OLIVEIRA, R. L. N.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Comportamento eletroquímico do aço carbono inserido no concreto durante a passivação. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-16, 2019.

GODINHO, J. P.; MEDEIROS, M. H. F. Biogenic sulfur attack in a reinforced concrete sewage treatment plant. re-visited mechanism and rehabilitation proposal. **ENGINEERING FAILURE ANALYSIS**, v. 124, p. 105354, junho, 2021.

GODINHO, J. P.; MEDEIROS, M. H. F. Influência de cristalizantes e cinza volante na durabilidade de concreto exposto ao ataque externo por ácido sulfúrico biogênico em um reator UASB de uma ETE. **REVISTA DAE**, v. 70, p. 1-15, 2022.

GODINHO, J. P.; SOUZA JUNIOR, T. F.; MEDEIROS, M. H. F.; SILVA, M. S. A. Factors influencing ultrasonic pulse velocity in concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais (RIEM)**, v. 13, p. 222-247, 2020.

GOÑI, S.; ANDRADE, C. Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 4, p. 525-539, 1990.

GONZÁLEZ, J.; FELIU, S.; RODRIGUEZ, P.; RAMIREZ, E.; ALONSO, C.; ANDRADE, C. Some questions on the corrosion of steel in concrete Part I: when, how and how much steel corrodes. **Materials and Structures / Matériaux et Constructions**, v. 29, n. 1, p. 40-46, 1996.

GU, L.; VISINTIN, P.; BENNETT, T. Evaluation of accelerated degradation test methods for cementitious composites subject to sulfuric acid attack; application to conventional and alkali-activated concretes. **Cement and Concrete Composites**. 87, pp. 187-204, 2018.

GURDIÁN, H.; GARCÍA-ALCOCEL, E.; BAEZA-BROTOS, F.; GARCÉS, P.; ZORNOZA, E. Corrosion behavior of steel reinforcement in concrete with recycled aggregates, fly ash and spent cracking catalyst, **Materials (Basel)**. 7:3176-3197, 2014.

GUTIÉRREZ-PADILLA, M. G. D; BIELEFELDT, A.; OVTCHINNIKOV, S.; HERNANDEZ, M.; SILVERSTEIN, J. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. **Cement and Concrete Research**, V. 40, No. 2, pp. 293-301, 2010.

HASAN, M. S.; SETUNGE, S.; LAW, D. W.; MOLYNEAUX, T. C. K. Predicting life expectancy of concrete septic tanks exposed to sulfuric acid attack. **Magazine of Concrete Research**, v. 65, n. 13, p. 793–801, 2013.

HANSSON, C. M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete, **Cement and Concrete Research**. 14:574–584, 1984.

HERISSON, J. **Biodeterioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement: étude comparative du ciment d'aluminat de calcium et du ciment Portland**. Université Paris-Est, Tese, 280 p, 2012.

HERISSON, J.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; MOLETTA-DENAT, M.; TAQUET, P.; CHAUSSADENT, T. Toward an accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and calcium aluminate cementitious materials in sewer networks. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 84, p. 236–243, 1 out. 2013.

HEWAYDE, E.; NEHDI, M.; ALLOUCHE, E.; NAKHLA, G. Effect of mixture design parameters and wetting-drying cycles on resistance of concrete to sulfuric acid attack. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n. 2, pp. 155–163, 2007.

HOPPE FILHO, J.; B. RHEINHEIMER, S. S. KHOE, L. V. ARTIGAS, A. F. SABBAG, M. H. F. MEDEIROS. Degradação do concreto de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) por ácido sulfúrico biogênico. **Revista ALCONPAT**, volume 4, Número 2, páginas 84 – 96, maio – agosto, 2014.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E. TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). **Revista Matéria**, v. 22, 2017.

HUBER, B., J. E. DREWES, K. C. LIN, R. KÖNIG, E. MÜLLER. Revealing biogenic sulfuric acid corrosion in sludge digesters: detection of sulfur-oxidizing bacteria within full-scale digesters. **Water Science and Technology**. vol. 70 (8) p. 1405-1411, 2014.

HUSNI, R. ; RINCON, O. T. ; MEDEIROS, M. H. F. ; MONTEIRO, E. C. B. ; HELENE, P. Capítulo XIII.c: Prevención de problemas patológicos en construcciones específicas - Plantas potabilizadoras, Desalinizadoras y de Tratamiento de Residuos. In: Red Prevenir. (Org.). Prevención de problemas patológicos en estructuras de concreto. 1ed. Mérida: **Colaboración Interamericana en Materiales (CIAM)**, v. único, p. 113-145, 2012.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável – Brasil 2012**. Rio de Janeiro: IBGE. 350p. 2012.

JIANG, G.; KELLER, J.; BOND, P. L. Determining the long-term effects of H<sub>2</sub>S concentration, relative humidity and air temperature on concrete sewer corrosion. **Water Research**, volume 65, 15, Pages 157-169, November 2014a.

JIANG, G.; KELLER, J.; BOND, P. L.; YUAN, Z. Predicting concrete corrosion of sewers using artificial neural network. **Water Research**, v. 92, p. 52–60, 2016.

JIANG, G.; WIGHTMAN, E.; DONOSE, B. C.; YUAN, Z.; BOND, P. L.; KELLER, J. The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete. **Water Research**, 49:166-174, 2014b.

JIANG, J. Y.; WANG, D.; CHU, H. Y.; MA, H.; LIU, Y.; GAO, Y.; SHI, J.; SUN, W. The passive film growth mechanism of new corrosion-resistant steel rebar in simulated concrete pore solution: Nanometer structure and electrochemical study, **Materials (Basel)**. 10(4):412, 2017.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 199 f., 1995.

KAEMPFER, W.; BERNDT, M. Estimation of service life of concrete pipes in sewer networks. **Durability of Building Materials and Components**. 8, 36–45, 1999.

KASPAR H., F; WUHRMAN, K. Kinetic Parameters and Relative Turnovers of Some Important Catabolic Reactions in Digesting Sludge. **Applied Environmental Microbiology**. vol. 36 p. 1- 7. 1978.

KUPWADE-PATIL, K.; PALKOVIC, S. D.; BUMAJDAD, A.; SORIANO, C.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 574–590, 2018.

KUTTI, T. Hydration products of alkali activated slag. In: IX International Congress on the Chemistry of Cement, 9., **Proceedings**. New Delhi, 1992, v. 4, p. 468-474.

LAFUENTE B; DOWNS R. T; YANG H; STONE N. The power of databases: the RRUFF project. In: ARMBRUSTER, T; DANISI, R. M. **Highlights in Mineralogical Crystallography**, Berlin, Germany, W. De Gruyter. p. 1-30. 2015.

LEEMANN, A. Raman microscopy of alkali-silica reaction (ASR) products formed in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 102, p. 41-47, 2017.

LI, X.; KHADEMI, F.; LIU, Y.; AKBARI, M.; WANG, C.; BOND, P. L.; KELLER, J.; JIANG, G. Evaluation of data-driven models for predicting the service life of concrete sewer pipes subjected to corrosion. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 431–439, 2019.

LIMA, F. B.; BARBOSA, A. H. Influência do tamanho e do tipo do corpo de prova na resistência à compressão do concreto. **Anais do 44º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON**. Belo Horizonte, 2002.

LIU, F.; SUN, Z. Chemical mapping of cement pastes by using confocal Raman spectroscopy. **Frontiers of Structural and Civil Engineering**, v. 10, n. 2, p. 168–173, 2016.

LIU, F.; SUN, Z.; QI, C. Raman Spectroscopy Study on the Hydration Behaviors of Portland Cement Pastes during Setting. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 8, p. 04014223, 2014.

LOBATO, L. C. S. **Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico**. 187 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – DESA, UFMG, Belo Horizonte, 2011.

MACIOSKI, G. **Estudo da álcali-ativação de pó de blocos cerâmicos com cal hidratada**. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná., Curitiba, 2017.

MAKHLOUFI, Z; KADRI, E. H; BOUHICHA, M; BENAÏSSA, A. Resistance of limestone mortars with quaternary binders to sulfuric acid solution. *Construction and Building Materials*; Amsterdam, v. 26, p. 497-504, 2012.

MARTINS, M. C. **Mecanismos para mitigação da degradação do concreto armado em exposição ao sulfato de amônio: um estudo focado na indústria de produção de fertilizantes**. Tese (doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Paraná, 2023.

MARTINS, M. C.; MEDEIROS, M. H. F. Study of the effect of ammonium sulphate on the corrosion of reinforced concrete through electrochemical techniques. **REVISTA ESPAÇO ENERGIA**, Issue 37, p. 20-27, October, 2022.

MASMOUDI, R.; KUPWADE-PATIL, K.; BUMAJDAD, A.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. In situ Raman studies on cement paste prepared with natural pozzolanic volcanic ash and Ordinary Portland Cement. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 444–454, 2017.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, Brasil, 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P. Tratamento de superfície com silicato de sódio para concreto: penetração de cloretos e absorção de água. **Revista ALCONPAT**. 2(3):155-168, 2012.

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, 2017a.

MEDEIROS, M. H. F.; ROCHA, F. C.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; HELENE, P. Corrosion potential: influence of moisture, water-cement ratio, chloride content and concrete cover. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais (RIEM)**. 10:864–885, 2017b.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2ª edição ed. São Paulo, 2014.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 136-143, 2017.

MEIRA, G. R.; FERREIRA, P. R. R. Revisão sobre ensaios acelerados para indução da corrosão desencadeada por cloretos em concreto armado. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 4, p. 223-248, 2019.

MIN, H.; SONG, Z. Investigation on the Sulfuric Acid Corrosion Mechanism for Concrete in Soaking Environment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, Hindawi Publishing Corporation, may, 2018.

MIRANDA, J. M.; COBO, A.; OTERO, E.; GONZÁLEZ, J. A. Limitations and advantages of electrochemical chloride removal in corroded reinforced concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 596–603, Pergamon, 2007.

MOLLAH, M. Y. A.; YU, W.; SCHENNACH, R.; COCKE, D. L. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 267–273, 2000.

MONTENY, J.; DE BELIE, N.; TAERWE, L. Resistance of different types of concrete mixtures to sulfuric acid. **Materials and Structures**, v. 36, n. 4, p. 242–249, 2003.

MONTENY, J.; VINCKE, E.; BEELDENS, A.; DE BELIE, N.; TAERWE, L.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. **Cement and Concrete Research**, V. 30, nº. 4, pp. 623-634, 2000.

MUNHOZ, G. S. **Efeito da autocicatrização de argamassas na reação álcali-agrega**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2020.

NAZEMI, M. K.; VALIX, M. Evaluation of acid diffusion behaviour of amine-cured epoxy coatings by accelerated permeation testing method and prediction of their service life. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 307–312, Elsevier B.V. 2016.

NENEVÊ, B. L.; DIAS, R. L.; DOBROVOLSKI, M. E. G.; MUNHOZ, G. S.; GODINHO, J. P.; MEDEIROS, MARCELO H. F. Ataque externo por ácido sulfúrico em pastas de cimento dosadas com silicato de sódio alcalino. **REVISTA TÉCNICO CIENTÍFICA DO CREA-PR**, v. Único, p. 1-13, 2019.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 5. ed. Harlow: Pearson Education, 2011

NIELSEN, A, H; THORKILD HVITVED-JACOBSEN; HENRIETTE STOKBRO JENSEN; AND JES VOLLERTSEN Experimental Evaluation of the Stoichiometry of Sulfide-Related Concrete Sewer Corrosion. **Journal of Environmental Engineering**, Volume 140 Issue 2 - February 2014.

NOYOLA, A.; SAGASTUME, J. M. M.; HERNÁNDEZ, J. E. L. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. **Reviews in Environmental Sciences and Biotechnology**. vol. 5, p. 93 – 114, 2006.

OLIVEIRA, R. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas para avaliar o grau de corrosão do aço em concretos carbonatados e com cloretos**. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **UN-water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS) 2014 report: investing in water and sanitation: increasing access, reducing inequalities**. 2014. 3º Relatório Bienal GLAAS. ISBN 978 92 4 150808 7. Geneva, Switzerland. Disponível em: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/139735/1/9789241508087\\_eng.pdf?ua=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/139735/1/9789241508087_eng.pdf?ua=1). Acesso em abril de 2023.

O'CONNELL, M.; MCNALLY, C.; RICHARDSON, M. G. Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 7, p. 479–485, 1 ago. 2010.

O'CONNELL, M.; MCNALLY, C.; RICHARDSON, M. G. Performance of concrete incorporating GGBS in aggressive wastewater environments. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 368–374, 1 fev. 2012.

ORTOLAN, V. K.; MANCIO, M.; TUTIKIAN, B. F. Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, Springer International Publishing, v. 1, n. 1, 2016.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; NOWACKA, M. Studies on the influence of different fly ashes and Portland cement on early hydration of calcium aluminate cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 859–868, 2011.

PAN, Z.; CHENG, L.; LU, Y.; YANG, N. Hydration products of alkali-activated slag–red mud cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 3, p. 357–362, 2002. Pergamon.

PARKER, C. The corrosion of concrete. Isolation of a species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide, **Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science**, vol. 23 (3), 1945.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Universidade Federal do Paraná, 2015.

PEYVANDI, A.; SOROUSHAN, P.; BALACHANDRA, A. M.; SOBOLEV, K., Enhancement of the durability characteristics of concrete nanocomposite pipes with modified graphite nanoplatelets, **Construction and Building Materials**, Volume 47, Pages 111-117, October, 2013.

PINTO, J.; TAKAGI, E. M. Sistemas de impermeabilização e proteção para obras de saneamento. **Concreto & Construções**, Ano XXXIV, n. 47, p. 73-79, 2007.

PIQUÉ, T. M.; VÁZQUEZ, A. Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el Estudio de la Hidratación del Cemento. **Concreto Y Cemento: Investigación Y Desarrollo**, v. 3, p. 62-71, 2012.

POURSAEE, A.; HANSSON, C. M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 250, n. August 2006, p. 1127–1133, 2007.

RENAUDIN, G.; SEGNI, R.; MENDEL, D.; NEDELEC, J.-M.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUEHO, C. A Raman Study of the Sulfated Cement Hydrates: Ettringite and Monosulfoaluminate. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 5, n. 3, p. 299–312, 2007.

RIBEIRO, D. V.; HELENE, P.; CASCUDO, O.; TUTIKIAN, B. F.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; CUNHA, M. P. T.; LOURENCO, M. Z.; ALMEIDA, F. C. R. **Corrosão e Degradação em Estruturas de Concreto: Teoria, Controle e Técnicas de Análise e Intervenção**. 2a ed. Rio de Janeiro-RJ: Elsevier Brasil, 2018.

RÉUS, G. C. **Elevação da alcalinidade do concreto e restauração da camada de passivação do aço por meio da realcalinização química**. Tese (doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Paraná, 2022.

RILEM - INTERNATIONAL UNION OF LABORATORIES AND EXPERTS IN CONSTRUCTION MATERIALS, S. A. S. **RILEM CPC-18: Measurement of hardened concrete carbonation depth**. Materials and Structures. London/UK, 1994.

ROCHA, F. C.; CAMPOS, H. F.; ANDRADE, T. S.; ROQUITSKI, A.; MEDEIROS, M. H. F. Influência da espessura de cobrimento e da contaminação por cloretos nas leituras de potencial de corrosão de armaduras, **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 8, n. 2, p. 43–53, 2014.

RODRIGUEZ, J.; ANDRADE, C. Load-bearing capacity loss in corroding structures. **In: Anais do Proceedings of ACI convention**, Toronto. [S.l.: s.n.], v. 1, p. 359–363, 1990.

RODRÍGUEZ, J.; ANDRADE, C.; SOMERVILLE, G. **CONTECVET: A validated users manual for assessing the residual service life of concrete structures - Manual for assessing corrosion-affected structures**. Project CONTECVET (IN30902I), GEOCISA, IETcc - Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, BCA - British Cement Association, 2001.

ROGHANIAN, N.; BANTHIA, N. Development of a sustainable coating and repair material to prevent bio-corrosion in concrete sewer and waste-water pipes. **Cement and Concrete Composites**, v. 100, p. 99–107, Elsevier Ltd, 2019.

ROMANOVA, A, MAHMOODIAN, M AND ALANI, A. Influence and interaction of temperature, H<sub>2</sub>S and pH on concrete sewer pipe corrosion. **International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering**, vol. 8, no. 6, pp. 592-595., 2014.

ROMANO, R. C. O.; FUJII, A. L.; SOUZA, R. B.; TAKEASHI, M. S.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 215–223, 2016.

ROSS, B. Z. L.; GUERRA, A. C. S.; PAULA, A. C.; FUGANTI, M. F.; COSTA, F. J. G. O. Proposta de recuperação de reator anaeróbio tipo UASB tratando esgotos domésticos - Estudo de caso. **Brazilian Journal of Technology**, v. 1, n. 1, p. 35–48, 2018.

SAFER, O.; BELAS, N.; BELARIBI, O.; BELGUESMIA, K.; BOUHAMOU, N. E.; MEBROUKI, A. Valorization of Dredged Sediments as a Component of Vibrated Concrete: Durability of These Concretes Against Sulfuric Acid Attack. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 12, n. 1, p. 1–11, 2018.

SCHIFFMAN, S. S.; WILLIAMS, C. M. Science of odor as a potential health issue. **Journal of environmental quality**, v. 34, n. 1, p. 129–138, 2005.

SENTÜRK, E.; INCE, M.; ENGIN, G. O. The effect of shock loading on the performance of a thermophilic anaerobic contact reactor at constant organic loading rate. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, vol. 12, n.º. 84. 6p. May, 2014.

SILVA, M. S. A.; GODINHO, J. P.; BONATTO, A. M.; ZANDONA, J. J.; LUCA, L. C. S.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do ataque por ácido sulfúrico na variação dimensional de corpos de prova de argamassa de diferentes tipos de cimentos. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 14, p. 216-228, 2018.

SONG, Z.; XUE, X.; LI, Y.; YANG, J.; HE, Z.; SHEN, S.; JIANG, L.; ZHANG, W.; XU, L.; ZHANG, H.; QU, J.; JI, W.; ZHANG, T.; HUO, L.; WANG, B.; LIN, X.; ZHANG, N. Experimental exploration of the waterproofing mechanism of inorganic sodium silicate-based concrete sealers. **Construction and Building Materials**. Amsterdam, v. 104, p. 276-283, 2016.

SOUZA, L. R. A.; MEDEIROS, M. H. F.; CAPRARO, A. P. B.; PEREIRA, E. Electrochemical Chloride Extraction: Study of the technique's efficiency and impact on the treated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 435-444, 2017.

SPEECE, R. E. A survey of municipal anaerobic sludge digesters and diagnostic activity assays. **Water Research**. vol. 22, n.º. 3, p. 365 – 372, 1988.

SPEECE, R.E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Nashville, Tennessee. Archae Press.1996.

SPERLING, M. V. **Basic principles of wastewater treatment: biological wastewater treatment series (Volume 2)**. 1ª ed. London: IWA Publishing. v. 2. 200p. 2007.

STEWART, M. G.; ROSOWSKY, D. V. Structural safety and serviceability of concrete bridges subject to corrosion. **Journal of Infrastructure systems**. American Society of Civil Engineers, v. 4, n. 4, p. 146–155, 1998.

TAHERI, S.; AMS, M.; BUSTAMANTE, H.; VORREITER, L.; BEVITT, J.J.; WITHFORD, M.; CLARK, S.M. Characterizing concrete corrosion below sewer tidal levels at chemically dosed locations. **Water Research**, v. 185, p. 116245, 2020.

TARRIDA, M.; MADON, M.; LE ROLLAND, B.; COLOMBET, P. An in-situ Raman spectroscopy study of the hydration of tricalcium silicate. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 1, p. 15–20, 1995.

THOMPSON, J. L.; SILSBEE, M. R.; GILL, P. M.; SCHEETZ, B. E. Characterization of silicate sealers on concrete. **Cement and Concrete Research**. 27:1561-1567, 1997.

TORRES, A. L. T.; SOUZA, L. M. S. DE; SILVA, M. I. P. DA; DE ANDRADE SILVA, F. Concrete degradation mechanisms by sulfuric acid attack. **Magazine of Concrete Research**, v. 71, n. 7, p. 349–361, ICE Publishing, 2019.

TORRÉNS-MARTÍN, D.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 47, p. 43–50, 2013.

VERA, R.; APABLAZA, J.; CARVAJAL, A. M.; VERA, E. Effect of surface coatings in the corrosion of reinforced concrete in acid environments. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 10, p. 11832–11846, 2013.

VINCKE, E. **Biogenic sulfuric acid corrosion of concrete: microbial interaction, simulation and prevention**. Ph.D. Thesis, 218p. Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Ghent University, Ghent, Belgium, 2002.

VINCKE, E, VAN WANSEELE, E.; MONTENY, J.; BEELDENS, A.; DE BELIE, N.; TAERWE, L.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Influence of polymer addition on biogenic sulfuric acid attack of concrete, **International Biodeterioration & Biodegradation**, Elsevier, pp. 283–292. 2002.

VOLLERTSEN, J.; NIELSEN, A. H.; JENSEN, H. S; ANDERSEN, T.; JACOBSEN, T. H. Corrosion of concrete sewers - The kinetics of hydrogen sulfide oxidation. **Science of the total environment**, 394, 162 – 170, 2008.

WAFI, F. F., Accelerated sulfate attack on concrete in a hot climate, **Cement Concrete Aggregates**, volume 16 (1), p. 31-35, 1994.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**. vol. 85, Issue 4, p 849 – 860, 2010.

XIAO, J.; QU, W.; LI, W.; ZHU, P. Investigation on effect of aggregate on three non-destructive testing properties of concrete subjected to sulfuric acid attack. **Construction and Building Materials**, 115, p. 486-495, 2016.

XIE, S.; QI, L.; ZHOU, D. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 27, p. 4457–4466, 2004

YLMÉN, R.; JÄGLID, U.; STEENARI, B.-M.; PANAS, I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 433–439, 2009.

YOUSEFI, A., ALLAHVERDI, A; HEJAZI, P. Accelerated biodegradation of cured cement paste by *Thiobacillus* species under simulation condition. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Volume 86, Part C, Pages 317-326, January 2014.

YUE, Y.; WANG, J. J.; BASHEER, P. A. M.; BAI, Y. Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 306–314, 2018.

YUE, Y.; WANG, J. J.; BASHEER, P. A. M.; BOLAND, J. J.; BAI, Y. A Raman spectroscopy based optical fibre system for detecting carbonation profile of cementitious materials. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 635–649, 2018.

YU, Z.; YANG, L.; ZHOU, S.; GONG, Q.; ZHU, H. Durability of cement-sodium silicate grouts with a high water to binder ratio in marine environments. **Construction and Building Materials**. v. 189, p. 550-559, 2018.

ZHANG, Q.; HU, X.-M.; WU, M.-Y.; ZHAO, Y.-Y.; YU, C. Effects of different catalysts on the structure and properties of polyurethane/water glass grouting materials. **Journal of Applied Polymer Science**. 135. 46460, 2018.