

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

CAMILA SCHERER

**EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO POR ADIÇÕES MINERAIS
NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CONCRETOS POR ÁCIDOS ORGÂNICOS**

**CAXIAS DO SUL
2023**

CAMILA SCHERER

**EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO POR ADIÇÕES MINERAIS
NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CONCRETOS POR ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi.

**CAXIAS DO SUL
2023**

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO POR ADIÇÕES MINERAIS
NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CONCRETOS POR ÁCIDOS ORGÂNICOS

CAMILA SCHERER

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 14 de julho de 2023.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Fernanda Trindade Gonzalez Dias

Prof^a. Dr^a. Maríia Cristina Moré Farias

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer àqueles que me acompanharam e foram fundamentais nesses anos de muito estudo e dedicação. Dentre eles destaco:

Minha mãe Isolete que sempre investiu na minha educação e juntamente com meu pai Luiz e minha tia Sandra, são grandes incentivadores do meu desenvolvimento acadêmico.

A minha parceira de vida Lisiê, que esteve ao meu lado e foi luz nas situações desafiadoras. Ela é grande apoiadora dos meus sonhos.

A professora Dr^a. Janete Eunice Zorzi, que acreditou nas minhas ideias e que, com todo seu conhecimento e sabedoria, me orientou e foi essencial durante todo mestrado.

A Bruna Costa, o César A. H. Barbosa e a Luiza F. de Lima que me auxiliaram durante a realização dos ensaios e medições.

A Universidade de Caxias do Sul que disponibilizou toda infraestrutura de laboratórios (Laboratório de Tecnologia Construtiva – LBTEC, Laboratório Central de Microscopia – LCMIC, Laboratório de Física e Laboratório de Química). O Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGMAT) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade e incentivo financeiro.

RESUMO

O desenvolvimento de novas pesquisas para melhorar a compreensão dos mecanismos responsáveis pela degradação das matrizes cimentícias, em ambientes agressivos, em conjunto com alterações na composição e nas propriedades do concreto convencional, são imprescindíveis para a obtenção de concretos mais resistentes à degradação. Composições de cimento Portland com adições minerais são uma possibilidade de produzir concretos mais duráveis, visto que as adições podem atuar como materiais cimentícios suplementares e como enchimento dos vazios entre os grãos de cimento, implicando na redução da porosidade do concreto e, conseqüentemente, no aumento da resistência. Neste contexto, este estudo investigou os efeitos de dois pós finos de rochas da Formação Serra Geral e da cinza de casca de arroz, que são resíduos que provocam danos ambientais, em substituição parcial ao cimento Portland, na durabilidade de concretos expostos à ácidos orgânicos, agentes altamente agressivos a matriz cimentícia. Para tanto, quatro tipos de concreto foram fabricados e imersos em soluções de ácido acético (AA) e ácido láctico (LA) e, ao longo dos experimentos, feitas medidas de resistência à compressão e resistência à corrosão. Os resultados mostraram que os concretos com adições minerais apresentaram resistência a corrosão superior, evidenciada pela menor perda de massa em relação ao concreto de referência. Verificou-se que a resistência à compressão residual estava relacionada com o teor de CaO no aglomerante, dado que a resistência a AA e LA aumentou com a diminuição do teor de CaO no aglomerante. Portanto, com base nos resultados deste estudo, pode-se inferir que os concretos contendo as adições minerais apresentam maior durabilidade do que o concreto de cimento Portland convencional. Por fim, este estudo sugere que utilizar materiais residuais, de origem local, como adições minerais pode aumentar a durabilidade das estruturas expostas a ácidos orgânicos, além de contribuir com a redução das emissões de CO₂ e dos custos de construção.

Palavras-chave: pó de rocha, cinza de casca de arroz, resistência à corrosão, resistência à compressão, ácidos orgânicos, sustentabilidade.

ABSTRACT

The development of new research to improve the understanding of the mechanisms of degradation of cementitious matrices in aggressive environments, together with changes in the composition and properties of conventional concrete, are essential to obtain concrete more resistant to degradation. Portland cement compositions with mineral additions are a possibility to produce more durable concretes. Additions can act as supplementary cementitious materials and as fillers. They reduce concrete porosity and consequently increase strength. In this context, this study investigated the durability of concretes containing two fine rock powders from the Serra Geral Formation (SGF) and rice husk ash, partially replacing cement Portland when exposed to organic acids. Fine rock powders and rice husk ash are waste materials commonly found in the environment and organic acids are highly aggressive to cement matrix. Four types of concrete were manufactured and immersed in acetic acid (AA) and lactic acid (LA) solutions. Compressive strength and corrosion resistance measurements were used to compare the performance of the three modified concretes with the reference concrete. The concretes with mineral additions exhibited superior corrosion resistance, evidenced by lower mass loss compared to the reference concrete. The residual compressive strength was related to the CaO content in the binder, as the AA and LA strength increased with decreasing CaO content in the binder. Therefore, based on the results of this study, it can be concluded that the concretes containing the mineral additions have greater durability than conventional Portland cement concrete. Finally, this study suggests that using waste materials, of local origin, as mineral additions can increase the durability of structures exposed to organic acids, in addition to contributing to the reduction of CO₂ emissions and construction costs.

Keywords: fine rock powder, rice husk ash, corrosion resistance, compressive strength, organic acids, sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transformações na farinha durante a formação do clínquer.....	21
Figura 2 - Transições de fases do C_3S	23
Figura 3 – Transições de fases do C_2S	23
Figura 4 - Reações químicas possíveis na sinterização do C_3A	24
Figura 5 - Hidratação dos compostos puros do cimento Portland: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF).	25
Figura 6 - Esquema de etapas de formação e hidratação do cimento Portland.	26
Figura 7 - Etapas de hidratação de uma partícula de cimento Portland.	27
Figura 8 - Fases de liberação de calor para um cimento comum.....	30
Figura 9 - Processo de hidratação do cimento no período de indução – Teoria da dissolução.	31
Figura 10 - Relação da resistência à compressão com a finura do cimento Portland.	33
Figura 11 - Cinética de degradação dos corpos de prova imersos em soluções de ácido orgânico, de acordo com o tempo de imersão: (a) profundidade da camada degradada e (b) perda de massa.	49
Figura 12 - Aspecto visual dos aglomerantes: (a) CPIV, (b) PR01, (c) PR02 e (d) RHA.	51
Figura 13 – (a) Formação de agrupamentos (ou flóculos) pelas partículas de cimento e (b) dispersão das partículas de cimento após a incorporação do aditivo redutor de água.	53
Figura 14 – Esquematização dos mecanismos de dispersão dos superplastificantes à base de PCE.	54
Figura 15 – Organização de materiais e equipamentos para a fabricação dos corpos de prova de concreto: (a) moldes cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura (b) aglomerantes e agregados fracionados e identificados, em sacos.....	57
Figura 16 - Sequência de colocação dos materiais na preparação do concreto.	58
Figura 17 – Processo de amassamento do concreto: (a) medição da temperatura e umidade do ambiente com termo higrômetro, (b) operação da betoneira e adição de água a mistura pelo técnico do LBTEC, (c) aspecto visual de uma das misturas de concreto durante o amassamento.	58

Figura 18 – <i>Slump test</i> : (a) enchimento do molde com concreto fresco (b) remoção do molde (c) medição do abatimento do concreto fresco.....	59
Figura 19 – Moldagem e cura dos corpos de prova de concreto: (a) após moldagem (b) após remoção dos moldes (c) no tanque de cura, imersos em solução saturada de hidróxido de cálcio (d) painel de controle da temperatura do tanque de cura e da sala de armazenamento.	60
Figura 20 – Disposição dos corpos de prova de concreto nas soluções: (a) ácido acético (b) ácido láctico (c) hidróxido de sódio.....	61
Figura 21 – Prensa hidráulica (a) e retífica (b).	62
Figura 22 – Amostras dos concretos preparadas para análise por MEV.	63
Figura 23 - Classificação dos pós de rocha quanto à rocha de origem de acordo com o diagrama TAS: PR01 (dacito) e PR02 (basalto andesítico).	66
Figura 24 – Aspecto visual dos aglomerantes após distribuição granulométrica: (a) peneiras de ensaio, (b) CPIV, (c) FPA, (d) FPD e (e) RHA.	66
Figura 25 - Distribuição granulométrica dos aglomerantes utilizados na produção dos concretos.....	67
Figura 26 - Distribuição granulométrica dos agregados: (a) miúdo e (b) graúdo.....	68
Figura 27 - Aspecto visual dos agregados após distribuição granulométrica: (a) peneiras de ensaio, (b) areia fina, (c) areia média e (d) brita.	69
Figura 28 - Abatimento e quantidade de superplastificante nas misturas de concreto.	70
Figura 29 - Temperatura e umidade relativa do ar no momento do amassamento das misturas de concreto.	71
Figura 30 - Resistência à compressão dos concretos: (a) aos 28 dias (b) aos 63 dias.	73
Figura 31 - Micrografia das amostras polidas de concreto, com idade de 54 dias: (A) CREF, (B) CRHA5%, (C) CRHA10%, (D) CRHA15%, (E) CFPD5%, (F) CFPD10%, (G) CFPD15%, (H) CFPA5%, (I) CFPA10%, (J) CFPA15%.....	75
Figura 32 - Aspecto visual da superfície das amostras do CREF, CRHA, CFPD e CFPA após 28 dias de imersão nas soluções CTL, AA e LA.....	78
Figura 33 - Aspecto visual das soluções ácidas: (a) caixa com AA, (b) caixa com LA, (c) amostra de AA e (d) amostra de LA.	79
Figura 34 - Perda de massa (%), em relação à massa inicial, das amostras de concreto expostas às soluções com: (a) ácido acético (b) ácido láctico (c) hidróxido de sódio.	79

- Figura 35 – Evolução do pH das soluções de ácido acético (AA) e ácido láctico (LA) durante os 28 dias de imersão das amostras de concreto.82
- Figura 36 - Concentração de nas soluções de ácido acético e ácido láctico durante o período de imersão das amostras de concreto de: (a) Ca, (b) Na e (c) K.82
- Figura 37 – Amostra do CFPD (a) antes e (b) após ser submetida à imersão em AA, (c) antes e (d) após a imersão em solução alcalina, com marcação da profundidade degradada (1) e não degradada (2), com solução de fenolftaleína alcoólica 1%.84
- Figura 38 – Dimensão média da camada alterada das amostras de concreto imersas em soluções de: (a) ácido acético e (b) ácido láctico.85
- Figura 39 - Composição química analisada por FRX da camada alterada (P) e da camada não alterada (B) das amostras de concreto imersas nas soluções de: (a) ácido acético (b) ácido láctico.87
- Figura 40 - (a) Resistência a compressão dos concretos após 28 dias de imersão nas soluções CTL, AA e LA e (b) resistência à compressão residual das amostras após 28 dias de imersão nas soluções de AA e LA.88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores limites dos óxidos na composição química do cimento Portland.	20
Tabela 2 - Requisitos de finura do cimento Portland estabelecidos pela ABNT NBR 16697 (2018).	34
Tabela 3 - Conjunto de peneiras das séries normal e intermediária.	36
Tabela 4 - Limites da distribuição granulométrica do agregado miúdo.	37
Tabela 5 - Limites da distribuição granulométrica do agregado graúdo.	37
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do ácido láctico, ácido acético e hidróxido de sódio utilizado nas soluções.	55
Tabela 7 - Proporção dos materiais utilizados na mistura dos concretos.	57
Tabela 8 - Composição química (% de massa), massa específica e módulo de finura dos aglomerantes.	65
Tabela 9 - Propriedades físicas dos agregados (areias e brita).	67
Tabela 10 - Identificação dos tipos de concreto, de acordo com a adição mineral. ..	69
Tabela 11 - Análise estatística (teste t de Welch) da resistência à compressão dos concretos: (a) aos 28 dias e (b) aos 63 dias.	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Compostos formadores do cimento Portland.	22
Quadro 2 - Classificação dos aditivos químicos para concreto.	39
Quadro 3 - Ácidos dos resíduos das agroindústrias.....	47
Quadro 4 - Fórmulas e constantes de dissociação dos monoácidos orgânicos de efluentes agroindustriais.	48

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

μm	Micrometro
a/a	Relação água/aglomerante
AA	Ácido acético
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABIARROZ	Associação Brasileira da Indústria do Arroz
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Monosulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)
Al_2O_3	Óxido de alumínio (alumina)
ARI	Alta resistência inicial
ASTM	American Standard Test Methods
BSE	Elétrons retroespalhados (do inglês: <i>back scattered electrons</i>)
C_2S	Silicato dicálcico (belita)
C_3A	Aluminato tricálcico (celita)
C_3S	Silicato tricálcico (alita)
$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$	Silicato de cálcio hidratado
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)
Ca	Cálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio (portlandita)
CaO	Óxido de cálcio
C-A-S-H	Silico aluminato de cálcio hidratado
CFPA	Concreto com pó de andesito basáltico
CFPD	Concreto com pó de dacito
CH	Hidróxido de cálcio
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
CO_2	Dióxido de carbono
CPIV	Cimento Portland pozolânico
CREF	Concreto convencional
CRHA	Concreto com cinza de casca de arroz
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CTL	Solução controle
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope</i>
FPA	Pó de rocha andesito basáltico
FPD	Pó de rocha dacito
FRX	Fluorescência de raios X
FSG	Formação Serra Geral
g	Gramma
GSG	Grupo Serra Geral
h	Horas

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ITZ	Interface pasta-agregado
K ₂ O	Óxido de potássio
K _a	Constante de dissociação
kg	Quilograma
L	Litro
LA	Ácido láctico
LBTEC	Laboratório de Tecnologia Construtiva
LCMat	Laboratório de Caracterização de Materiais
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
m ³	Metro cúbico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de magnésio
ml	Mililitro
mm	Milímetro
MnO ₂	Dióxido de manganês
MPa	Megapascal
Na ₂ O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
n ^o	Número
°C	Grau Celsius
ONU	Organização das Nações Unidas
PCE	Poliéter carboxilato
pH	Potencial hidrogeniônico
pK _a	- log K _a
PR	Pó de rocha
RHA	Cinza de casca de arroz (do inglês: <i>rice husk ash</i>)
SAMAE	Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Caxias do Sul/RS
SiO ₂	Dióxido de silício (sílica)
SiO ₄	Silicato
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
SO ₃	Trióxido de enxofre
T	Temperatura
TAS	Total álcali x sílica
TiO ₂	Dióxido de titânio
UR	Umidade relativa
USDA	United States Department of Agriculture
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 CONCRETO	19
2.1.1 Cimento	19
2.1.1.1 Composição química	20
2.1.1.1.1 <i>Silicato tricálcico</i>	22
2.1.1.1.2 <i>Silicato dicálcico</i>	23
2.1.1.1.3 <i>Aluminato tricálcico</i>	23
2.1.1.1.4 <i>Ferroaluminato tetracálcico</i>	24
2.1.1.2 Hidratação do cimento Portland	25
2.1.1.2.1 <i>Calor de hidratação</i>	29
2.1.1.3 Módulo de finura	32
2.1.2 Agregados	34
2.1.2.1 Classificação das rochas	35
2.1.2.2 Granulometria	36
2.1.3 Água	38
2.1.4 Aditivos e adições	38
2.1.4.1 Aditivos químicos	39
2.1.4.2 Adições minerais	40
2.1.4.2.1 <i>Pó de rocha</i>	41
2.1.4.2.1 <i>Cinza da casca de arroz</i>	43
2.2 DURABILIDADE DO CONCRETO	44
2.3 DETERIORAÇÃO DO CONCRETO POR ÁCIDOS ORGÂNICOS	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 MATERIAIS	50
3.1.1 Aglomerantes	50
3.1.2 Agregados	51
3.1.3 Água e superplastificante	52

3.1.4 Soluções agressivas	54
3.2 MÉTODOS	56
3.2.1 Caracterização dos materiais	56
3.2.2 Dosagem do concreto	56
3.2.3 Consistência do concreto no estado fresco	58
3.2.4 Moldagem e cura das amostras de concreto	59
3.2.5 Ataque ácido	60
3.2.6 Resistência à compressão axial	61
3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
3.2.8 Parâmetros de degradação	63
3.2.9 Análise estatística	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	65
4.1.1 Aglomerantes	65
4.1.2 Agregados	67
4.2 TRABALHABILIDADE	69
4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	72
4.4 ATAQUE ÁCIDO	77
4.4.1 Observações macroscópicas	77
4.4.2 Perda de massa	79
4.4.3 Camada alterada	83
4.4.4 Resistência à compressão axial residual	87
5 CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material de construção mais utilizado no mundo, com aplicações em edificações residenciais, comerciais, infraestruturas de transporte, abastecimento de água e drenagem e agroindústrias, por exemplo. O seu uso, em detrimento de outros materiais, ocorre, principalmente, pelas suas vantagens econômicas, facilidade de aplicação e transporte, resistência mecânica e térmica, estanqueidade e por atender as normas sanitárias necessárias na indústria. Dados referentes ao mercado e ao consumo de cimento Portland, matéria-prima essencial do concreto, evidenciam que a produção mundial no ano de 2022 foi de 4,1 bilhões de toneladas, das quais 65 milhões de toneladas, aproximadamente, são de indústrias brasileiras (STATISTA, 2023). Estimativas do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) e da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) indicam que até 2050 a produção brasileira deve atingir valores entre 116 e 159 milhões de toneladas ao ano, como consequência do crescimento na demanda por habitações, infraestrutura e alimentos decorrentes do aumento populacional, de 1,7 bilhões de pessoas, provisionados pela Organização das Nações Unidas (ONU) para o mesmo período.

Todavia, ambientes naturais, industriais e poluídos podem ser altamente agressivos ao concreto. Agentes químicos e biológicos presentes no meio, submetem o concreto a processos de degradação que envolvem reações de adição e troca de íons, e promovem a quebra da microestrutura da matriz cimentícia, enfraquecimento do material e a redução da sua durabilidade. Mesmo que a cinética e a intensidade da degradação da matriz cimentícia dependam da composição do meio circundante, os danos provocados no concreto podem interferir na saúde e no bem-estar dos usuários, gerar grandes custos de manutenção e/ou substituição da estrutura deteriorada, além dos custos indiretos relacionados com a suspensão da produção da indústria ou dos serviços durante os trabalhos de manutenção. Em vista disso, as condições impostas ao concreto para ter bom desempenho em ambientes agressivos, possivelmente crescerão à medida que ocorre a expansão da infraestrutura construída e o aumento da poluição ambiental, considerando que ao menos 7 % das emissões mundiais de dióxido de carbono (CO₂) estão vinculadas com a fabricação do cimento Portland (SNIC, 2022).

O avanço tecnológico e as pesquisas acerca das propriedades e interações dos materiais, da compreensão dos mecanismos de degradação das matrizes

cimentícias pelos meios agressivos e de alterações na composição e nas propriedades do concreto convencional, são imprescindíveis para o desenvolvimento de concretos menos suscetíveis à degradação. Nesta perspectiva, uma possibilidade de produzir concretos mais duráveis é por meio de composições de cimento Portland com adições minerais. A cinza da casca de arroz e o pó de rocha, por exemplo, são adições minerais residuais comumente encontradas no ambiente, sem valor comercial, cujo descarte pode representar desafios ambientais significativos para a indústria. Portanto, sua utilização na composição de concretos tem benefícios econômicos e ecológicos uma vez que, adicionando esses resíduos, é possível reduzir a quantidade de cimento no concreto e, conseqüentemente, contribuir para a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera e também agregar valor e dar destinação ao pó de rocha e a cinza da casca de arroz.

Estudos realizados utilizando a cinza da casca de arroz e o pó de rocha, em concretos e argamassas evidenciam que, com a incorporação desses materiais, é possível melhorar certas propriedades, tais como a resistência à compressão, a durabilidade e a resistência à corrosão (LAIBAO *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2020; DOBISZESWSKA *et al.*, 2017; KRISHNA *et al.*, 2016). Contudo, ainda que a estabilidade química dos principais constituintes do cimento Portland hidratado tenha importante influência na durabilidade do concreto em ambientes agressivos, outros fatores, como o tipo e a qualidade do cimento, a proporção água-cimento e as condições de cura também interferem nas propriedades reológicas, mecânicas e na resistência à corrosão do concreto (SCHEINHERROVÁ *et al.*, 2022).

Nos ambientes agroindustriais, onde galpões, pisos, paredes, silos e tanques comumente são de concreto, a exposição das estruturas a efluentes compostos por ácidos orgânicos, produzidos por meio da fermentação microbiana, pode resultar em danos graves e a um processo de degradação acelerado; quando ocorre de forma combinada, a ação dos efluentes com a ação mecânica de máquinas de limpeza, manejo e o tráfego dos animais, podem levar as estruturas à ruína em um período muito inferior ao previsto. Assim, nesses ambientes, se faz necessária a utilização de concreto com maior resistência à corrosão. (BERTRON; DUCHESNE, 2013).

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo investigar a influência da adição de minerais, pós de rochas e cinzas de casca de arroz, na composição do cimento sobre a resistência do concreto à corrosão por ácidos orgânicos. Com o desenvolvimento de concretos modificados, espera-se que as adições das cinzas da

casca de arroz e dos pós de rocha produzam, além do aumento da resistência à corrosão, vários outros benefícios, como a redução do consumo de cimento, mitigação das emissões de CO₂, redução dos custos globais de fabricação, aumento da durabilidade estrutural e redução das despesas com reparos e manutenção.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da incorporação de minerais (cinza da casca de arroz e dois pós de rocha), na composição do cimento Portland, sobre a resistência do concreto à corrosão por ácidos orgânicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Identificar e selecionar os concretos com melhor resistência à compressão para os ensaios de resistência à corrosão;
- b) Comparar o teor de CaO no aglomerante com a resistência à compressão dos concretos, com e sem adições minerais, após ensaios de corrosão;
- c) Avaliar o efeito das adições minerais na microestrutura do concreto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCRETO

A ampla utilização do concreto na construção civil deve-se principalmente à sua capacidade de resistir à ação da água sem degradar significativamente sua estrutura, à sua trabalhabilidade quando em estado fresco e à grande disponibilidade de matéria-prima, aliada ao baixo custo de produção (METHA; MONTEIRO, 2008). Da perspectiva da Engenharia de Materiais, o concreto é classificado como um compósito e definido por Lisboa *et al.* (2017) como um material formado pela combinação de mais de dois materiais, que podem se comportar como fases ou constituintes.

Carvalho e Figueiredo Filho (2016) especificam que o concreto resulta da mistura do cimento (aglomerante), com os agregados (enchimento ou reforço) e água, combinando as características de maior qualidade de cada um dos materiais e, através da incorporação de aditivos químicos e minerais. Além disso, pode-se ainda melhorar propriedades como a resistência e a trabalhabilidade, ou retardar a velocidade das reações químicas. Como consequência da mistura dos diferentes materiais, o concreto não é homogêneo, possuindo regiões densas e porosas desordenadas. A complexidade microestrutural decorrente da não homogeneidade, dificulta a elaboração de modelos acerca do comportamento do concreto que sejam realistas e confiáveis (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

As inúmeras variações possíveis na composição do concreto são decorrentes das características e propriedades desejáveis e da disponibilidade de matéria-prima, mas de forma geral, podemos classifica-los em leve, normal e pesado quando sua massa específica é, aproximadamente, 1800 kg/m³, 2400 kg/m³ e 3200 kg/m³, respectivamente.

A seguir, serão especificados os materiais constituintes, bem como suas características, propriedades individuais e contribuições ao concreto.

2.1.1 Cimento

O cimento é um material com propriedades coesivas e adesivas, que une todos os constituintes da mistura do concreto. Dentre as diferentes variedades disponíveis no mercado, na fabricação do concreto é indicada a utilização dos cimentos hidráulicos,

aqueles capazes de se hidratarem e endurecerem ao reagir quimicamente com a água. Neville (2016) os classifica como cimentos naturais, aluminosos e Portland.

Os cimentos naturais são produzidos a partir da calcinação e moagem de calcários argilosos. No entanto, por apresentarem baixa resistência e pelos altos custos de produção, são pouco utilizados. Os cimentos aluminosos, obtidos a partir da bauxita e do calcário, têm alto teor de alumina na sua composição e por isso muito utilizados para fins refratários e, assim como os cimentos naturais, possuem um alto custo de produção (GOTO; RIBEIRO; CENTOFANTE, 2018).

O cimento Portland é o tipo mais utilizado na construção civil, especialmente na fabricação de concretos. É produzido a partir do calcário e da argila, sendo composto essencialmente por silicatos e aluminatos de cálcio. A norma ABNT NBR 16697 (2018) define o cimento Portland como um aglomerante hidráulico obtido a partir da moagem do clínquer, resultante da queima da matéria-prima a altas temperaturas (até 1450 °C), e que após resfriado, recebe adições de sulfato de cálcio, materiais pozolânicos, carbonáticos e escórias de alto-forno, passando novamente por um processo de moagem, até formar o pó fino.

2.1.1.1 Composição química

A matéria-prima do cimento Portland é formada basicamente por óxido de cálcio (CaO), alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de magnésio (MgO), trióxido de enxofre (SO₃), álcalis e algumas outras impurezas e substâncias pouco relevantes (NEVILLE, 2013). A mistura que compõe a matéria-prima, também denominada de farinha, é dosada de modo a atender parâmetros mineralógicos e químicos, cujos limites de composição comumente encontrados são os apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores limites dos óxidos na composição química do cimento Portland.

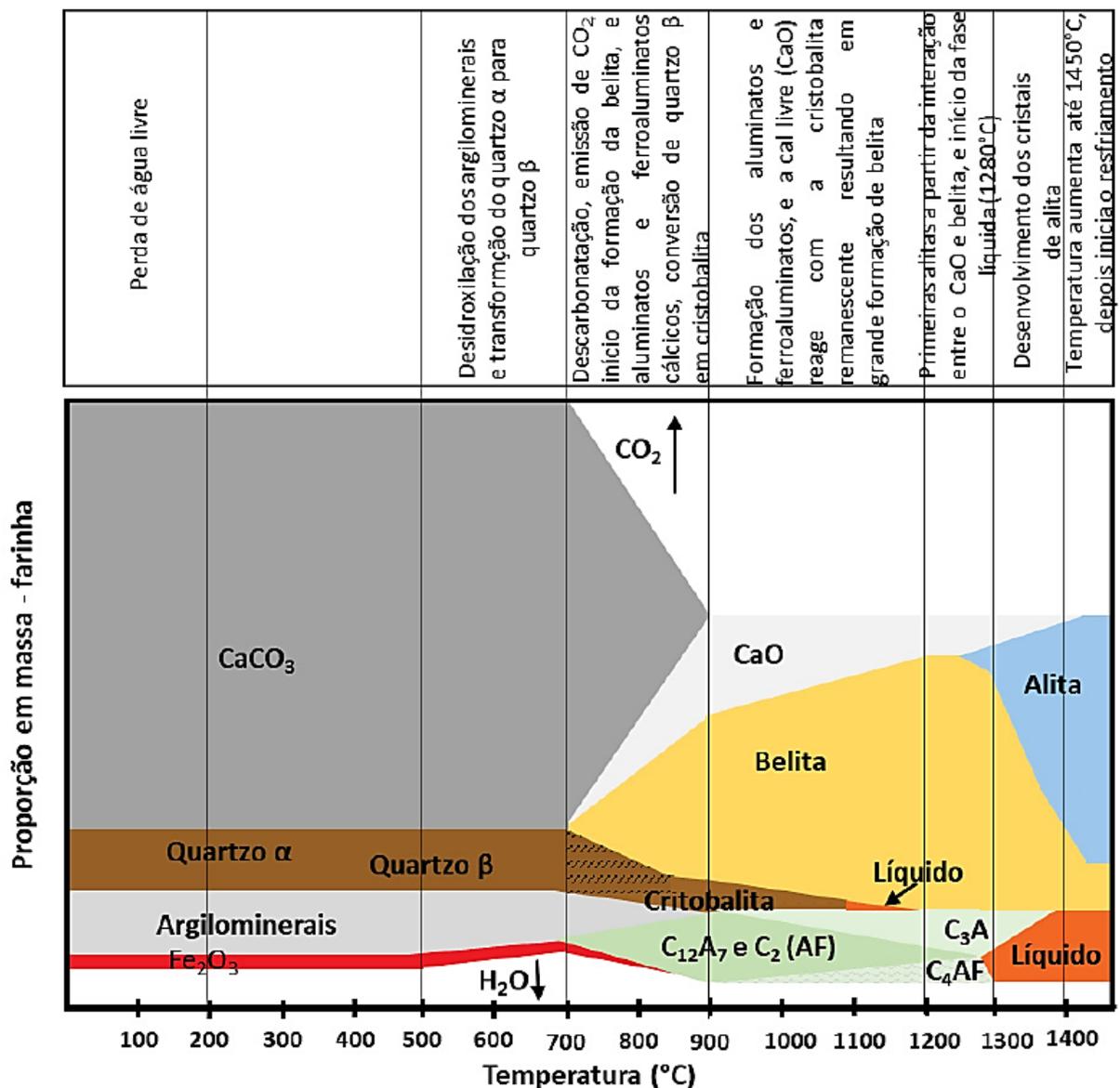
Óxido	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Álcalis	SO ₃
Teor (%)	60,0 – 67,0	17,0 – 25,0	3,0 - 8,0	0,5 - 6,0	0,1 - 4,0	0,2 - 1,3	1,0 - 3,0

Fonte: Neville (2013).

No processo de queima da farinha para a obtenção do clínquer (Figura 1) ocorrem as reações químicas que resultam no silicato tricálcico (C₃S), no silicato

dicálcico (C_2S), no aluminato tricálcico (C_3A) e no ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), que são os quatro principais compostos formadores do cimento (Quadro 1). As proporções desses compostos no clínquer determinam as propriedades finais do cimento e do concreto, uma vez que cada um contribui de modo distinto na resistência, pega e cura.

Figura 1 - Transformações da matéria prima (farinha) durante a formação do clínquer, a altas temperaturas (até 1450 °C).



Fonte: Barbosa (2019).

São descritos por C_3S (Alita), C_2S (Belita), C_3A (Celita) e C_4AF (Ferrita), ao invés das fórmulas químicas geralmente utilizadas, em função dos elementos e

impurezas do sistema que entram nas soluções sólidas dos compostos durante as altas temperaturas de formação do clínquer (METHA; MONTEIRO, 2008). As impurezas, em geral, existem em forma de óxidos e influenciam fortemente as propriedades dos silicatos hidratados.

Quadro 1 – Compostos formadores do cimento Portland.

Composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

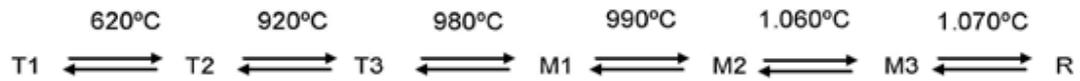
Fonte: Neville (2016).

Ainda, existem compostos secundários (MgO , TiO_2 , Mn_2O , K_2O e Na_2O) presentes em poucas quantidades na composição do cimento. Dentre eles, o Na_2O e o K_2O (também conhecidos como álcalis), por exemplo, elevam a velocidade com que o cimento adquire resistência e, ao reagirem com os agregados, podem levar o concreto à ruptura, em decorrência da reação álcali-agregado (NEVILLE, 2013).

2.1.1.1.1 *Silicato tricálcico*

O C_3S corresponde a maior fração na composição do clínquer – de 40 % a 70 % - e é o composto de maior influência sobre a resistência em todas as idades, especialmente no primeiro mês. O silicato tricálcico é formado por tetraedros de SiO_4 interligados por cátions de Ca, com sua composição na forma pura contendo 73,7 % de CaO e 26,3 % de SiO_2 . Quando na fase alita, pode apresentar impurezas em um limite de até 4 % de íons de alumínio, ferro, magnésio, sódio, potássio, enxofre, cromo, titânio e manganês, e as dimensões dos cristais entre 25 μm e 65 μm (GOBBO, 2003).

Com estrutura relativamente complexa, se apresenta em sete polimorfos distintos (Figura 2), com diferenças pequenas entre suas estruturas cristalinas (BARBOSA, 2019). Dificilmente encontra-se apenas um polimorfo em uma fase e, em função das impurezas presentes na alita dos clínqueres industriais, a forma presente à temperatura ambiente é próxima às formas M1 e M3, pois a forma T1 se refere ao C_3S puro, e a forma T2 pouco é encontrada (GOBBO, 2003).

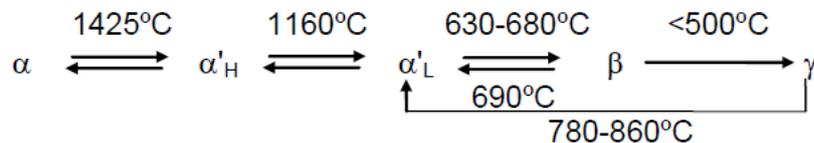
Figura 2 - Transições de fases do C_3S .

(T = triclinico, M = monoclinico, R = romboédrico)

Fonte: Gobbo (2003).

2.1.1.1.2 Silicato dicálcico

O C_2S representa 15 % a 20 % da fração do clínquer. Sua hidratação ocorre de forma mais lenta que a da alita e, por isso, é mais importante no desenvolvimento de resistência em idades mais avançadas. Com estrutura cristalina formada por tetraedros de SiO_4 , interligados por íons de Ca, pode ter cinco formas distintas (Figura 3). Como fase belita, sua estrutura é irregular e pode apresentar pequenas quantidades de impurezas (METHA; MONTEIRO, 2014).

Figura 3 – Transições de fases do C_2S .

(H – High, L – Low)

Fonte: Viana, Gouvêa e Pileggi (2010).

As fases α e α' são formadas em altas temperaturas e por serem instáveis, transformam-se novamente na fase β , fazendo desta, predominante no cimento Portland. A fase γ não se transforma diretamente na fase β durante o aquecimento, entretanto a fase β pode se transformar na fase γ durante o resfriamento. A transformação da fase β em fase γ é indesejável, visto que a fase γ expande durante a hidratação (FONSECA, 2021), além de ser hidrofóbica e pouco densa (VIANA; GOUVÊA; PILEGGI, 2010).

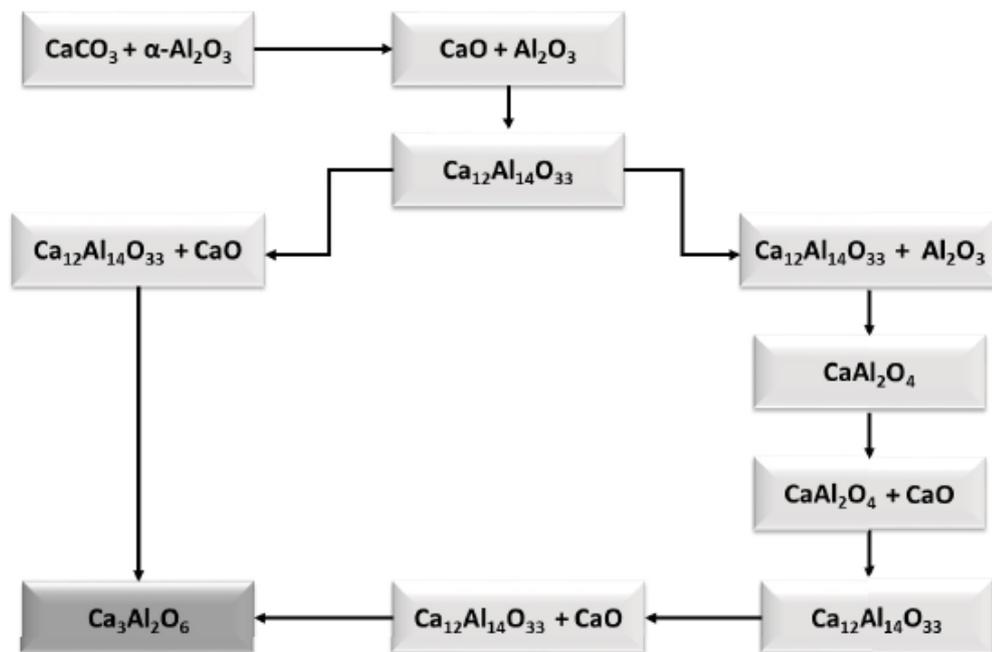
2.1.1.1.3 Aluminato tricálcico

É o composto de maior reatividade e, portanto, responsável pela resistência nas idades iniciais, principalmente no primeiro dia. Sua massa representa até 10 %

do cimento Portland e juntamente com o C_3S , é o composto que mais favorece a liberação de calor e a velocidade do tempo de pega do cimento (BAUER, 2019). Sua estrutura, na forma pura, é cristalina cúbica, com cristais de dimensões entre 1 μm e 60 μm . As variações polimórficas são decorrentes das variações da composição (Figura 4), diferentemente do que ocorre com a alita e a belita. As impurezas, que podem representar até 10 % da massa, geralmente são em forma de óxidos e resultam em estrutura cristalina ortorrômbica (GOBBO, 2003).

As contribuições do C_3A em relação à reatividade e às resistências iniciais, não são suficientemente relevantes quando comparadas aos efeitos da desagregação do concreto, que podem ser causados pela formação de etringita, produto da reação deste composto com sulfatos (NEVILLE, 2013).

Figura 4 - Reações químicas possíveis na sinterização do C_3A .



Fonte: Barbosa (2019).

2.1.1.1.4 Ferroaluminato tetracálcico

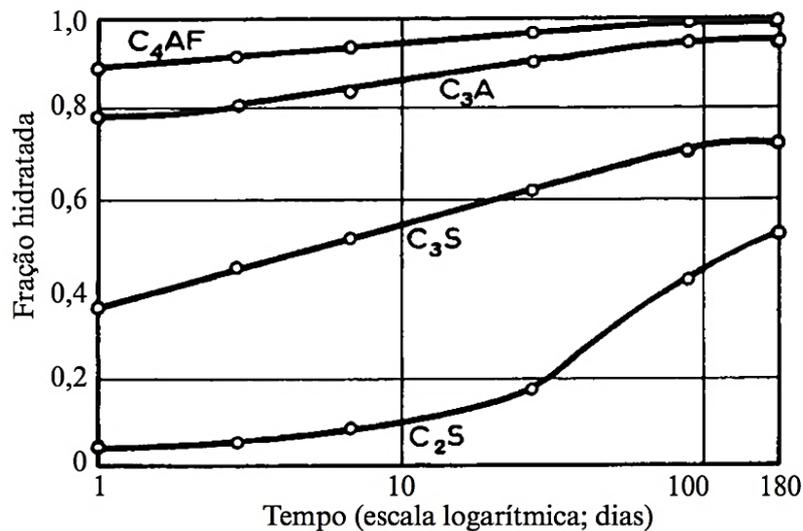
C_4AF é a denominação dada à solução sólida que varia entre C_2F ($Ca_2Fe_2O_5$) e o C_2A ($Ca_2Al_2O_5$) e compõe a fase intersticial do clínquer. Na forma pura, possui simetria cristalina ortorrômbica e as impurezas, quando presentes, são de elementos como magnésio, titânio, silício, manganês e cromo (GOBBO, 2003). O C_4AF

representa 10 % a 12 % da composição do cimento e tem como propriedade aumentar a resistência à corrosão química, especialmente a sulfatos. Por possuir baixa reatividade hidráulica, sua contribuição na resistência à compressão do cimento é insignificante.

2.1.1.2 Hidratação do cimento Portland

Para fins de aplicação na construção civil é necessário que o cimento Portland seja hidratado. Quando misturado com a água, ocorrem reações químicas sequenciais, com influência mútua, em diferentes velocidades, resultando em um material com propriedades químicas, físicas e mecânicas diferentes das iniciais (COSTA *et al.*, 2009). A Figura 5 apresenta o gráfico da velocidade de hidratação dos compostos puros do cimento Portland.

Figura 5 - Hidratação dos compostos puros do cimento Portland: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF).

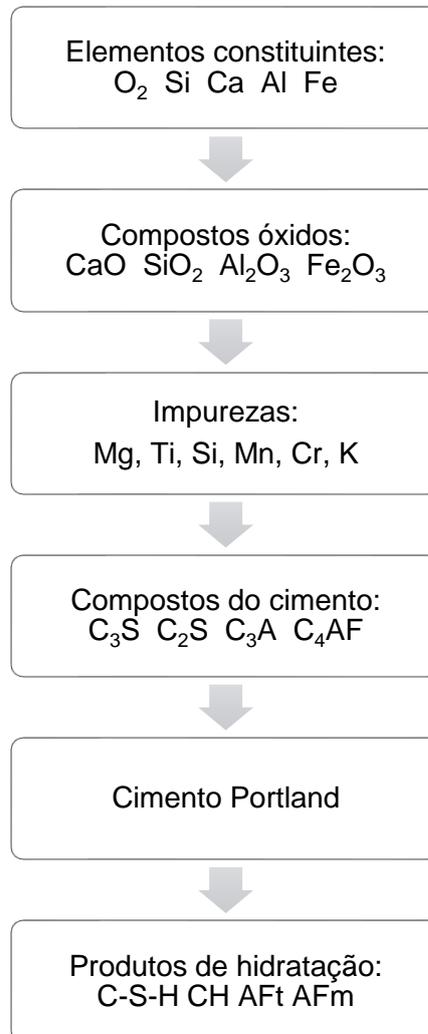


Fonte: Neville (2016).

De modo geral, há dois mecanismos de hidratação que são descritos por Mehta e Monteiro (2008), como a hidratação por dissolução-precipitação e a hidratação no estado sólido. No mecanismo de hidratação por dissolução-precipitação há a decomposição dos compostos anidros do cimento em seus constituintes iônicos, formam-se hidratos em solução, podendo ainda, ocorrer a precipitação da solução, se supersaturada. Por outro lado, na hidratação no estado sólido, as reações ocorrem na

superfície dos compostos do cimento anidro, sem que se forme uma solução. Um fluxograma da sequência de formação e hidratação do cimento Portland é apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema de etapas de formação e hidratação do cimento Portland.

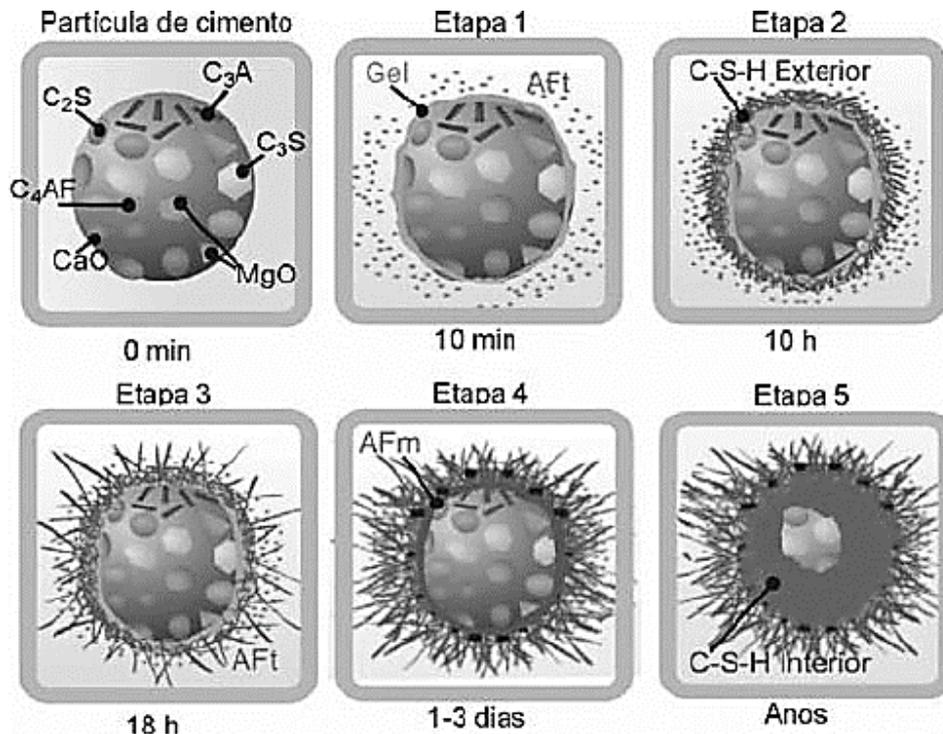


Fonte: Adaptado de Neville (2013).

Contudo, apesar da complexidade dos mecanismos de hidratação, eles podem ser descritos simplificada em 5 etapas, ilustradas na Figura 7. Nos primeiros instantes (Etapa 1), a água reage com o C₃A e o CaO, resultando em cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). A partir da reação da água com o C₃S, é produzido o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) em forma de gel amorfo, que se mantém na superfície da partícula, e o hidróxido de cálcio (CH ou portlandita), que ocupa os espaços entre as partículas. Na Etapa 2, após um período de

aproximadamente 10 h, a água continua reagindo com os silicatos de cálcio, e a partir do C_3S e do C_2S , produz-se uma camada de C-S-H externo, de morfologia fibrilar ou semelhante a uma folha (COSTA *et al.*, 2009).

Figura 7 - Etapas de hidratação de uma partícula de cimento Portland.



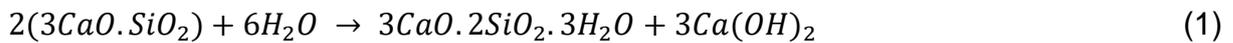
Fonte: Costa *et al.* (2009).

Reações de hidratação secundárias com os aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) ocorrem após cerca de 18 h (Etapa 3), e formam cristais longos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado. O C-S-H interno, de morfologia homogênea, que é formado nessa etapa, deposita-se dentro dos limites dos grãos originais. A partir da Etapa 4, a hidratação já é mais lenta e ocorre em estado sólido. O monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) é produzido, enquanto o C-S-H interno continua sendo formado e depositado nos espaços livres, entre a camada hidratada e a não hidratada. Esse processo continua a ocorrer ao longo dos anos (Etapa 5) (COSTA *et al.*, 2009).

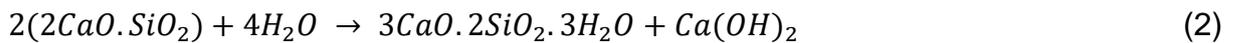
As reações de hidratação podem ser representadas pelas reações das Equações de (1) a (7). O produto das reações das Equações (1) e (2), descritas por Choudhary *et al.* (2015), é o composto microcristalino $C_3S_2H_3$ (silicatos de cálcio hidratado) e $Ca(OH)_2$ (hidróxido de cálcio) na forma cristalina e, para a mesma quantidade de água, o C_3S produz mais $Ca(OH)_2$ que o C_2S . O aluminato tricálcico (C_3A) na sua forma pura, reage rapidamente com a água, resultando no enrijecimento

instantâneo do cimento, que não é desejado. Como uma forma de controle desse efeito, adiciona-se ao clínquer sulfato de cálcio, entretanto a velocidade de reação continua sendo mais rápida e demanda mais água que a dos silicatos de cálcio. O produto da dissolução do C₃A e do sulfato de cálcio, Equações (3) e (4), respectivamente, juntamente com a água, resultam na AFt (etringita) (Equação (5)). Nas Equações (3) a (5) (JANSEN *et al.*, 2012), o sulfato de cálcio é dado pela gipsita (CaSO₄.2H₂O). A etringita também é produto da hidratação do C₄AF, conforme a Equação (6) (FUKUHARA *et al.*, 1981). O AFm (Equação (7)) é produto da reação entre o C₃A, o AFt e a água, com outra possibilidade de formação de AFm quando o ferro substitui o alumínio na estrutura do AFt (Equação (6)) (QUENNOZ, 2011).

C₃S + água → C-S-H e CH



C₂S + água → C-S-H e CH



Dissolução do C₃A



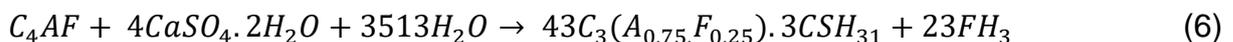
Dissolução do sulfato de cálcio (gipsita)



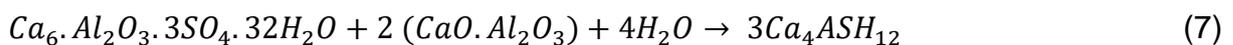
C₃A + água + gipsita → AFt



C₄AF + água → AFt; AFm



AFt + C₃A + água → AFm



Assim, a fase sólida da pasta de cimento hidratada é constituída basicamente de C-S-H, CH, AFt, AFm, partículas anidras e inertes, sendo os compostos de C-S-H os responsáveis pela adesão e coesividade, decorrentes das ligações de van der Waals que estabelecem entre si (COSTA *et al.*, 2009). Ainda, constituem a microestrutura da pasta de cimento hidratada os poros, com formas, dimensões e

conectividades variadas, e também, as fases líquidas e gasosas, no interior dos poros. É importante citar que partículas de clínquer não hidratadas podem ser identificadas na microestrutura de pasta de cimento hidratada mesmo após longos períodos de tempo, no entanto, em função da ligação extremamente forte entre o cimento hidratado e o não hidratado, não há perdas significativas nas no que se refere à coesão e adesão (NEVILLE, 2016).

Dos sólidos formados em uma pasta de cimento hidratada por completo, o C-S-H representa um volume de 50 % a 60 %. Os C-S-H formados a partir da hidratação dos silicatos (C_3S e βC_2S) se assemelham estruturalmente, mas diferem no teor de água quimicamente combinada e na relação Ca/Si. Sua estrutura exata não é bem conhecida, mas de forma geral é um material pouco cristalino com características de gel rígido (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os cristais de CH compõem 20 % a 50 % do volume de sólidos da pasta de cimento hidratada, e tem estequiometria definida como $Ca(OH)_2$. Comumente há a formação de cristais com morfologia prismática hexagonal, que varia de acordo com o espaço disponível, temperatura de hidratação e com a presença de impurezas e contribui menos com a resistência que o C-S-H (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os sulfoaluminatos de cálcio correspondem a um volume de 15 % a 20 % de sólidos na pasta de cimento hidratada. Conforme Mehta e Monteiro (2008) a formação de etringita (trissulfato hidratado) é favorecida durante os estágios iniciais da hidratação, devido à relação iônica sulfato/alumina. A etringita, pode se transformar em monossulfato hidratado, tornando o concreto de cimento Portland vulnerável ao ataque de sulfatos.

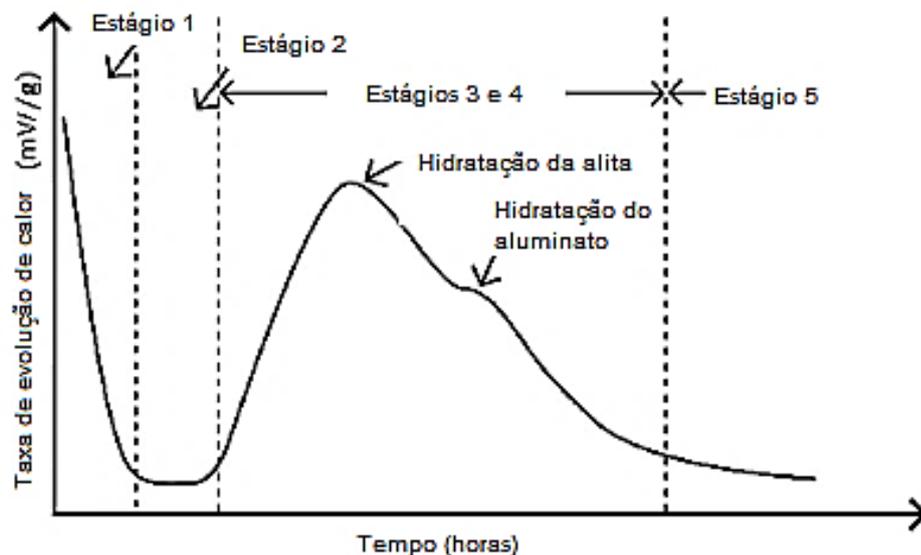
2.1.1.2.1 Calor de hidratação

A hidratação do cimento é uma reação exotérmica, pois os compostos do cimento passam de um estado de alta energia (instável) para um estado de baixa energia (estável) durante o processo, com a energia sendo liberada em forma de calor (MEHTA; MONTEIRO, 2008). A quantidade de calor liberado, comumente chamada de calor de hidratação, depende da composição química do cimento, em função dos compostos reagirem sob taxas variáveis no tempo. Em termos de calor total, a maior liberação ocorre na primeira semana (50 % em até três dias e 75 % em até sete dias), com a redução do fluxo no decorrer do tempo. Assim, uma forma de avaliar e analisar

a reatividade e o progresso da hidratação das partículas do cimento é a partir de medidas calorimétricas.

A curva da Figura 8, que mostra a taxa de liberação de calor em função do tempo, representa os dados obtidos por calorimetria isotérmica, para o processo de hidratação de um cimento comum e é dividida em 5 estágios, que refletem o comportamento durante o primeiro dia de hidratação (BISHNOI, 2008). O alto fluxo de liberação de calor do primeiro estágio está relacionado à hidratação superficial, à dissolução das partículas de cimento e à rápida hidratação dos aluminatos.

Figura 8 - Fases de liberação de calor para um cimento comum (em 24 h).

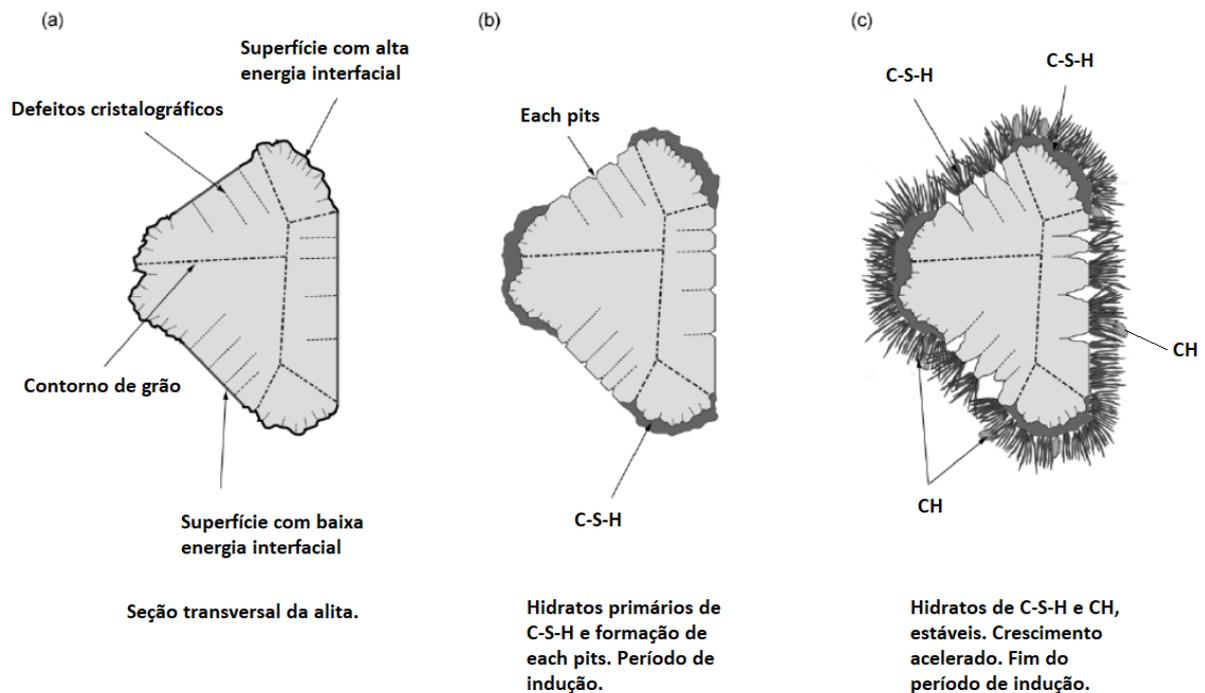


Fonte: Adaptado de Bishnoi (2008).

A segunda etapa, caracterizada pela baixa e contínua liberação de calor no período, é denominada período de indução. Para Taylor (1997) e Gartner e Jennings (1987), a desaceleração ocorre devido a formação de uma camada de hidratos sobre as partículas de C_3S , impedindo a dissolução. Por outro lado, Quennoz (2011) infere que a maior parte das teorias que se referem à nucleação e crescimento, explicam a existência do período de indução, mas não esclarecem a rápida desaceleração das reações nos minutos iniciais da hidratação. Contudo, com a aplicação dos preceitos da geoquímica sobre dissolução de cristais, Juilland *et al.* (2010), relatam que durante a dissolução, inicialmente são formadas cavidades (*etch pits*) com posterior involução, e que somente essa mudança no processo já explica a desaceleração - sem que seja necessária a formação de uma camada protetora de hidratos - e todos os resultados experimentais encontrados na literatura. A Figura 9 exemplifica esquematicamente o

processo de hidratação do cimento nas horas iniciais.

Figura 9 - Processo de hidratação do cimento no período de indução – Teoria da dissolução.



Fonte: Adaptado de Juilland *et al.* (2010).

No terceiro estágio da Figura 8, ocorre o segundo pico calorimétrico, antecedido por uma aceleração no fluxo, que se refere à hidratação do C_3S e do C_2S . Esse pico pode ser atribuído ao rompimento da camada superficial da partícula, resultado do crescimento dos cristais de CH e C-S-H, ou de osmose (NEVILLE, 2016). A teoria que relaciona a retomada da aceleração à pressão osmótica é pouco aceita, de acordo com Quennoz (2011), visto que são poucas as provas que a corroboram, enquanto a teoria do rompimento da camada superficial pela transformação do C-S-H em uma forma mais permeável é afirmada por Gartner e Jennings (1987) e Juilland *et al.* (2010), levando ao fim do período de indução.

A cinética de hidratação, e consequente formação do segundo pico, pode ser acelerada na existência de álcalis, quanto maior a finura do cimento e aumento de temperatura (NEVILLE, 2016), e desacelerada pela adição de superplastificantes (ANDRADE, 2017). Neste período há o contato entre os produtos da hidratação e o enrijecimento da pasta de cimento, podendo-se associar o segundo pico aos tempos de pega. Esse termo diz respeito à mudança do estado fluido para o estado rígido,

seguida da rápida elevação da temperatura da pasta de cimento. O início da pega se dá no fim do período de indução, e o fim da pega quando se atinge o pico de temperatura.

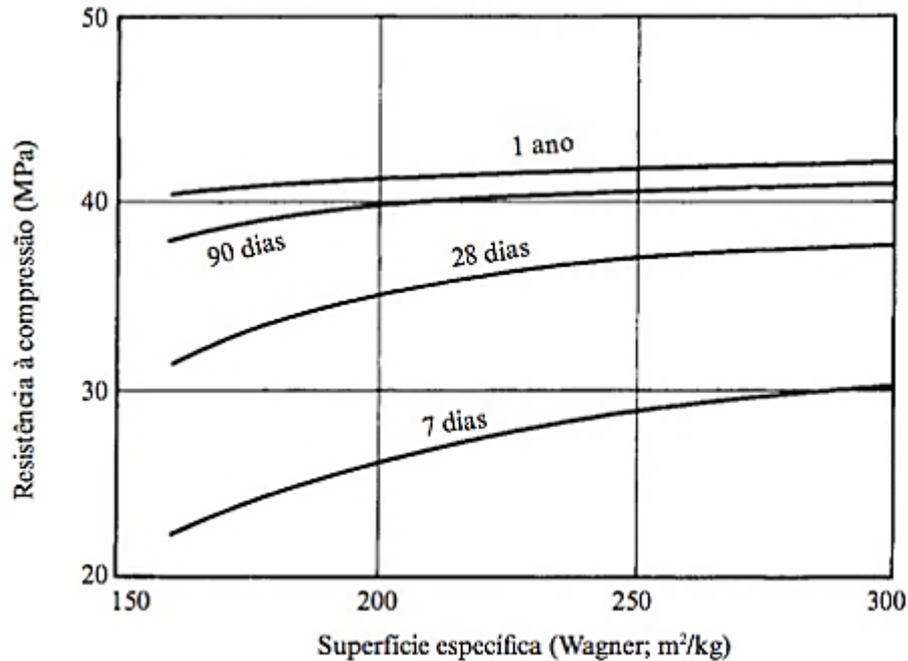
Ainda no terceiro e quarto estágios, após o segundo pico, há uma redução na velocidade de hidratação, em decorrência da difusão através dos poros dos produtos hidratados, seguido de um novo aumento na velocidade e a formação de um terceiro pico, que é atribuído à hidratação dos aluminatos (BISHNOI, 2008), quando o sulfato de cálcio já está esgotado (NEVILLE, 2016). No estágio 5, a difusão controla o processo de hidratação, diminuindo o fluxo de calor, pois os produtos da hidratação tornam-se mais densos (FONSECA, 2021). Bishnoi (2008) enfatiza que a curva é resultado de todas reações combinadas, sendo relativamente complexo identificar a evolução calorimétrica de cada fase a partir dela, e que os mecanismos e a cinética de cada uma devem ser analisados a partir de estudos específicos.

2.1.1.3 Módulo de finura

A influência do tamanho das partículas do cimento Portland nas propriedades de concretos e argamassas é temática de estudos em diversos países, que vêm modificando as especificações das dimensões continuamente, há mais de 50 anos, desde partículas mais grossas até as mais finas (KARIMI; YU; BROUWERS, 2018). A utilização de cimento com maior finura atualmente está relacionada principalmente ao ganho de resistência nas idades iniciais, visto que quanto mais finas forem suas partículas, maior a velocidade de hidratação e o ganho de resistência (Figura 10) (METHA; MONTEIRO, 2008).

Entretanto, o alto custo da moagem e o calor liberado na hidratação são alguns limitantes para a finura dos cimentos comerciais. Neville (2016) e Karimi, Yu e Brouwers (2018), inferem que a finura é proporcional à deterioração quando exposto ao ar, à propensão a reação álcali-agregado, à retração e fissuração do cimento. Quando as partículas do cimento são mais grossas, há maior tendência à desagregação do concreto, porém tende à melhores propriedades reológicas, menor retração e fissuração (KARIMI; YU; BROUWERS, 2018), sendo necessário sempre ponderar a relevância da perda de durabilidade em algumas aplicações, conforme explicita Burrows (1998).

Figura 10 - Relação da resistência à compressão com a finura do cimento Portland.



Fonte: Neville (2016).

Para Neville (1973), a existência das patologias associadas à finura são consequência das normativas de muitos países que ainda especificam apenas o módulo de finura, o teor de C_3S ou a resistência à compressão, ao invés da distribuição granulométrica. Estudos de Frigione e Marra (1976) e Celik (2009) demonstraram que ao minimizar a faixa de distribuição granulométrica e torná-la mais uniforme, pode-se maximizar a resistência à compressão de concretos e argamassas, por exemplo. Ainda assim, Neville (2016) pontua que não há uma precisão ideal para a granulometria do cimento.

No Brasil, a norma ABNT NBR 16697 (2018) especifica os valores limites de finura, estabelecidos em função do tipo e da classe do cimento, conforme apresentado na Tabela 2. Como forma de controle de qualidade na indústria, pode-se determinar a finura a partir do método de ensaio descrito nas normas ABNT NBR 11579 (2013) e ABNT NBR 16372 (2015), a qual é dada pela porcentagem em massa retida na peneira de malha $75\ \mu\text{m}$ ($n^\circ 200$).

Tabela 2 - Requisitos de finura do cimento Portland estabelecidos pela ABNT NBR 16697 (2018).

Tipo de cimento	Classe de resistência	Finura (resíduo na peneira 75 µm) %
CP I, CP I-S, CP II-E, CP II-F, CP II-Z	25	≤ 12,0
	32	≤ 12,0
	40	≤ 10,0
CP III, CP IV	25	≤ 8,0
	32	≤ 8,0
	40	≤ 8,0
CP V	ARI	≤ 6,0
CPB Estrutural	25	≤ 12,0 *
	32	≤ 12,0 *
	40	≤ 12,0 *
CPB Não estrutural	-	≤ 12,0 *

* Resíduo na peneira 45 µm.

Fonte: Adaptado da ABNT NBR 16697 (2018).

2.1.2 Agregados

Os agregados, de forma geral, são materiais granulares utilizados como enchimento na composição do concreto, por representarem cerca de 75 % do volume total, e também, pelo baixo custo em comparação ao do cimento. Já foram considerados inertes por não reagirem com a água, contudo, essa denominação vem sendo reavaliada constantemente, pois as propriedades dos agregados, que derivam das características mineralógicas da rocha de origem, condições ambientais as quais foram expostas e do processamento do material, podem influenciar na resistência, durabilidade e desempenho estrutural do concreto (METHA; MONTEIRO 2008; NEVILLE, 2016).

Os denominados agregados minerais naturais, mais utilizados na fabricação de concreto, são originários de jazidas naturais e podem ser utilizados da mesma forma que são encontrados na natureza. Os agregados artificiais são todos aqueles que sofrem algum tipo de processamento industrial com a finalidade de alterar suas características mineralógicas, químicas ou físico-químicas originais (ABNT NBR 7211, 2019).

2.1.2.1 Classificação das rochas

As rochas são classificadas de acordo com a sua origem, em magmáticas, sedimentares e metamórficas, com subdivisões que as classificam ainda, de acordo com a composição mineralógica e química, estrutura cristalina, textura e granulação. As magmáticas são aquelas formadas pelo resfriamento do magma em diferentes profundidades da crosta terrestre, sendo o grau de cristalinidade e a granulação, desse tipo de rocha dependente da taxa de resfriamento do magma (QUEIROZ, 2016). O basalto, comumente utilizado como agregado, em forma de brita, é um exemplo de rocha pertencente a esse grupo. Como o composto predominante no magma é a sílica (SiO_2), o teor desse mineral é um parâmetro utilizado para classificar as rochas magmáticas em ácidas ($\text{SiO}_2 > 65 \%$), intermediárias ($55 \% < \text{SiO}_2 < 65 \%$) ou básicas ($\text{SiO}_2 < 55 \%$) (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Queiroz (2016) ressalta que essa forma de classificar as rochas é amplamente utilizada na geologia, mas que não possui conotação química.

As rochas sedimentares são aquelas resultantes da estratificação de rochas já existentes em locais diferentes dos originais, em decorrência da ação de intempéries ou de outros mecanismos de transporte (QUEIROZ, 2016). A areia, a argila, o cascalho, o silte são materiais sedimentares, e geralmente são diferenciados pelo tamanho das partículas, que conforme a norma ABNT NBR 6502 (2022) podem variar de 0,002 mm em argilas, até 60 mm em cascalhos.

As rochas metamórficas resultam de rochas magmáticas, sedimentares ou metamórficas já existentes, que tiveram a sua estrutura cristalina modificada em decorrência da reatividade química, temperatura e/ou pressão e cinética (QUEIROZ, 2016).

No Brasil, a província Paraná-Etendeka, referida estratigraficamente como Formação Serra Geral (FSG), ou Grupo Serra Geral (GSG) é fonte de rochas vulcânicas. As rochas da província Paraná-Etendeka se distribuem pelo centro-sul da América (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai), e também pelo sudoeste da África (Namíbia e Angola), visto que os eventos magmáticos de origem são datados do Cretáceo Inferior, período que precede a separação do sul de Gondwana. A FSG é formada por derrames cuja composição química das rochas varia do basalto ao riolitos e pode ser subdividida em: Formação Esmeralda – rochas básicas - basaltos, Formação Palmas – rochas ácidas – dacitos, riolitos, Formação Vale do Sol – rochas

básicas - andesitos basálticos e Formação Torres - rochas básicas - basaltos, andesitos basálticos e andesitos (ROSSETTI *et al.*, 2018). No Rio Grande do Sul, especificamente, o mapeamento dos fluxos de magma revela a predominância de basaltos, com escoamentos intermediários de material ácido nas porções mais altas da FSG (IBGE, 1986).

2.1.2.2 Granulometria

Para a produção de concreto, normalmente utilizam-se os chamados agregados graúdo e miúdo. O agregado graúdo é aquele cujas dimensões das partículas variam de 4,75 mm a 75 mm, enquanto no agregado miúdo as dimensões das partículas são menores que 4,75 mm. Essas especificações são dadas pela norma ABNT NBR 7211 (2019), que determina a classificação do agregado e as suas dimensões por meio de ensaio da composição granulométrica (ABNT NBR NM 248, 2003), a partir de peneiras com aberturas estabelecidas pela norma ABNT NBR NM ISO 3310-1, conforme Tabela 3.

Contudo, além da classificação dimensional, a distribuição granulométrica dos agregados deve atender os limites das Tabelas 4 e 5. Para o agregado miúdo, pode-se adotar dimensões distintas das estabelecidas, desde que sejam feitos estudos que demonstrem a sua aplicabilidade (ABNT NBR 7211, 2019).

Tabela 3 - Conjunto de peneiras das séries normal e intermediária.

Série	Abertura da malha (mm)															
	75	-	-	37,5	-	-	19	-	9,5	-	4,75	2,36	1,18	0,6	0,3	0,15
Normal	75	-	-	37,5	-	-	19	-	9,5	-	4,75	2,36	1,18	0,6	0,3	0,15
Intermediária	-	63	50	-	31,5	25	-	12,5	-	6,3	-	-	-	-	-	-

Fonte: ABNT NBR 7211 (2019).

Tabela 4 - Limites da distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISO 3310-1)	Porcentagem, em massa, retida acumulada			
	Limites inferiores		Limites superiores	
	Zona utilizável	Zona ótima	Zona ótima	Zona utilizável
9,5 mm	0	0	0	0
6,3 mm	0	0	0	7
4,75 mm	0	0	5	10
2,36 mm	0	10	20	25
1,18 mm	5	20	30	50
600 µm	15	35	55	70
300 µm	50	65	85	95
150 µm	85	90	95	100

Fonte: ABNT NBR 7211 (2019).

Tabela 5 - Limites da distribuição granulométrica do agregado graúdo.

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISO 3310-1)	Porcentagem, em massa, retida acumulada				
	Zona granulométrica d/D ^a				
	4,75/12,5	9,5/25	19/31,5	25/50	37,5/75
75 mm	-	-			0 - 5
63 mm	-	-			5 - 30
50 mm	-	-		0 - 5	75 - 100
37,5 mm	-	-		5 - 30	90 - 100
31,5 mm	-	-	0 - 5	75 - 100	95 - 100
25 mm	-	0 - 5	5 - 25 ^b	87 - 100	
19 mm	-	2 - 15 ^b	65 ^b - 95	95 - 100	
12,5 mm	0 - 5	40 ^b - 65 ^b	92 - 100		
9,5 mm	2 - 15 ^b	80 ^b - 100	95 - 100		
6,3 mm	40 ^b - 65 ^b	92 - 100			
4,75 mm	80 ^b - 100	95 - 100			
2,36 mm	95 - 100				

^a Zona granulométrica correspondente à menor (d) e à maior (D) dimensões do agregado graúdo.

^b Em cada zona granulométrica deve ser aceita uma variação de no máximo cinco unidades percentuais em apenas um dos limites marcados com 2. Essa variação pode também estar distribuída em vários desses limites.

Fonte: ABNT NBR 7211 (2019).

2.1.3 Água

O cimento Portland obtém propriedades adesivas ao reagir quimicamente com a água, por isso a relevância da sua composição no processo de fabricação do concreto. Mehta e Monteiro (2008) explicam que o excesso de impurezas na água de amassamento pode interferir na resistência e no tempo de pega, além de causar eflorescências no concreto e a corrosão das armaduras.

Assim, a água utilizada no amassamento do concreto deve atender aos requisitos da norma ABNT NBR 15900 (2009), que estabelece a possibilidade de utilização de águas de diversas origens, desde que analisadas as suas características físicas e químicas, e que estas estejam dentro dos limites definidos (acidez, teor de zinco, cloretos, sulfatos, álcalis e açúcares, por exemplo). Esta norma especifica ainda, que toda água potável, atendendo aos requisitos da portaria nº 518 do Ministério da Saúde, pode ser utilizada sem restrições para a preparação do concreto, incluindo a água de abastecimento público, a qual não precisa ser ensaiada.

2.1.4 Aditivos e adições

Ao incorporar um aditivo ou adição ao cimento ou concreto, pode-se alterar suas propriedades de modo que não é preciso existir uma grande variedade de cimentos especiais. Mehta e Monteiro (2008) definem como aditivos e adições todos aqueles materiais que não podem ser considerados agregados, cimento e água, e que são adicionados imediatamente antes ou durante à mistura.

A diferença entre aditivos e adições está relacionada basicamente à sua origem. Conforme Neville (2013) explica, no Brasil o termo adição se refere aos materiais de origem mineral, finamente moídos e comumente tratados como adições minerais. Por outro lado, o termo aditivo está relacionado aos produtos químicos industrializados, formulados para atender uma necessidade específica na preparação de cimentos e concretos, com classificação especificada na norma ABNT NBR 11768 (2019).

Mesmo não essenciais, o uso de aditivos e adições está cada vez mais comum, tanto que em alguns países raramente encontram-se concretos sem eles (NEVILLE, 2016). O crescente uso também se relaciona às questões ambientais, pois de acordo com o Instituto Brasileiro de Impermeabilização (2021), na tentativa de mitigar os

impactos ambientais causados pela indústria da construção civil, tem-se produzido cada vez mais concretos que exigem uma quantidade menor de cimento e água, processo que só é possível pelo uso de aditivos e adições.

2.1.4.1 Aditivos químicos

São produtos químicos formulados em laboratório, capazes de modificar as propriedades do concreto no estado fresco e/ou endurecido com o objetivo de otimizar o desempenho da matriz, sem alterar a proporção de cimento na composição. São adicionados ao concreto, conforme a norma ABNT NBR 11768-1 (2019), em quantidades em torno de 5 % da massa total de ligante, e são classificados, de acordo com suas características, conforme Quadro 2.

Quadro 2 - Classificação dos aditivos químicos para concreto.

Tipo	Propriedades
Acelerador de pega - AP	Promove a redução do tempo de pega do concreto.
Acelerador de pega para concreto projetado - APP	Promove aderência do concreto projetado ao substrato, acelera a hidratação e aumenta a resistência inicial.
Acelerador de resistência - AR	Contribui para a taxa de desenvolvimento das resistências iniciais do concreto.
Aditivo para concreto vibroprensado - CVP	Facilita a vibroprensagem do concreto.
Compensador de retração - CR	Compensa as tensões de retração do concreto.
Controlador de hidratação - CH	Controla a hidratação do cimento.
Incorporador de ar - IA	Incorpora microbolhas de ar no concreto durante a mistura, de forma uniforme, que se mantem estáveis no concreto endurecido.
Anti-segregante - MV-AS	Reduz a segregação de concretos fluidos ou autoadensáveis.
Retentor de água - MV-RT	Retém a água dentro do concreto, diminuindo o efeito de exsudação.
Redutor de água - tipo 1 - RA1	Reduz o consumo de água de concretos sem modificar sua consistência. Pode, ainda, ter o seu efeito combinado com aceleradores e retardadores de pega.
Redutor de água - tipo 2 - RA2	Elevada redução no consumo de água de concretos, em comparação ao tipo 1, sem modificar sua consistência. Podem, ainda, ter os efeitos combinados com aceleradores e retardadores de pega.
Redutor de absorção capilar - RAC	Diminui a absorção capilar por efeito físico, quando a resistência à água sob pressão é limitada ou inexistente.

Redutor de corrosão - RC	Reduz a taxa de corrosão da armadura do concreto.
Redutor de permeabilidade - RP	Reduz a permeabilidade capilar por efeito de cristalização.
Redutor de retração - RR	Reduz a retração por secagem e retração autóloga, pela diminuição da tensão superficial da água presente no concreto.
Aditivos especiais	Não classificados pela NBR 11768-1 (2019), tais como redutor de reação álcali-agregado e expansores.

Fonte: Adaptado da ABNT NBR 11768-1 (2019).

2.1.4.2 Adições minerais

As adições minerais são materiais insolúveis muito finos que podem ser adicionados ao concreto em grandes quantidades, substituindo parcialmente o cimento ou como agregado, a fim de obter um produto com propriedades físicas e químicas melhoradas. De origem natural são aquelas adições minerais que podem ser utilizadas da mesma forma que encontradas na natureza, ou que são submetidas a processos simples de britagem, moagem, fracionamento por tamanho ou ativação térmica (pós de rochas, tufos vulcânicos, argilas e folhelhos calcinados). Quando a sua origem é artificial, não são produtos primários das indústrias que o produzem, e podem exigir ou não algum tipo de processamento, como secagem e pulverização, antes da aplicação (cinzas volantes, escórias de alto forno e sílica ativa) (METHA; MONTEIRO, 2008).

As adições minerais são classificadas em função da atividade físico-química, em pozolânicas, cimentantes e fíler. O efeito físico no comportamento reológico do concreto fresco é imediato, enquanto os efeitos químicos podem se manifestar após alguns dias ou meses. As pozolânicas são materiais silicosos, ou sílico-aluminosos que reagem com o CH para formar um produto que é semelhante ao C-S-H, em composição e propriedades. As adições minerais cimentantes são capazes de formar produtos cimentantes, sem reagir com o CH obrigatoriamente, e quando reagem com o CH e com a gipsita, o processo de hidratação do cimento é acelerado. Já o fíler não tem contribuição química, mas age fisicamente sobre o empacotamento granulométrico e forma pontos de nucleação para hidratação das partículas de cimento (DAL MOLIN, 2005).

Quando utilizadas como uma substituição parcial para o cimento Portland, costumam ter um efeito retardador sobre a resistência das primeiras idades. Entretanto, são materiais baratos, efetivamente capazes de reduzir e eliminar as

inomogeneidades microestruturais que limitam a resistência da pasta de cimento hidratada, atribuídas ao hidróxido de cálcio (CH) e as outras fases cristalinas (METHA; MONTEIRO, 2008). Podem contribuir no ganho de trabalhabilidade do concreto fresco, na resistência à fissuração térmica pelo baixo calor de hidratação, no aumento da resistência final e impermeabilidade por meio do refinamento dos poros, na maior durabilidade relacionada ao ataque por sulfatos e à expansão provocada pela reação álcali-agregado. Juntamente com aditivos superplastificantes, as adições minerais também tem se mostrado eficientes contra a abrasão e a erosão superficial, por causa da baixa relação água/cimento, além das misturas de concreto fresco serem menos suscetíveis à exsudação (TAYLOR, 1997).

2.1.4.2.1 Pó de rocha

Definido pela norma ABNT NBR 7211 (2019) como um material de dimensão nominal inferior a 0,075 mm, o pó de rocha é considerado uma adição mineral classificada como fíler. Por ser um subproduto da britagem de rochas e/ou processos industriais, não possui valor comercial significativo e, em geral, é tratado como rejeito, tornando o seu descarte uma questão de relevância ambiental. Uma forma de melhor aproveitar esse tipo de resíduo é empregando-o na produção de concretos e argamassas, como um substituto parcial do cimento ou do agregado miúdo.

A aplicabilidade desta abordagem e a influência desses materiais sobre a reologia, o empacotamento de partículas e propriedades mecânicas dos materiais cimentícios dependem da sua composição química, mineralógica e granulometria, e são mostradas em diversos estudos.

Sequeira e Ghisleni (2020) evidenciaram que a substituição do cimento por pó de rocha calcária resulta em argamassas menos porosas e menos permeáveis, devido ao preenchimento dos vazios entre os grãos pelas partículas do fíler, melhorando as características no estado endurecido, sem comprometer as propriedades do estado fresco.

Nunes (2020), ao analisar as propriedades de concretos leves, concluiu que as resistências à compressão dos concretos com substituições foram inferiores ao do concreto de referência, mas ainda dentro dos limites estabelecidos pelas normativas, enquanto Campos (2015) obteve valores ótimos nos ensaios mecânicos de concretos de alta resistência, para aqueles produzidos com 12 % de substituição, atingindo um

aumento médio de 13,73 % na resistência à compressão, 15,22 % na resistência à tração e 7,03 % no módulo de elasticidade, em comparação aos concretos sem substituições.

Nos estudos desenvolvidos com a substituição do cimento por pó de granito ou mármore, Degen *et al.* (2013) apontaram que, em geral, não há uma influência no desempenho mecânico dos concretos, dadas proporções, apesar de se observar um aumento na resistência à compressão com substituição de 5 %. Rao (2016) identificou um aumento na trabalhabilidade, na resistência à compressão e à tração em concretos com até 10 % de substituição do cimento por pó de mármore. Ma (2019) encontrou valores de resistência à compressão muito próximos aos do concreto de referência com substituições.

Siqueira e Hentges (2020) avaliaram as propriedades de concretos de alto desempenho com a substituição de 10 % do cimento Portland por pó de rocha basáltica e fíler cerâmico. Foi observada uma redução nos vazios do concreto, com valores de resistência à compressão considerados satisfatórios. Qiao *et al.* (2019) utilizaram pó de rocha basáltica na composição de argamassas, e identificaram um aumento na resistência à compressão e à flexão com substituições de 10 % a 25 %, respectivamente. Gozi *et al.* (2018) apontaram que é possível substituir cerca de 10 % do cimento por pó de rocha basáltico, mantendo a resistência à compressão, sem intensificar a carbonatação do concreto.

Quando o pó de basalto é usado para produzir concreto e argamassa, o produto resultante tende a ser menos poroso e menos suscetível à penetração de agentes nocivos através dos poros (LAIBAO *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2020; DOBISZEWSKA *et al.*, 2017). O pó de basalto pode substituir até 20 % do cimento Portland em argamassas e concretos sem perda de resistência (DOBISZEWSKA *et al.*, 2017; UNCIK *et al.*, 2013), além de contribuir para a durabilidade em substituições de até 10 % do cimento (TÜRK *et al.*, 2022; SCHEINHERROVÁ *et al.*, 2022).

Sugathan (2017) substituiu parte do cimento por pó de rocha dolomítica, e obteve acréscimos nos valores de resistência à compressão e tração com substituições de até 15 %, com os máximos obtidos para 7,5 % de substituição. Bhusare e Ghodake (2019), para o mesmo tipo de pó de rocha, obtiveram os valores ótimos de resistência à compressão e à tração com 10 % de substituição, com um aumento de 10,4 % e 17,8 % respectivamente.

Da mesma forma, os pós de outras rochas, como traquito e riolito, cujas

propriedades pozolânicas as tornam favoráveis para uso em concreto, também podem ser usados (BAKI *et al.*, 2021). Além disso, alguns tipos de pós de quartzo, calcário, diabásio e granito podem ser utilizados para produzir materiais cimentícios de alto desempenho, sem perdas significativas no estado fresco e endurecido e nas características microestruturais das pastas de cimento, mesmo sem nenhuma atividade pozolânica identificada (MATOS *et al.*, 2020). Observações semelhantes foram feitas para alguns dacitos, andesitos e rochas de tufo vulcânico (ÇULLU *et al.* 2016).

Campos *et al.* (2022), através da aplicação de modelos de empacotamento de partículas, produziram um concreto com 20 % de pó de calcário, com maior resistência à compressão e menor volume de vazios, concluindo que essas substituições podem ser sustentáveis e eficazes dos pontos de vista ambientais e econômicos.

2.1.4.2.1 Cinza da casca de arroz

Dados do relatório do mês de julho de 2022, do *United States Department of Agriculture* (USDA), informam que entre os anos de 2021 e 2022 foram produzidas 513,6 milhões de toneladas de arroz no mundo. Do total, 7,3 milhões de toneladas se referem à produção brasileira, com os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina contribuindo com 75 % da safra anual, conforme dados da Associação Brasileira da Indústria do Arroz (ABIARROZ). Como consequência da produção do arroz, são geradas aproximadamente 102,7 milhões de toneladas de casca, um subproduto de baixo valor nutritivo e comercial (HOUSTON, 1972).

A grande produção residual e o baixo valor comercial fazem com que as indústrias arroseiras utilizem a casca do arroz como combustível para o beneficiamento dos grãos, no entanto, há estudos de viabilidade de sua utilização em outras aplicações, tais como na geração de energia através de termoelétricas e como fertilizante de solos (WEBER, 2001; POUHEY, 2006).

Ainda que utilizada na geração de energia, a combustão da casca de arroz produz uma cinza residual, com aproximadamente 20 % da massa do material inicial, com composição que varia em função do processo de combustão (WEBER, 2001). Quando a combustão ocorre com temperaturas entre 400 °C e 700 °C, o produto é uma cinza composta predominantemente de sílica amorfa (≥ 95 %), de elevada área superficial, de alta reatividade pozolânica e cor escura devido ao alto teor de carbonos fixos (HOUSTON, 1972).

Assim como os pós de rocha, a cinza de casca de arroz é um material residual com aplicações potenciais em concretos e argamassas, pois reage com o hidróxido de cálcio (CH) produzido durante a hidratação do cimento para formar materiais cimentícios adicionais, em função da alta reatividade da sílica amorfa que a constitui (LIN *et al.*, 2003). A cinza da casca de arroz pode diminuir o calor da hidratação do cimento, melhorar a trabalhabilidade do concreto fresco e sua resistência à corrosão (GIVI *et al.*, 2010), além de reduzir a porosidade de argamassas e concretos (KRISHNA *et al.*, 2016).

Ao incorporar a cinza da casca de arroz (RHA) aos concretos e às argamassas, como substituto parcial do cimento, Trindade (2012), concluiu que é possível substituir até 15 % do cimento, sem que ocorram alterações relevantes nas propriedades do concreto, enquanto Kachwala *et al.* (2015) e Alvarenga (2016), concluíram que a substituição pode chegar até 20 %. Tashima (2006) e Sell *et al.* (2019), e observaram o aumento na resistência à compressão de argamassas com substituições de até 15 %, com o incremento chegando a 40 % nos estudos de Tashima (2006). Sanusi *et al.* (2014) e Swiderski (2019) obtiveram, ainda, argamassas com maior resistência à tração e ao ataque de sulfatos.

Embora a substituição ideal substituição ideal do cimento por cinza da casca de arroz varie entre 0 e 20 % em termos de trabalhabilidade e resistência, é importante observar que a RHA sozinha pode não ser suficiente para garantir a durabilidade a longo prazo do concreto, inibidores de corrosão e práticas adequadas de projeto e construção também podem ser necessários.

2.2 DURABILIDADE DO CONCRETO

O conceito de durabilidade está relacionado a uma extensa vida útil do concreto, durante a qual a estrutura deve permanecer estável, segura e eficiente, sem que sejam necessárias grandes intervenções (ABNT NBR 6118, 2014). A vida útil mínima de projeto de estruturas de concreto é de 50 anos (ABNT NBR 15575, 2021), contudo, agentes agressivos (de natureza química e/ou física) presentes em certos ambientes, frequentemente implicam em falhas prematuras, problematizando questões relacionadas à durabilidade. O aumento dos custos da construção e a conservação de recursos naturais, com o uso de materiais mais duráveis, tem motivado estudos acerca da durabilidade, em busca da compreensão dos

mecanismos de degradação de matrizes cimentícias por meios agressivos, com o objetivo de desenvolver concretos com bom desempenho nesses ambientes (METHA; MONTEIRO, 2008).

A deterioração do concreto pode ocorrer através de uma variedade de processos químicos ou físicos, que na prática se sobrepõem, como erosão por abrasão, erosão por cavitação, fraturamento por congelamento, solubilização dos elementos do concreto por águas ácidas, ação de águas sulfatadas e reatividade dos agregados com os álcalis do cimento (TAYLOR, 1997). Independente da natureza, a maior parte desses fenômenos depende dos mecanismos de transporte de agentes agressivos externos pelos poros e fissuras.

No concreto, material multifásico e poroso, os mecanismos de transporte estão relacionados com a formação da sua estrutura durante o processo de hidratação da pasta de cimento, e dependem do processo de fabricação e dos materiais que o constituem. Os caminhos formados pelos poros e vazios da microestrutura, constituem uma rede que conecta o exterior ao interior do concreto e possibilita o transporte das substâncias agressivas. Vazios maiores que 0,1 μm favorecem o transporte de massa por difusão, migração iônica, capilaridade e permeabilidade, enquanto os menores que 0,1 μm permitem apenas a difusão gasosa e iônica e a migração iônica (RIBEIRO, 2018).

Como a deterioração do concreto ocorre geralmente em ambientes aquosos, pois as moléculas de água são capazes de penetrar em cavidades e poros muito finos e agem como veículo para transporte dos íons agressivos, além de participar das reações químicas entre os agentes agressivos externos e as fases cimentícias, a difusão predomina entre os mecanismos de transporte de agentes agressivos (FUSCO, 2008; ALEXANDER *et al.*, 2013).

2.3 DETERIORAÇÃO DO CONCRETO POR ÁCIDOS ORGÂNICOS

Em uma pasta de cimento Portland bem hidratada, a fase sólida é composta por hidratos de cálcio relativamente insolúveis (C-S-H, CH e C-A-S-H), em estado de equilíbrio químico estável com a solução dos poros de alto pH, que em função da concentração dos íons de Na^+ , K^+ , OH^- , pode variar entre 12,5 e 13,5 (METHA; MONTEIRO, 2008). Águas ácidas são particularmente danosas para o concreto, porque a redução da alcalinidade da solução dos poros promove desestabilização

química dos produtos de hidratação dos materiais cimentícios (BERTRON, 2013).

A dissolução das fases hidratada e anidra e a precipitação dos produtos recém-formados são reações que, geralmente, ocorrem na superfície externa do concreto e progridem em direção ao interior, criando uma camada alterada com propriedades físicas e mecânicas inferiores as da camada não alterada (BERTRON, 2013). Uma reação ácido-base entre o ácido das fases hidratada e anidra resulta em sal e água, e pode ser escrita conforme a reação da reação da Equação (8).



Em ambientes agroindustriais, as estruturas de concreto são expostas a resíduos aquosos com composição variável que incluem, inicialmente, compostos orgânicos complexos em solução ou suspensão, minerais e microrganismos, cujo metabolismo produz ácidos orgânicos. Em geral, as soluções residuais são compostas pela combinação de mais de um ácido (Quadro 3), mas o ataque resultante à matriz cimentícia não é, necessariamente, a sobreposição do ataque de cada ácido (BERTRON *et al.*, 2009; LARREUR-CAYOL *et al.*, 2011). Para atender a durabilidade mínima imposta pelas normativas, esses ambientes exigem concretos resistentes à corrosão.

A deterioração do concreto por águas ácidas se deve às transformações dos compostos de cálcio do concreto endurecido em sais de cálcio do ácido agressor. Os ácidos essencialmente agressivos são aqueles que formam sais solúveis em água e que permitem a renovação do ataque até a destruição completa do concreto. Quando há a formação de sais insolúveis, após o primeiro ataque a reação agressiva é interrompida pela camada protetora composta pelos sais formados na superfície do concreto. No entanto, efeitos deletérios suplementares podem ser induzidos pela pressão provocada pela formação de sais expansivos que fissuram a matriz cimentícia, modificando as propriedades mecânicas e facilitando a penetração dos agentes agressivos (FUSCO, 2008; DE BELIE, 2000).

Quadro 3 - Ácidos dos resíduos das agroindústrias.

Indústria	Resíduo	Ácidos	Concentração (mmol/L)
Vinícola	Vinhaça da uva	Tartárico	3,2 - 8,7
		Acético	3,2 - 5,0
		Lático	2,2 - 5,6
		Succínico	0,3 - 6,8
		Málico	0,5 - 0,8
		Total (máx)	26,9
Açúcar	Vinhaça da cana de açúcar	Lático	18,0 - 80,4
		Glicólico	12,0 - 25
		Cítrico	1,7 - 10,4
		Trans-aconítico	0,2 - 4,8
		Cis-aconítico	0,1 - 2,8
		Oxálico	0,08 - 0,8
		Fumárico	0,1 - 0,4
		Total (máx)	124,2
Laticínios	Soro de leite	Acético	14,0
		Cítrico	9,2 - 9,6
		Lático	3,4 - 5,7
		Propionico	1,0
		Bútrico	0,6
		Total (máx)	30,9
Criação de animais	Fluidos de silagem	Lático	55,3 - 63,7
		Acético	25,3 - 28,3
		Bútrico	4,0
		Propionico	3,1
		Total (máx)	99,1
	Estrume líquido	Acético	31,7 - 213,0
		Bútrico	1,1 - 28,8
		Propionico	5,4 - 37,8
		Total (máx)	279,6

Fonte: Adaptado de Larreur-Cayol *et al.* (2011).

Outros parâmetros químicos e físicos como as constantes de dissociação, a mono ou poliacidez dos ácidos, as constantes dos complexos organometálicos e as propriedades físicas dos sais formados também podem influenciar na agressividade dos ácidos orgânicos à matriz cimentícia. Para aqueles cujos sais de cálcio são solúveis em água, o principal parâmetro para expressar a agressividade é a constante de dissociação (BERTRON; DUCHESNE, 2013).

Os ácidos orgânicos são caracterizados como ácidos fracos por serem dissociados parcialmente em soluções aquosas. A formação de soluções ácidas, a partir de ácidos orgânicos, é dada de forma geral, pela reação da Equação (9), e por uma constante de dissociação, K_a , e um pK_a (Equações (10) e (11)), para monoácidos.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{X}^-]}{[\text{XH}]} \quad (10)$$

$$\text{pK}_a = -\log [K_a] \quad (11)$$

As reações de diácidos e tri-ácidos ocorrem da mesma forma que para os monoácidos, entretanto, são dadas por duas e três reações e constantes de dissociação, respectivamente (BERTRON; DUCHESNE, 2013). O Quadro 4 apresenta a fórmula química e a constante de dissociação dos principais monoácidos orgânicos encontrados nos efluentes agrícolas. A reação desses ácidos com a pasta de cimento resulta em sais de cálcio de elevada solubilidade em água. Bertron *et al.* (2005), mediante à testes de dissolução, demonstraram que a agressividade de monoácidos orgânicos com sais solúveis está relacionada às constantes de dissociação (K_a) e ao pK_a . Quanto maior o valor de K_a (ou menor pK_a) mais forte é o ácido. Os ácidos acético, propiônico, butírico e iso-butírico foram considerados igualmente agressivos, com valores de pK_a próximos, enquanto o ácido láctico mais agressivo.

Quadro 4 - Fórmulas e constantes de dissociação dos monoácidos orgânicos de efluentes agroindustriais.

Ácido	Acético	Propiônico	Butírico	Iso-butírico	Valérico	Lático
Fórmula	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
pK_a em 25°C	4,76	4,87	4,81	4,85	4,8	3,86

Fonte: Adaptado de Bertron e Duchesne (2013).

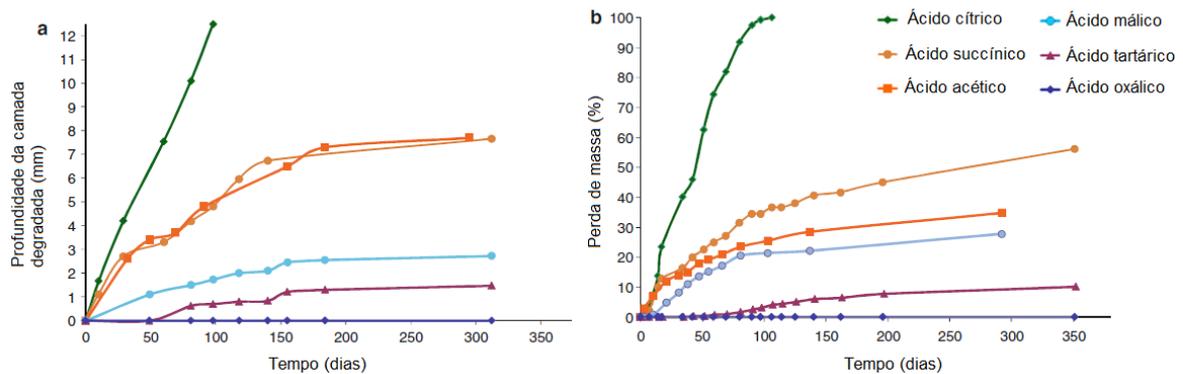
Considerando o equilíbrio químico, toda solução com pH menor que 12,5 é potencialmente agressiva ao concreto. Contudo, Larreur-Cayol *et al.* (2011) e Bertron *et al.* (2013) evidenciaram em suas investigações que o pH não é um parâmetro suficiente para caracterizar o quão agressivo o meio ácido é ao concreto. Para tanto, soluções com a mesma concentração de ácidos e, hidróxido de sódio em diferentes quantidades (para elevar o pH até 4) foram utilizadas. O pH da solução de ácido oxálico foi mantido em 0,85 em função da reação entre o hidróxido de sódio e o ácido

oxálico formar sal oxalato de sódio, que é insolúvel em água, e poderia interferir na análise dos mecanismos de degradação.

A Figura 11 mostra os resultados que evidenciam a maior agressividade do ácido cítrico, enquanto o ácido oxálico, ainda que com um pH bem menor que o das outras soluções, não foi agressivo à matriz cimentícia, mantendo a profundidade degradada e a perda de massa iguais a zero no período. Neste caso, quando os sais de cálcio são solúveis, a agressividade poderia estar relacionada à poliacidez, visto que a tri-acidez do ácido cítrico seria causa da cinética de alteração mais alta, em comparação com a dos demais ácidos (Larreur-Cayol *et al.*, 2011).

A complexação de cátions, provenientes da dissolução da pasta de cimento também podem ter influência na agressividade do ácido sobre o concreto, acelerando a cinética das reações entre os ácidos e a matriz cimentícia, pois para os ácidos acético, láctico e butírico, por exemplo, as reações que levam a formação de complexos são preponderantes sobre as que levam a formação de sais, no entanto são poucos os estudos que investigam esse fenômeno (BERTRON; DUCHESNE, 2013).

Figura 11 - Cinética de degradação dos corpos de prova imersos em soluções de ácido orgânico, de acordo com o tempo de imersão: (a) profundidade da camada degradada e (b) perda de massa.



Fonte: Adaptado de Larreur-Cayol *et al.* (2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e as metodologias utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa serão descritos neste Capítulo. Para analisar a influência das adições minerais na resistência à corrosão de concretos, preliminarmente foram produzidas dez misturas de concreto: uma convencional e nove modificadas, com as adições minerais substituindo uma fração da massa do cimento Portland. Todas as misturas, compostas de aglomerante, agregados, água e superplastificante, foram analisadas quanto à trabalhabilidade e resistência à compressão axial. A mistura convencional e outras três misturas modificadas foram utilizadas no desenvolvimento do estudo de resistência à corrosão por ácidos orgânicos.

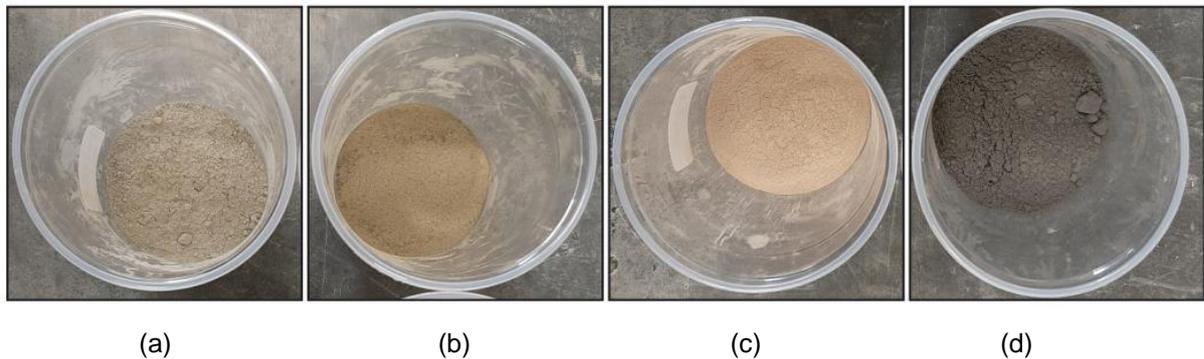
3.1 MATERIAIS

A seguir serão descritas as características dos materiais estudados, os critérios de escolha de cada um, para sua caracterização.

3.1.1 Aglomerantes

Na composição dos concretos deste estudo, o cimento e as adições minerais são tratados como aglomerantes (Figura 12), pois parte da massa do cimento foi substituída pela mesma massa da adição mineral, nos concretos modificados. O cimento, fabricado pela InterCement Brasil S.A, é classificado como cimento Portland pozolânico resistente à sulfatos (CPIV), conforme especificações da ABNT NBR 16697 (2018) e ABNT NBR 5736 (1991). A pozolanicidade, dada pela mistura de materiais silicosos ou silicoaluminosos (pozolânicos) (TAYLOR, 1997), e a resistência a sulfatos dada pelo limite até 8 % de C_3A , ou por teores de 25 a 40 % de materiais pozolânicos na composição no clínquer Portland, que também contribui com certa resistência a ambientes agressivos (NEVILLE, 1973; DE BELIE *et al.*, 1996; DE BELIE, 1997), influenciaram na escolha do CPIV na fabricação de concretos deste estudo. O material, fabricado na unidade de Nova Santa Rita/RS, é comercializado em embalagens de 50 kg, a qual menciona que ele é composto por silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio, sulfato de cálcio, material carbonático e pozolanas, sem especificar o teor de cada um na sua composição química.

Figura 12 - Aspecto visual dos aglomerantes: (a) CPIV, (b) FPD, (c) FPA e (d) RHA.



Fonte: A Autora.

As adições minerais são dois tipos de pós de rochas e um tipo de cinza de casca de arroz. Os pós de rochas (FPD e FPA), subprodutos da indústria de britagem do estado do Rio Grande do Sul, são materiais finamente divididos que se acumulam nos moedores de rocha. Coletados no local de armazenamento junto às pedreiras, os pós de rochas são provenientes de rochas ígneas vulcânicas da FSG.

A cinza da casca de arroz (RHA), também denominada sílica da casca de arroz, foi fornecida pela Sílica Verde do Arroz Ltda, na cidade de Alegrete/RS, e consiste essencialmente de sílica pura na forma não cristalina (MARAGON *et al.*, 2013). O beneficiamento do material ocorre pela queima da casca do arroz, resíduo agrícola abundante no estado do Rio Grande do Sul que é o maior produtor de arroz em casca do Brasil (IBGE, 2023), à temperatura controlada. Os pós de rochas e a cinza de casca de arroz, até então sem valor comercial e poluentes ambientais, são potenciais materiais cimentícios suplementares e foram utilizados como recebidos, visto que processamentos adicionais contribuem para a produção de CO₂ e no custo de produção do concreto.

A RHA é uma pozolana altamente reativa que forma produtos hidratados com estruturas quimicamente mais estáveis. Da mesma forma, é possível que os pós de rocha apresentem atividade pozolânica, uma vez que os materiais pozolânicos naturais são derivados de rochas e minerais vulcânicos (METHA; MONTEIRO, 2014; TAYLOR, 1997).

3.1.2 Agregados

Os agregados são originários de formações naturais do Estado do Rio Grande

do Sul – Brasil. O agregado miúdo foi composto por 30 % de uma areia proveniente de Osório/RS (A1) e 70 % de areia proveniente da cidade de Sapucaia do Sul/RS (A2), para ajustar a composição granulométrica aos limites estabelecidos na norma ABNT NBR 7211 (2009). Como agregado graúdo, foi utilizada rocha britada (B), produzida pela Caxiense Fagundes, na cidade de Caxias do Sul/RS. A rocha de origem do agregado graúdo corresponde a um riodacito, de acordo com o Estudo de Impacto Ambiental e o Relatório de Impacto Ambiental – EIA/RIMA (PEDREIRA E CONCRETOS CAXIENSE LTDA, 2022), disponibilizado no *site* da empresa fabricante.

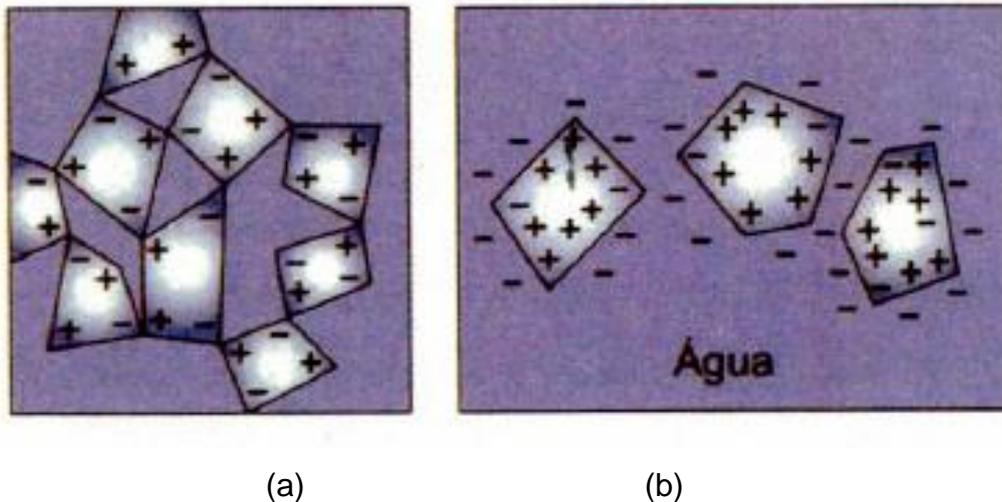
3.1.3 Água e superplastificante

Na preparação dos concretos foi utilizada a água fornecida pela rede pública de abastecimento (ABNT NBR 15900-1, 2009), que é considerada potável dentro dos padrões estabelecidos pela Portaria GM/MS Nº 888/2021, de acordo com relatórios fornecidos no site do Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Caxias do Sul/RS (SAMAE). A fim de manter a quantidade de água constante nas misturas de concreto, foi utilizado um superplastificante fabricado pela CIN Indústria e Comércio Ltda, da linha Superplast Rodo (ABNT NBR 11768-1, 2019; GRUPO RODO QUÍMICA, 2022). O produto é líquido, de coloração levemente amarelada, com densidade que varia de 1,05 g/cm³ a 1,10 g/cm³, conforme especificações do fabricante, que orienta a sua adição à mistura do concreto juntamente com a segunda porção de água, em dosagem entre 0,3 % a 1,5 % da massa do cimento.

Quando a relação água/cimento é baixa, o sistema formado não é bem disperso, por causa da alta tensão superficial da água (decorrente das ligações de hidrogênio na sua estrutura molecular) e da tendência de agrupamento (ou formação de flóculos) promovida pelas forças de atração entre as arestas, cantos e superfícies dos minerais cristalinos ou compostos finamente divididos. O aditivo superplastificante é parte do grupo de substâncias químicas tensoativas, caracterizadas por cadeias longas de moléculas orgânicas, com uma extremidade hidrofóbica e a outra hidrofílica, que possui um ou mais grupos polares como -COO⁻, -SO₃⁻, ou -NH₃⁺ (MEHTA; MONTEIRO, 2008), que ao serem introduzidos na mistura da água e cimento, alteram as forças físico-químicas na interface entre duas fases imiscíveis, e ao serem adsorvidos pelas partículas de cimento, tornam-nas hidrofílicas, resultando na

repulsão eletrostática entre as partículas de cimento, na estabilização da dispersão e no encapsulamento das partículas de cimento por moléculas de água (NEVILLE, 2013). A Figura 13 representa esquematicamente as partículas de cimento antes e depois da adição de um aditivo redutor de água (plastificante ou superplastificante).

Figura 13 – (a) Formação de agrupamentos (ou flóculos) pelas partículas de cimento e (b) dispersão das partículas de cimento após a incorporação do aditivo redutor de água.

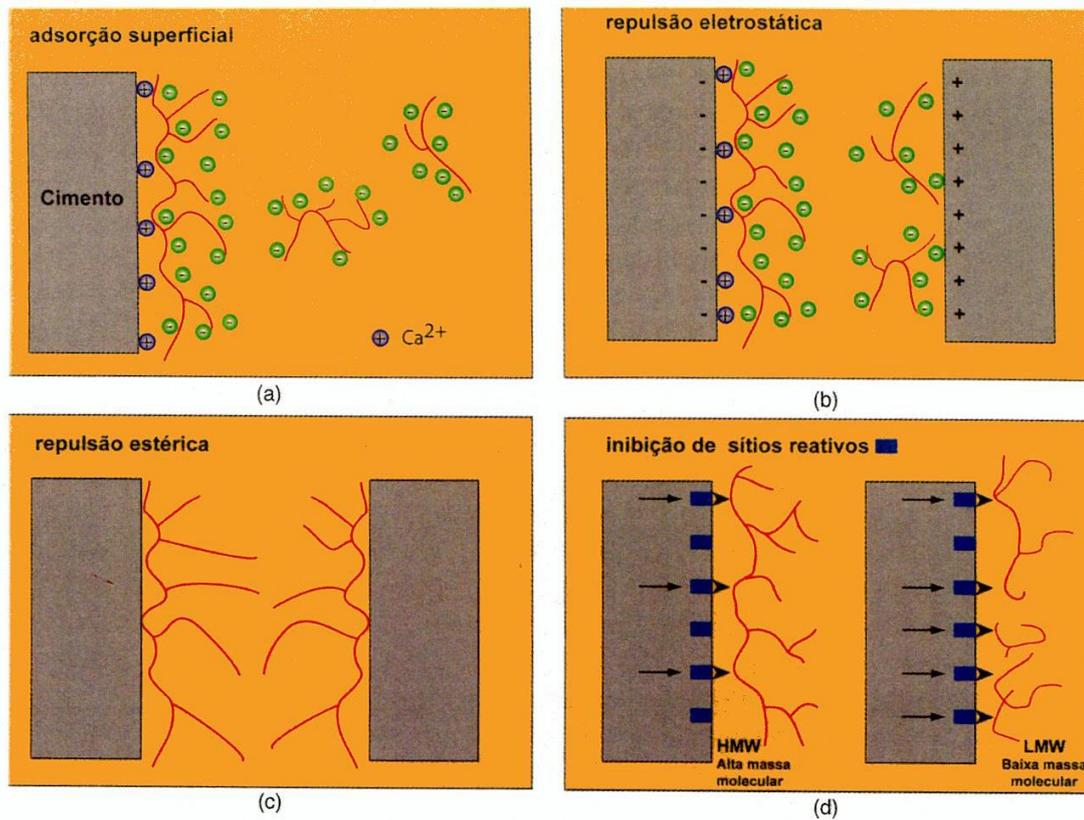


Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2008).

Os superplastificantes - grupo RA2 da norma ABNT NBR 11768-1 (2019) - cuja dosagem usual varia de 0,05 % a 2 % da massa total de aglomerante, são capazes de reduzir o teor de água em mais de 15 % e, por isso, considerados de alto desempenho. São polímeros orgânicos, compostos de sais sulfonados de melamina, condensados de naftaleno formaldeído ou à base de éter policarbolixato (PCE), com elevada massa molecular (METHA; MONTEIRO, 2008).

Nos mais recentes, à base de PCE, o mecanismo dominante de dispersão do cimento denominado repulsão estérica (COOK; MA; KUMAR, 2019). Na repulsão estérica, a cadeia polimérica principal é adsorvida na superfície da partícula de cimento, enquanto as cadeias laterais formam pequenas barreiras físicas entre as partículas, impedindo que elas se aproximem. A representação deste mecanismo é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Esquemática dos mecanismos de dispersão dos superplastificantes à base de PCE.



Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

Ainda que influenciem na velocidade de hidratação do cimento, por aumentarem a área superficial exposta à hidratação, como consequência da dispersão das partículas, os plastificantes e superplastificantes não alteram a natureza dos produtos de hidratação e a estrutura da pasta de cimento hidratada. Contudo, é importante enfatizar que a eficiência dos aditivos redutores de água depende dos teores de cimento e água, do tipo de agregado, da presença de pozolanas e também da temperatura (NEVILLE, 2016). Para a produção de concretos de resistência normal e trabalhabilidade alta, são poucos os problemas associados à compatibilidade aditivo/cimento, em função da baixa dosagem, sendo a única desvantagem o seu alto custo de fabricação.

3.1.4 Soluções agressivas

Neste estudo, a resistência dos concretos foi testada ao ácido acético e ao ácido láctico, ambos ácidos orgânicos, frequentemente encontrados em ambientes agroindustriais (LARREUR-CAYOL *et al.*, 2011). Classificados como fracos, esses

ácidos promovem a degradação rápida e intensa da matriz cimentícia e podem ser mais agressivos à matriz cimentícia que os ácidos fortes (SHI; STEGEMANN, 2000), pois a reação com o hidróxido de cálcio produz sais de cálcio muito solúveis, que são facilmente lixiviados, e promovem a decomposição dos hidratos da pasta de cimento endurecida e consequente desintegração do concreto (DE BELIE *et al.*, 2000).

Como a degradação química do concreto ocorre na presença de umidade, foram preparadas soluções ácidas com concentração de ácido de 0,28 mol/l e água da torneira. Essa mesma concentração foi utilizada nas pesquisas de Bertron *et al.* (2005a, 2007, 2009), Larreur-Cayol *et al.* (2011) e Larreur-Cayol (2012), e equivale a concentração máxima, total, de ácidos encontrada em resíduos agroindustriais (Quadro 3). A solução de ácido acético (AA) foi produzida com ácido acético glacial (99,7 %), fabricado pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA e a solução de ácido láctico (LA) com ácido l-láctico (90 %) fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratório LTDA.

Como parâmetro de comparação, foi utilizada uma solução com água da torneira saturada de hidróxido de sódio (NaOH), para a imersão das amostras de controle. O NaOH foi utilizado como fonte de álcalis para elevar o pH da água da torneira (pH \approx 7,76). O NaOH foi fabricado pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA e suas propriedades físico-químicas, juntamente com as do AA e LA estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do ácido láctico, ácido acético e hidróxido de sódio utilizado nas soluções.

Propriedades físico-químicas	Ácido acético	Ácido láctico	Hidróxido de sódio
Fórmula molecular	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₃	NaOH
pKa (25 °C)	4,76	3,86	-
Densidade (g/ml)	1,05 (25 °C)	1,20	2,13 (g/cm ³)
Peso molecular (g/mol)	60,05	90,08	40
Solubilidade em água	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Ponto de fusão (°C)	16	18	318
Ponto de ebulição inicial (°C)	117	122	1390

Fonte: Adaptado de Dinâmica Química e Labsynth (2022).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização dos materiais

Os aglomerantes foram caracterizados quanto à massa específica, o módulo de finura (ABNT NM 23, 2000; ABNT MB 3432, 1991) e distribuição granulométrica por peneiramento. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X por dispersão de energia, com um espectrômetro Shimadzu EDX-7000 na análise do CPIV e da RHA e um espectrômetro PANalytical Axios Max na análise dos pós de rochas.

O agregado miúdo foi classificado de acordo com a sua massa específica, granulometria e módulo de finura a partir dos procedimentos estabelecidos das normas ABNT NBR NM 52 (2009) e ABNT NBR NM 248 (2003). O agregado graúdo foi classificado de acordo com a sua massa específica, massa unitária, dimensão máxima, índice de absorção, módulo de finura e distribuição granulométrica, a partir dos procedimentos estabelecidos pelas normas ABNT NBR NM 53 (2009) e ABNT NBR NM 248 (2003).

3.2.2 Dosagem do concreto

A dosagem do concreto convencional foi realizada a partir dos parâmetros indicados pelas normas ABNT NBR 6118 (2014) e ABNT NBR 12655 (2022) que determinam o consumo mínimo cimento de 360 kg/m^3 e a razão máxima entre o consumo de água e o consumo de cimento de 0,45. A mistura do concreto convencional (CREF) foi dosada com 100 % da massa de aglomerante composta por CPIV, e a partir dela, foram dosadas as misturas modificadas com substituições de 5 %, 10 % e 15 % da massa de cimento pelas adições minerais (RHA, FPD e FPA). Na proporção de materiais nas misturas dos 10 tipos de concreto, apresentada na Tabela 7, a razão entre o consumo de água e o consumo de aglomerante (a/a) foi mantida em 0,45.

Todos os materiais secos foram previamente fracionados e acondicionados em embalagens identificadas (Figura 15). A água e o aditivo superplastificante foram dosados imediatamente antes do amassamento para evitar a evaporação e a perda de massa dos líquidos. A quantidade de superplastificante de cada mistura foi ajustada para obter consistência adequada ao adensamento manual dos concretos

nos moldes e reduzir a ocorrência de falhas na concretagem das amostras.

Tabela 7 - Proporção dos materiais utilizados na mistura dos concretos.

Aglomerante	Identificação da amostra	Teor de substituição da massa de cimento	Cimento (kg/m ³)	Adição mineral (kg/m ³)	Agregado miúdo (kg/m ³)	Agregado graúdo (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Razão água/aglomerante (a/a)
CPIV	1	0	370,00	0,00	804	965	167	0,45
CPIV	2	5%	351,50	18,50	804	965	167	0,45
+	3	10%	333,00	37,00	804	965	167	0,45
RHA	4	15%	314,50	55,50	804	965	167	0,45
CPIV	5	5%	351,50	18,50	804	965	167	0,45
+	6	10%	333,00	37,00	804	965	167	0,45
FPD	7	15%	314,50	55,50	804	965	167	0,45
CPIV	8	5%	351,50	18,50	804	965	167	0,45
+	9	10%	333,00	37,00	804	965	167	0,45
FPA	10	15%	314,50	55,50	804	965	167	0,45

Fonte: A Autora.

Figura 15 – Organização de materiais e equipamentos para a fabricação dos corpos de prova de concreto: (a) moldes cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura (b) aglomerantes e agregados fracionados e identificados, em sacos.



(a)

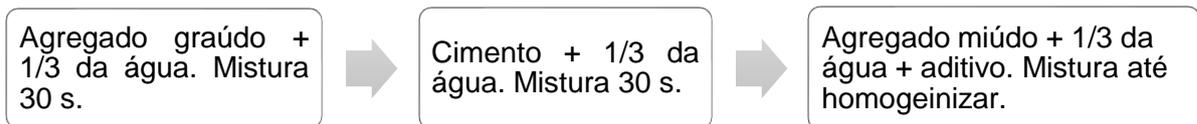
(b)

Fonte: A Autora.

A preparação dos concretos seguiu os procedimentos estabelecidos pela norma ABNT NBR 12821 (2009), respeitando a sequência de incorporação dos materiais, mostrada no fluxograma da Figura 16. Durante o amassamento dos concretos, a betoneira foi operada pelo técnico do Laboratório de Tecnologia

Construtiva (LBTEC) da UCS, e a temperatura e a umidade relativa do ar (UR) foram registradas com um termo higrômetro da marca INCOTERM, modelo T-THI-100 (Figura 17), que mede temperaturas em uma faixa de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e UR de 0 % a 100 %, ambos com resolução de 0,1.

Figura 16 - Sequência de incorporação dos materiais na preparação do concreto.



Fonte: A Autora.

Figura 17 – Processo de amassamento do concreto: (a) medição da temperatura e umidade do ambiente com termo higrômetro, (b) operação da betoneira e adição de água a mistura pelo técnico do LBTEC, (c) aspecto visual de uma das misturas de concreto durante o amassamento.



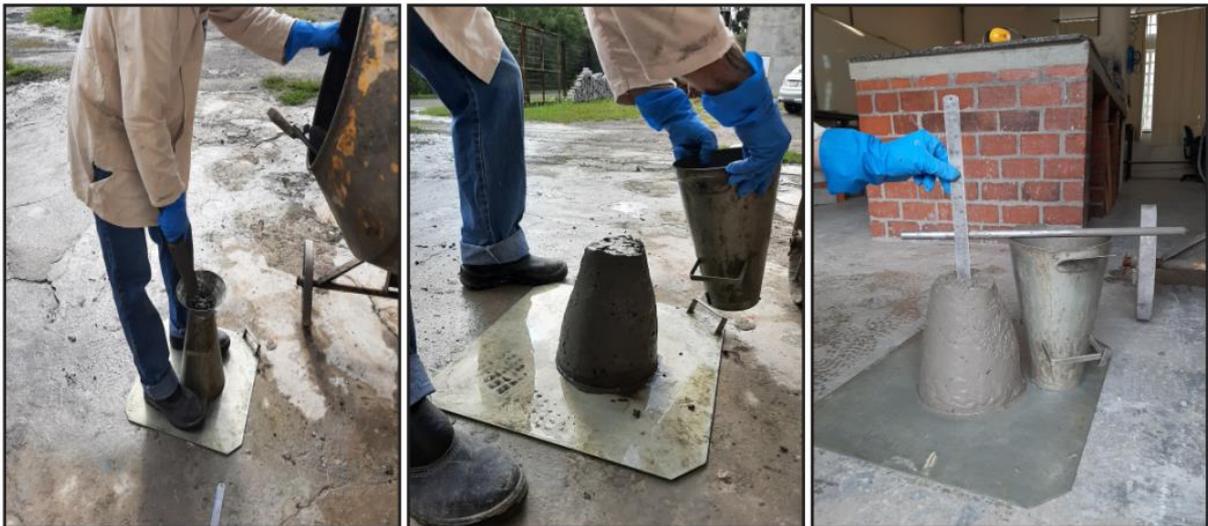
Fonte: A Autora.

3.2.3 Consistência do concreto no estado fresco

A determinação da consistência do concreto no estado fresco foi realizada de acordo com os procedimentos da norma ABNT NBR 16889 (2020). Denominado abatimento do tronco do cone (ou *slump test*), o ensaio é utilizado como um parâmetro de controle na determinação das proporções dos materiais na mistura e na reprodutibilidade do concreto e ainda permite avaliar a trabalhabilidade e a facilidade de adensamento.

Em um intervalo de no máximo 10 minutos após o amassamento, uma amostra de cada mistura de concreto foi adensada em um molde em forma de cone, com diâmetro superior de 100 mm, diâmetro inferior de 200 mm e altura de 300 mm, e imediatamente após a desmoldagem, foi medida a diferença entre a altura do molde e a altura do eixo da amostra, que é denominada abatimento (Figura 18). A trabalhabilidade não está diretamente relacionada à eficácia das adições minerais na resistência à corrosão e à compressão axial, entretanto é útil para reduzir falhas no adensamento e garantir a homogeneidade e a facilidade de manipulação dos concretos.

Figura 18 – *Slump test*: (a) enchimento do molde com concreto fresco (b) remoção do molde (c) medição do abatimento do concreto fresco.



(a)

(b)

(c)

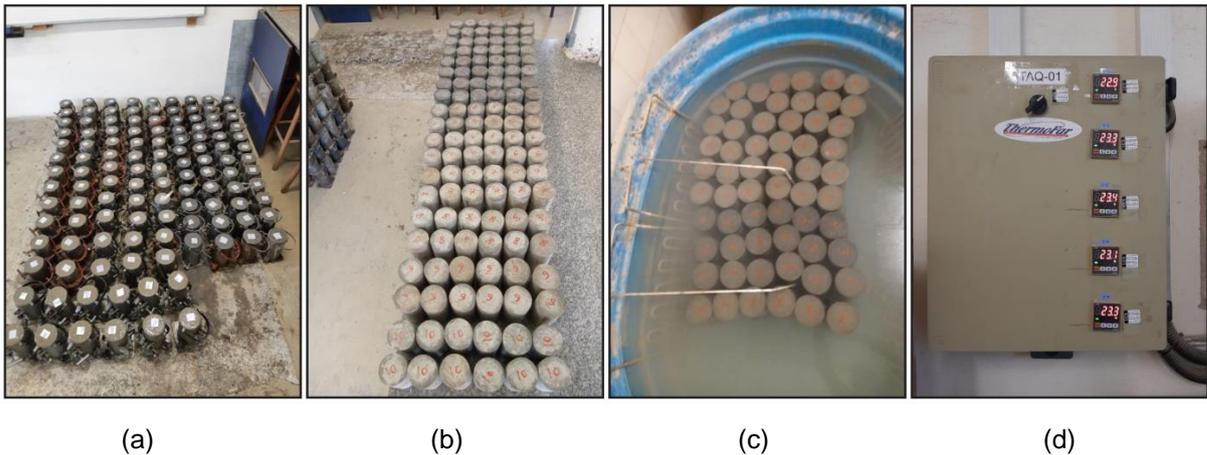
Fonte: A Autora.

3.2.4 Moldagem e cura das amostras de concreto

A moldagem das amostras de concreto foi realizada de acordo com os os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 5738 (2015). Os moldes cilíndricos, com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura, foram preenchidos com 3 camadas de concreto fresco adensadas manualmente e após, armazenados em um local com superfície plana e livre de vibrações, por 24 horas. Depois desse período, as amostras foram desmoldadas, identificadas e armazenadas em tanques com solução aquosa saturada de hidróxido de cálcio, sob temperatura controlada de 23 ± 2 °C, até os 28 dias de idade (Figura 19). Após este período, as amostras foram retiradas dos tanques

de cura e permaneceram na sala com temperatura controlada de 23 ± 2 °C até a realização dos ensaios.

Figura 19 – Moldagem e cura dos corpos de prova de concreto: (a) após moldagem (b) após remoção dos moldes (c) no tanque de cura, imersos em solução saturada de hidróxido de cálcio (d) painel de controle da temperatura do tanque de cura e da sala de armazenamento.



Fonte: A Autora.

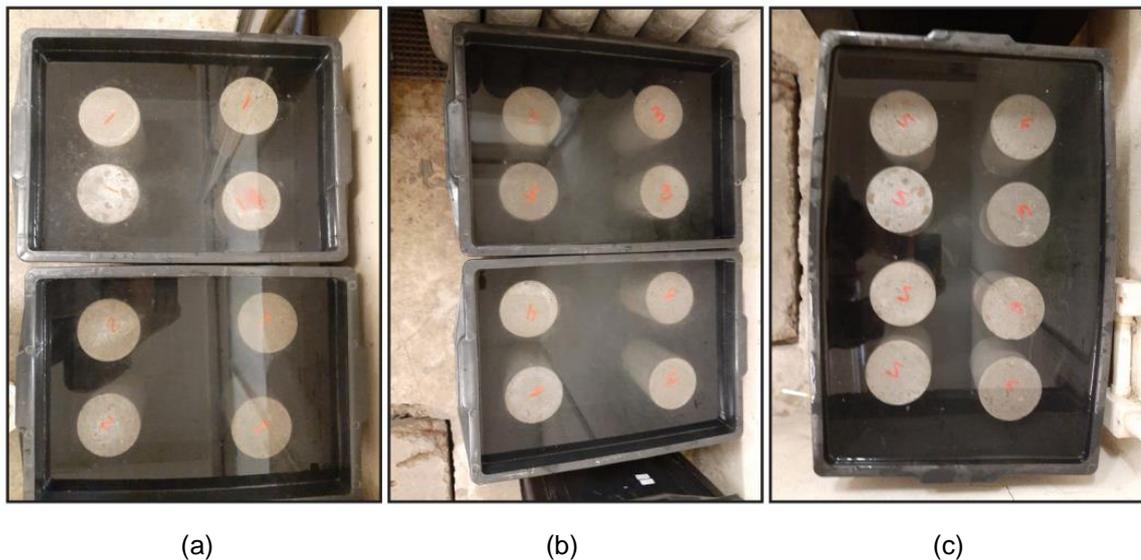
3.2.5 Ataque ácido

As amostras de concreto foram submetidas a testes acelerados de ataque dos ácidos orgânicos por meio de ensaios de imersão em solução estática. Ainda que as normativas abordem apenas metodologias de teste de corpos de prova cimentícios em ácidos fortes (ASTM C1898, 2020) e que equipamentos automatizados de aceleração da degradação tenham sido propostos (DE BELIE *et al.*, 2002), ensaios de imersão são amplamente utilizados para analisar as interações entre os materiais cimentícios e os ácidos orgânicos (LARREUR-CAYOL *et al.*, 2011; BERTRON *et al.*, 2005a; BERTRON *et al.*, 2005b; ALEXANDER *et al.*, 2013; BERTRON, 2014; WITKOWSKA-DOBREV, 2021; JACOB *et al.*, 2018; KOENING *et al.*, 2017), pela facilidade de realização, por permitir a análise da mecânica e da cinética da degradação, da cinética de lixiviação e do desempenho mecânico.

Amostras, com idade de 63 dias, foram imersas em recipientes contendo as soluções ácidas, com a razão entre o volume de líquido e volume de sólidos de 4,5 (ASTM C1898, 2020). Cada amostra foi posicionada com um afastamento mínimo de 2 cm em relação às outras e bordas do recipiente, afim de garantir o contato de toda superfície lateral da amostra com a solução de imersão (Figura 20). Os recipientes

permaneceram em ambiente com temperatura de 23 ± 2 °C, por 28 dias. Neste período, as soluções permaneceram estáticas e, aos 14 dias foram renovadas a fim de manter a concentração dos ácidos e o pH. Ciclos de monitoramento dos parâmetros de degradação das amostras ocorreram a cada 7 dias, com a retirada delas das soluções, limpeza em água corrente para eliminar partículas soltas e secagem superficial com papel absorvente. Após as medições e análises visuais, as amostras eram novamente imersas nas soluções. Em paralelo, os mesmos procedimentos foram realizados com amostras imersas em solução de água da torneira saturada com hidróxido de sódio (NaOH).

Figura 20 – Disposição dos corpos de prova de concreto nas soluções: (a) ácido acético (b) ácido láctico (c) hidróxido de sódio.



Fonte: A Autora.

3.2.6 Resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão axial, foram realizados no LBTEC da UCS, em um equipamento da marca EMIC, modelo PC 200, com capacidade nominal de 2000 kN, seguindo os procedimentos da norma ABNT NBR 5739 (2018). Trata-se de uma prensa com sensores de pressão que faz leituras indiretas da aplicação de carga no corpo de prova, visto que é medida a pressão no sistema hidráulico do equipamento, calibrada periodicamente conforme norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2017). Para a realização adequada dos ensaios de resistência à compressão axial, as amostras tiveram as superfícies (topo e base) cortadas com uma retífica da marca

Setor Industrial, modelo FULL, de modo que se tornassem planas e perpendiculares ao eixo longitudinal da amostra. A retífica é automática, específica para corpos de prova de concreto de forma cilíndrica e opera com um disco diamantado para corte e sistema de refrigeração à água. Os equipamentos são mostrados na Figura 21.

Amostras de concreto foram ensaiadas com idades de 28 e 63 dias e imediatamente após a finalização dos testes de imersão nas soluções ácidas. Para não interferir nas medidas dos ensaios de compressão, a camada degradada das faces circulares (topo e base) das amostras submetidas ao ataque ácido foi removida por corte, também com o uso da retífica.

Figura 21 – Prensa hidráulica (a) e retífica (b) do LBTEC.



(a)

(b)

Fonte: A Autora.

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura das amostras de concretos ensaiadas quanto a resistência à compressão, com 28 dias de idade, foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na obtenção das imagens foi utilizado o *Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope* (FEG-SEM MIRA3, TESCAN), no modo de dispersão de elétrons retroespalhados (BSE), operando a 15 kV, disponível no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. Antes da análise, as amostras (Figura 22), foram secas e recobertas com carbono por *magnetron sputtering*, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica da superfície dos concretos.

Figura 22 – Amostras dos concretos preparadas para análise por MEV.



Fonte: A Autora.

3.2.8 Parâmetros de degradação

O monitoramento da degradação das amostras de concreto imersas nas soluções foi realizado pela variação das dimensões e da massa, resistência à compressão axial, inspeção visual, alterações químicas na solução agressiva e fluorescência de raios X das camadas alterada e não alterada. Antes e durante o período de imersão, foram registradas a massa e as dimensões das amostras, com uma balança com precisão de $\pm 0,1$ g e paquímetro digital com precisão de $\pm 0,01$ mm, respectivamente.

O paquímetro digital também foi utilizado na medição da profundidade da camada degradada, delimitada pela pulverização de fenolftaleína em solução 1 % alcoólica sobre a seção transversal das amostras. A fenolftaleína é um indicador que adquire coloração rosa intensa em meios de $\text{pH} > 12$ e incolor em meios de $\text{pH} < 8$. O pH das soluções foi medido, a cada ciclo, com um pHmetro portátil de precisão ± 0.01 . A concentração de cálcio, sódio e potássio nas soluções de imersão foi medida aos 14 e 28 dias, por um fotômetro de chama (DM-62, Digimed). A mineralogia da camada alterada e da camada não alterada das amostras foi analisada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro Shimadzu EDX-7000 do LCMat I da UCS.

3.2.9 Análise estatística

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado utilizando-se o teste t de duas amostras com variâncias desiguais (teste t de Welch), que compara as médias populacionais de dois grupos. O teste t de Welch assume que os grupos são independentes, têm distribuições normais, suas variâncias são desiguais e a diferença entre as médias é conhecida. A hipótese nula (H_0) assume que a diferença conhecida entre os grupos está correta. Quando a diferença conhecida é zero, a hipótese nula assume que as médias dos grupos são idênticas. A análise estatística foi conduzida com nível de significância (α) de 0,05 e tamanho do efeito de 0,5, com o uso *software online* disponível no *site* Statistics Kingdom.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos nos ensaios descritos no procedimento experimental.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Aglomerantes

As composições químicas do cimento (CPIV), da cinza da casca de arroz (RHA) e dos pós de rocha (FPD e FPA), determinadas por fluorescência de raios X, são apresentadas na Tabela 8, onde também constam a massa específica e o módulo de finura. A análise por FRX limitou-se aos principais elementos presentes nos materiais e demonstra conteúdos composicionais diferentes entre os aglomerantes.

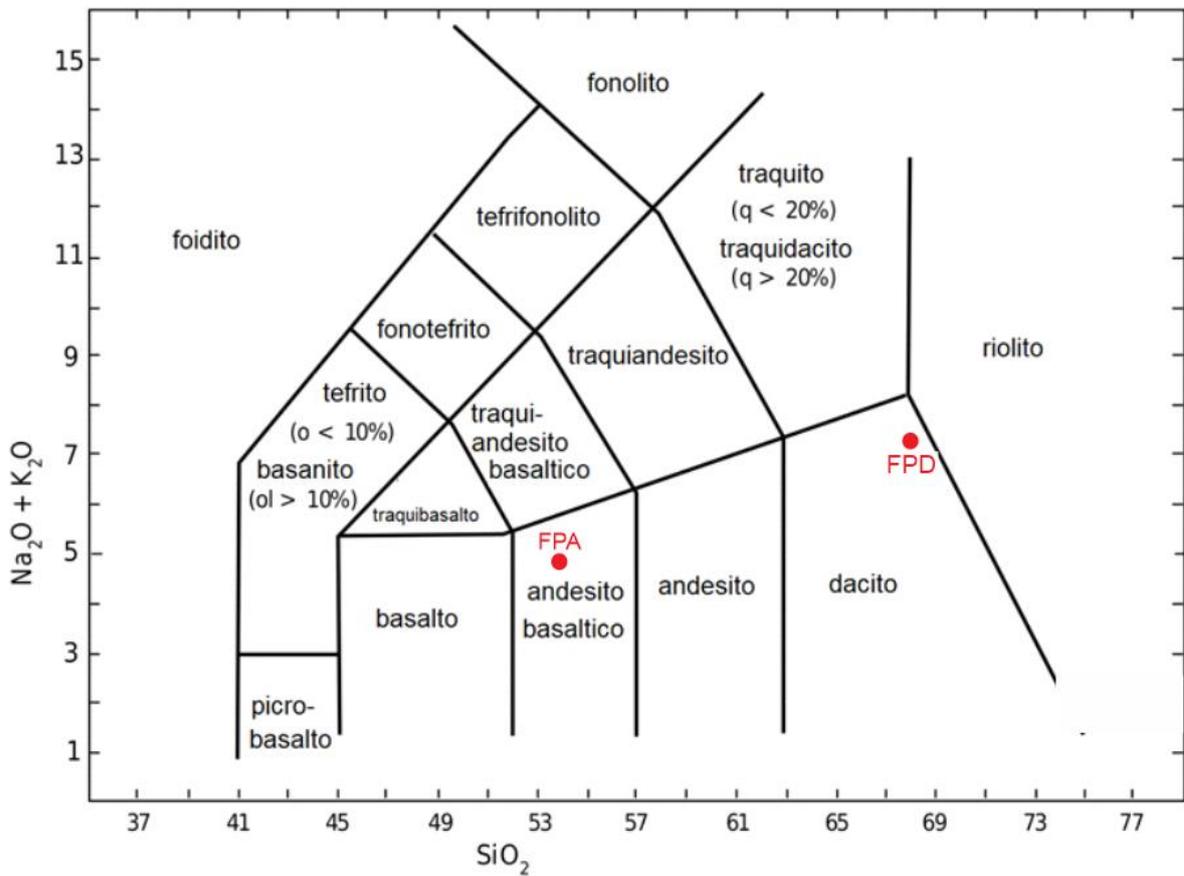
Tabela 8 - Composição química (% de massa), massa específica e módulo de finura dos aglomerantes.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SrO	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Massa específica (g/cm ³)	Módulo de finura
CPIV	33,91	42,18	9,62	4,40	4,12	2,94	1,60	0,65	0,27	0,12	-	-	2,67	0,35
RHA	94,41	0,89	-	0,78	0,09	-	1,77	-	-	0,35	1,65	-	2,05	1,18
FPD	68,80	2,19	12,90	-	5,01	0,72	4,59	0,55	-	0,11	0,21	2,71	2,57	2,96
FPA	53,71	7,22	12,31	-	15,89	3,25	1,61	1,92	-	0,21	0,29	2,86	2,93	49,98

Fonte: A Autora.

Os pós de rochas foram classificados quanto a rocha de origem, por meio do diagrama TAS (total álcalis x sílica) (Figura 23), desenvolvido por Le Bas (1986), que identifica rochas vulcânicas com base na comparação do teor total de álcalis (Na₂O + K₂O) e o teor total de sílica (SiO₂) da sua composição química. Portanto, o FPD é pó de rocha dacito, enquanto o FPA é pó de rocha andesito basáltico. Na FSG, o FPD se assemelha aos dacitos da Formação Palmas, e o FPA aos andesitos basálticos da Formação Vale do Sol (ROSSETTI *et al.*, 2018).

Figura 23 - Classificação dos pós de rocha quanto à rocha de origem de acordo com o diagrama TAS: FPD (dacito) e FPA (basalto andesítico).



Fonte: Adaptado de Le Bas (1986).

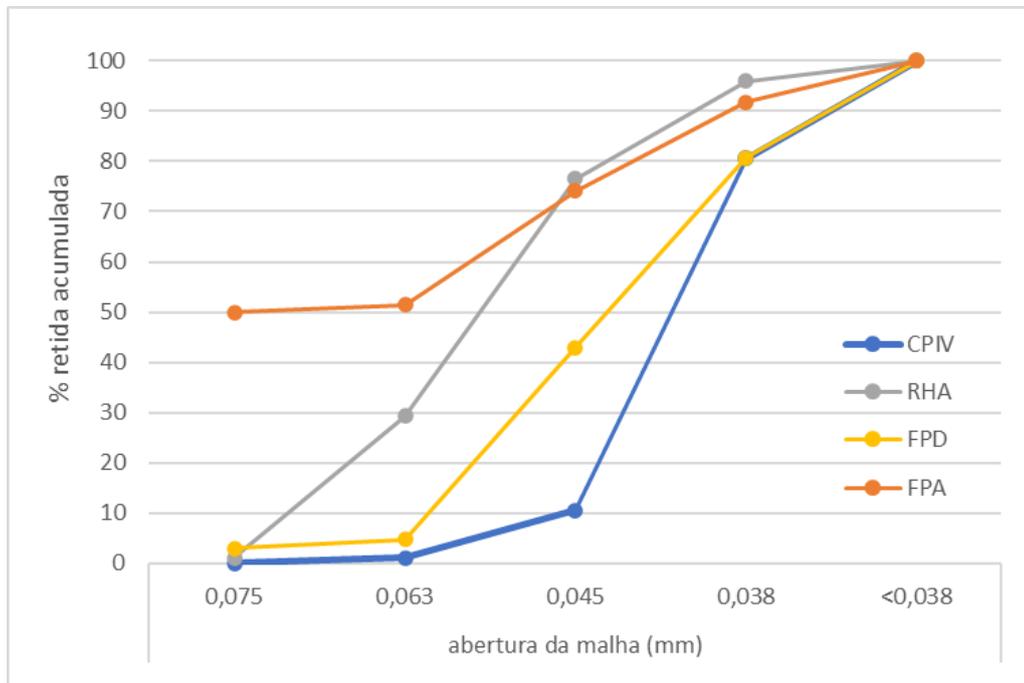
A distribuição granulométrica dos aglomerantes é apresentada nas Figuras 24 e 25.

Figura 24 – Aspecto visual dos aglomerantes após distribuição granulométrica: (a) peneiras de ensaio, (b) CPIV, (c) FPA, (d) FPD e (e) RHA.



(a) (b) (c) (d) (e)
Fonte: A Autora.

Figura 25 - Distribuição granulométrica dos aglomerantes utilizados na produção dos concretos.



Fonte: A Autora.

4.1.2 Agregados

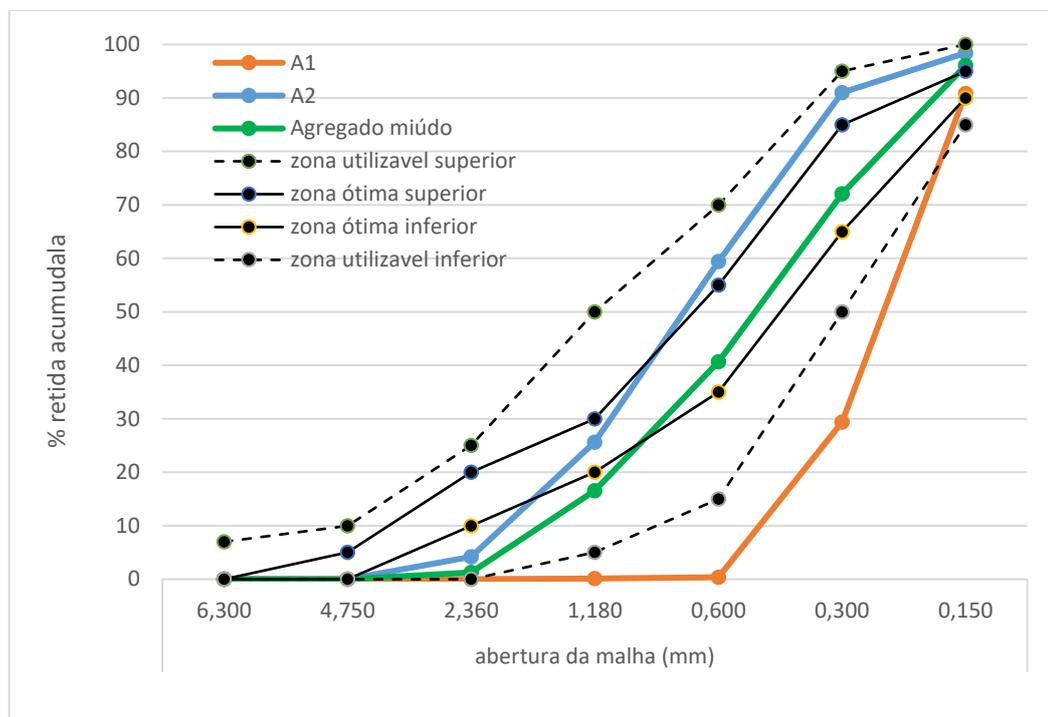
O aspecto visual e os resultados da caracterização dos agregados são apresentados na Figura 26 e Tabela 9, respectivamente. A distribuição granulométrica dos agregados está representada na Figura 26, onde a zona utilizável, a zona ótima, o limite superior e o limite inferior plotados são valores descritos na ABNT NBR 7211 (2019). As areias que compõem o agregado miúdo são classificadas, quanto à granulometria e tamanho máximo do grão, em areia fina (A1) e areia média (A2). O agregado graúdo se enquadra na zona granulométrica 9,5/25 e é classificado como brita 1, com forma cúbica (Figura 26).

Tabela 9 - Propriedades físicas dos agregados (areias e brita).

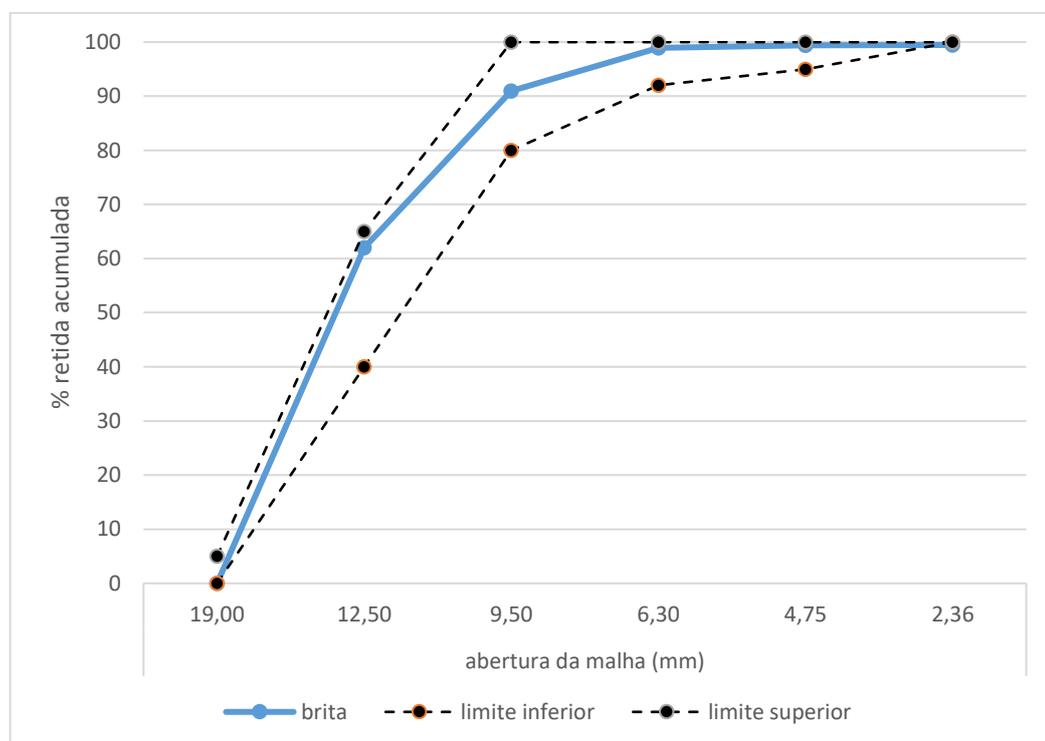
	Massa específica (g/cm ³)	Massa unitária solta (g/cm ³)	Módulo de finura	Dimensão máxima (mm)	Índice de absorção (%)
Areia fina (A1)	2,60	1,43	1,21	2,36	-
Areia média (A2)	2,62	1,46	2,78	4,75	-
Brita – Tipo 1	2,61	1,42	7,80	19,00	6,80

Fonte: A Autora.

Figura 26 - Distribuição granulométrica dos agregados: (a) miúdo e (b) graúdo.



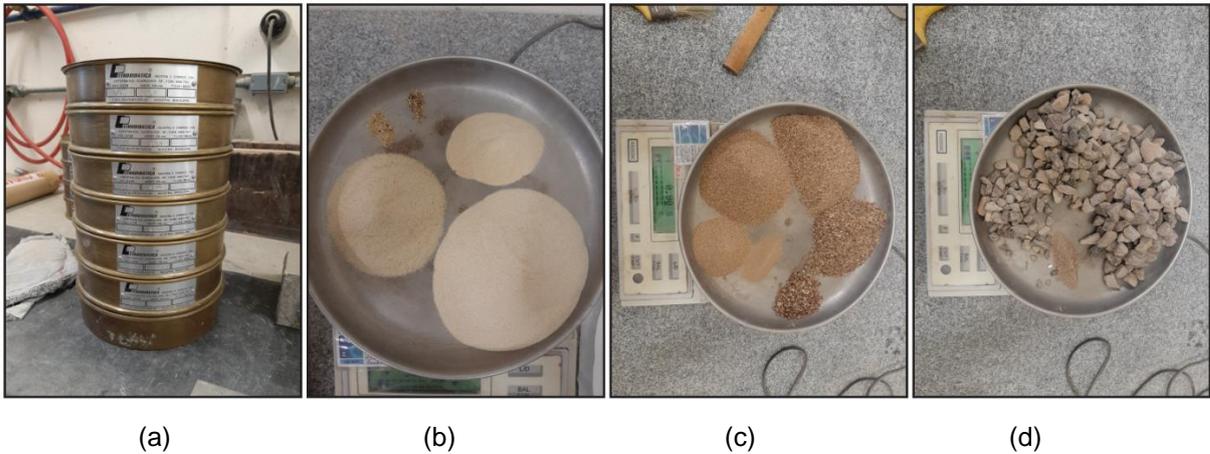
(a)



(b)

Fonte: A Autora.

Figura 27 - Aspecto visual dos agregados após distribuição granulométrica: (a) peneiras de ensaio, (b) areia fina, (c) areia média e (d) brita.



Fonte: A Autora.

4.2 TRABALHABILIDADE

Os concretos serão nomeados, a partir daqui, de acordo com o tipo de adição mineral que o compõe e seu respectivo teor, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 - Identificação dos tipos de concreto, de acordo com a adição mineral.

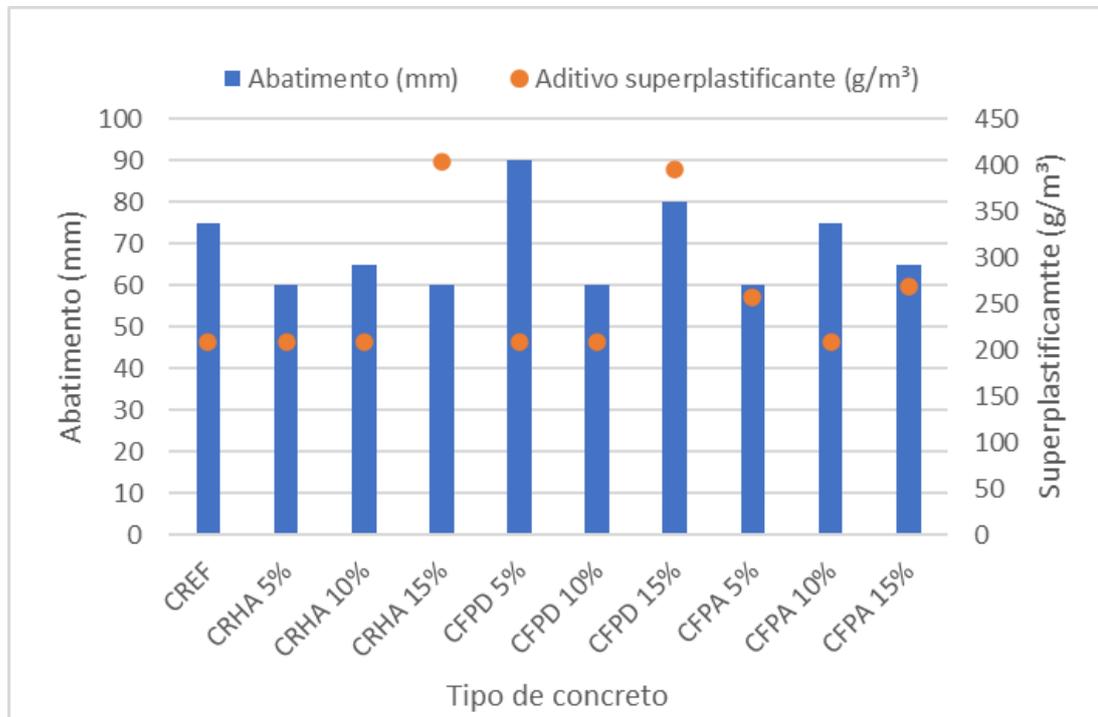
Aglomerante	Número da amostra	Teor de substituição da massa de cimento	Identificação da amostra
CPIV	1	0	CREF
CPIV	2	5%	CRHA5%
+ RHA	3 4	10% 15%	CRHA10% CRHA15%
CPIV	5	5%	CFPD5%
+ FPD	6 7	10% 15%	CFPD10% CFPD15%
CPIV	8	5%	CFPA5%
+ FPA	9 10	10% 15%	CFPA10% CFPA15%

Fonte: A Autora.

Na Figura 28 podemos observar os resultados experimentais da influência das adições minerais na trabalhabilidade do concreto fresco. Como mostrado nesta figura, a inclusão das adições minerais provocou o aumento da consistência das misturas, em relação à mistura referência, exceto para CFPD 5 % e CFPA 10 %, cujo abatimento foi maior e igual que a CREF, respectivamente. Isso demonstra que somente a adição

de 10 % de FPA não teve influência sobre a trabalhabilidade do concreto.

Figura 28 - Abatimento e quantidade de superplastificante nas misturas de concreto.



Fonte: A Autora.

A perda de trabalhabilidade de misturas de concreto com substituição parcial do cimento por materiais cimentícios suplementares já foi observada em outros estudos (SALMAN *et al.*, 2023; BHOWMIK, 2023; MANZOOR *et al.*, 2022). Nas misturas com RHA, pode ser atribuída à natureza higroscópica do material, que causa absorção imediata de água da mistura (METHA, 1979) e leva a menos água livre na mistura, a qual atua na separação de partículas sólidas (WANG *et al.*, 2003), e também à alta superfície específica da RHA demanda mais água para hidratação das partículas (ANTIOHOS *et al.*, 2014; KRISHNA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2020), isso fica claro com a quantidade de superplastificante necessária para CRHA15%.

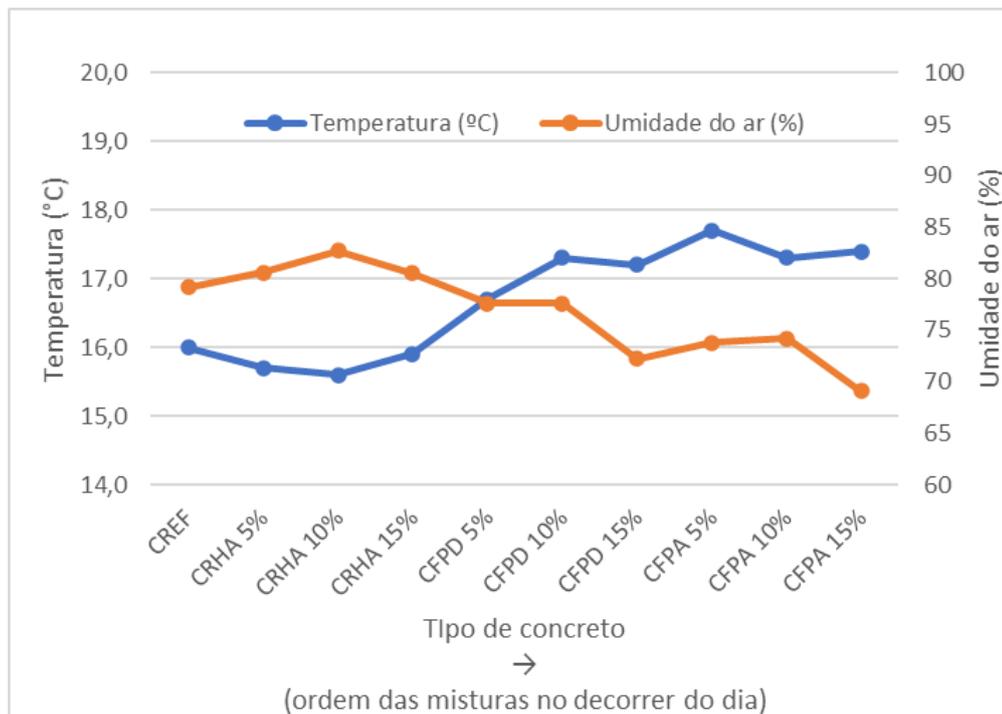
Nas misturas de concreto com pó de rocha, a perda da trabalhabilidade também pode ser associada à área superficial das partículas, e não ocorre quando o tamanho da partícula do pó é semelhante ao tamanho da partícula do cimento (CORDEIRO *et al.*, 2016; DEGEN *et al.*, 2013; DOBISZEWSKA *et al.*, 2018). Comportamento similar foi observado em concretos com substituição do cimento por pós de rocha de mármore (ZHANG *et al.*, 2020; MUNIR *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2022), basalto (DOBISZEWSKA *et al.*, 2017; 2018) e granito (LI *et al.*, 2016).

O ganho de consistência das misturas também pode estar relacionado à abrasão entre as partículas dos materiais, que aumenta a sua coesão e rigidez (SIDDIKAA *et al.*, 2021; RANA *et al.*, 2016; METHA; MONTEIRO, 2008). Nas misturas com RHA, o aumento do atrito pode ser atribuído à forma irregular das partículas (LIU *et al.*, 2022) enquanto na FPA, partículas maiores com granulometria distribuída são responsáveis pelo efeito.

As medidas de abatimento obtidos nos ensaios enquadram todos os concretos produzidos em uma classe de consistência que pode ser classificada como S60, com faixa de valores de $80 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$. Ainda que, em geral, menos trabalháveis, as consistências obtidas nos concretos modificados é aplicável em concretagens com compactação manual e mecânica.

A Figura 29 apresenta os dados referentes à temperatura e umidade relativa do ar no momento do amassamento das misturas de concreto. As misturas foram fabricadas na mesma ordem em que estão plotadas na Figura 29, o que demonstra que houve o aumento da temperatura e diminuição da umidade do ambiente no decorrer do dia.

Figura 29 - Temperatura e umidade relativa do ar no momento do amassamento das misturas de concreto.



Fonte: A Autora.

4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

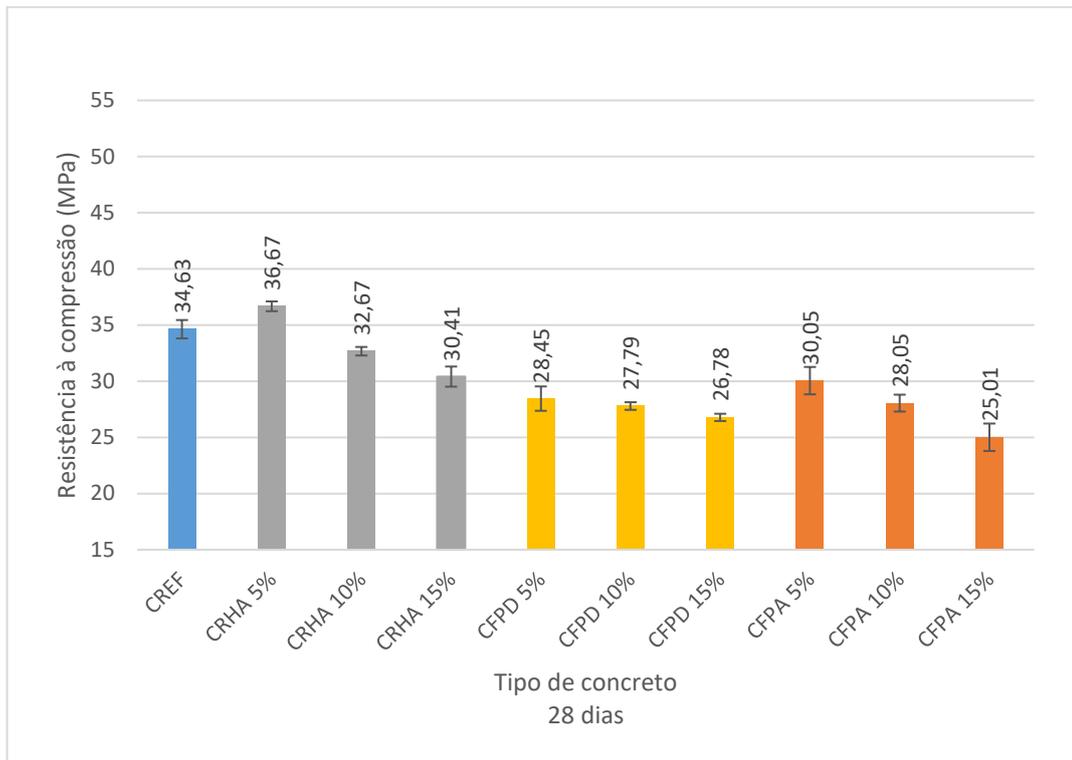
Os resultados de resistência à compressão, apresentados nas Figuras 30a e 30b, são dados pela média obtida para o grupo, de três corpos de prova de cada tipo de concreto, com idade de 28 e 63 dias, respectivamente. O aumento da resistência à compressão até os 63 dias indica o progresso das reações de hidratação do cimento.

A substituição de 5 % da massa de cimento por cinza de casca de arroz manteve a resistência à compressão aos 28 dias, com um valor médio cerca de 3 % superior ao concreto de referência (CREF). Nesta mesma idade, o concreto CFPA 15 % teve desempenho 27,75 % inferior ao CREF. No geral, aos 28 dias, o grupo de concretos com RHA apresentou melhor desempenho, em comparação com os grupos fabricados com os pós.

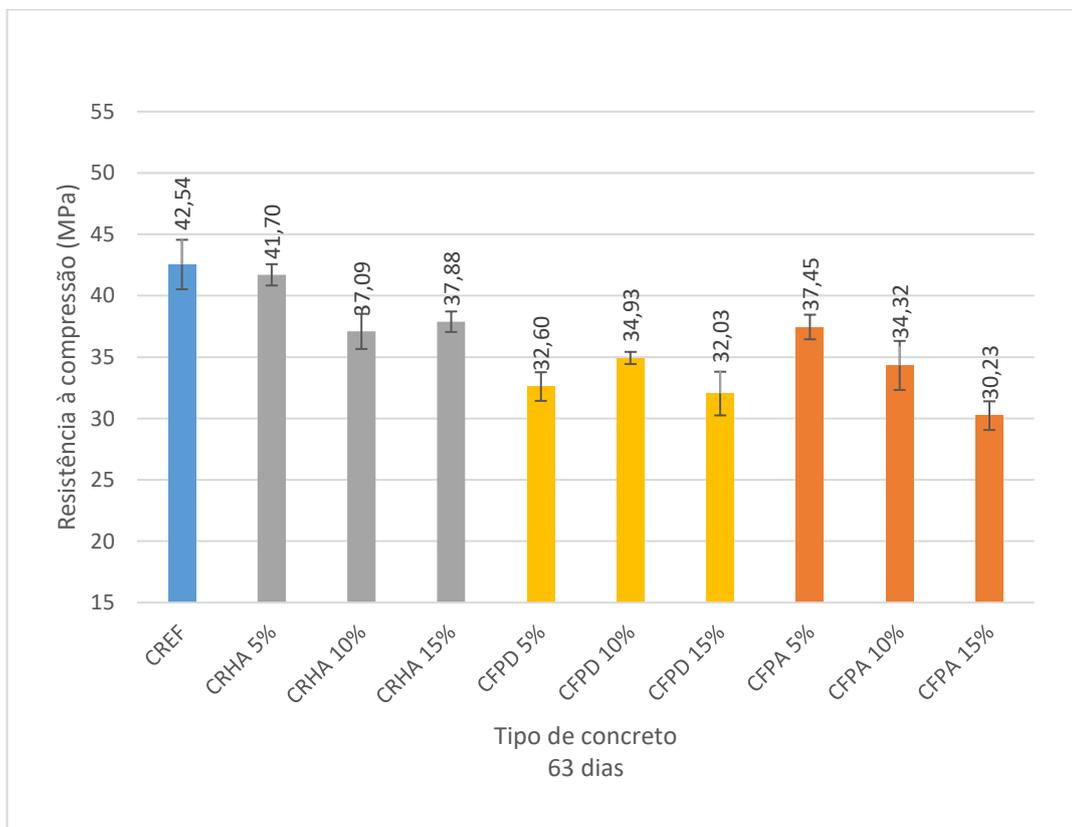
Aos 63 dias, o concreto CREF apresentou resistência média superior aos demais, mas com diferença de apenas 0,84 MPa em relação a CRHA 5 %, demonstrando que o desenvolvimento de resistência do CREF acelerou no intervalo de 35 dias entre os testes de compressão, superando o do CRHA 5 %. Ainda, os concretos CRHA 10 %, CRHA 15 % e FPA 5 % apresentaram valores de resistência à compressão muito próximos entre si, aos 63 dias, sendo cerca de 12 % inferior ao máximo obtido (CREF).

Os resultados da análise estatística, apresentados nas Tabelas 11a e 11b, inferem que a diferença entre a média da amostral da resistência do CREF e CRHA 5% não é estatisticamente significativa aos 28 dias e também aos 63 dias, demonstrando que a substituição de 5% da massa de cimento por RHA não tem influência na resistência à compressão nessas idades.

Figura 30 - Resistência à compressão dos concretos: (a) aos 28 dias (b) aos 63 dias.



(a)

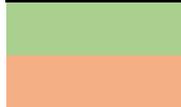


(b)

Fonte: A Autora.

Tabela 11 - Análise estatística (teste t de Welch) da resistência à compressão dos concretos: (a) aos 28 dias e (b) aos 63 dias.

	CREF	CRHA 5%	CRHA 10%	CRHA 15%	CFPD 5%	CFPD 10%	CFPD 15%	CFPA 5%	CFPA 10%	CFPA 15%
CREF										
CRHA 5%										
CRHA 10%										
CRHA 15%										
CFPD 5%										
CFPD 10%										
CFPD 15%										
CFPA 5%										
CFPA 10%										
CFPA 15%										

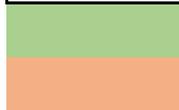


Diferença entre a média amostral dos grupos é estatisticamente significativa

Diferença entre a média amostral dos grupos não é estatisticamente significativa

(a)

	CREF	CRHA 5%	CRHA 10%	CRHA 15%	CFPD 5%	CFPD 10%	CFPD 15%	CFPA 5%	CFPA 10%	CFPA 15%
CREF										
CRHA 5%										
CRHA 10%										
CRHA 15%										
CFPD 5%										
CFPD 10%										
CFPD 15%										
CFPA 5%										
CFPA 10%										
CFPA 15%										



Diferença entre a média amostral dos grupos é estatisticamente significativa

Diferença entre a média amostral dos grupos não é estatisticamente significativa

(b)

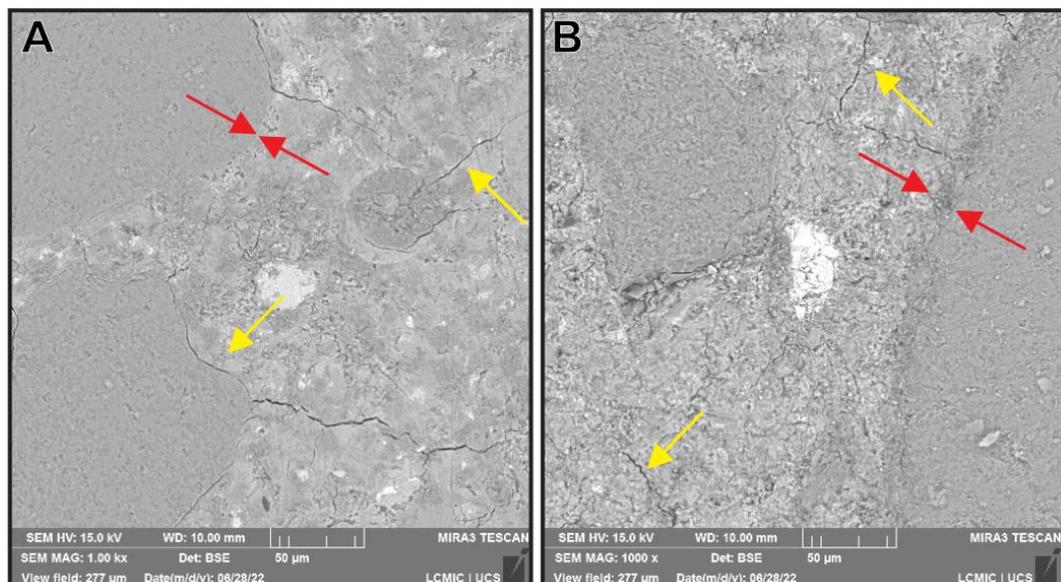
Fonte: A Autora.

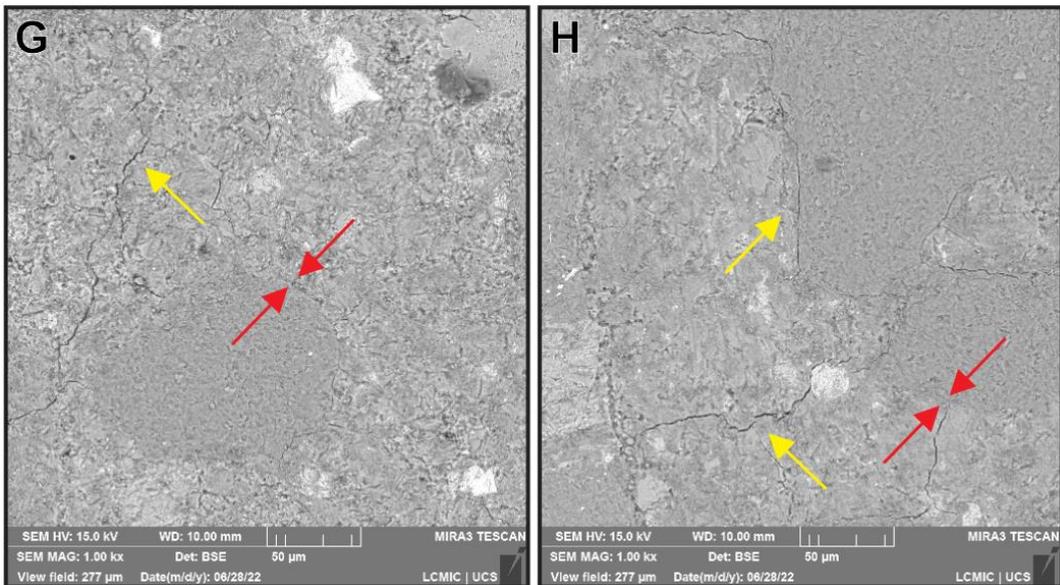
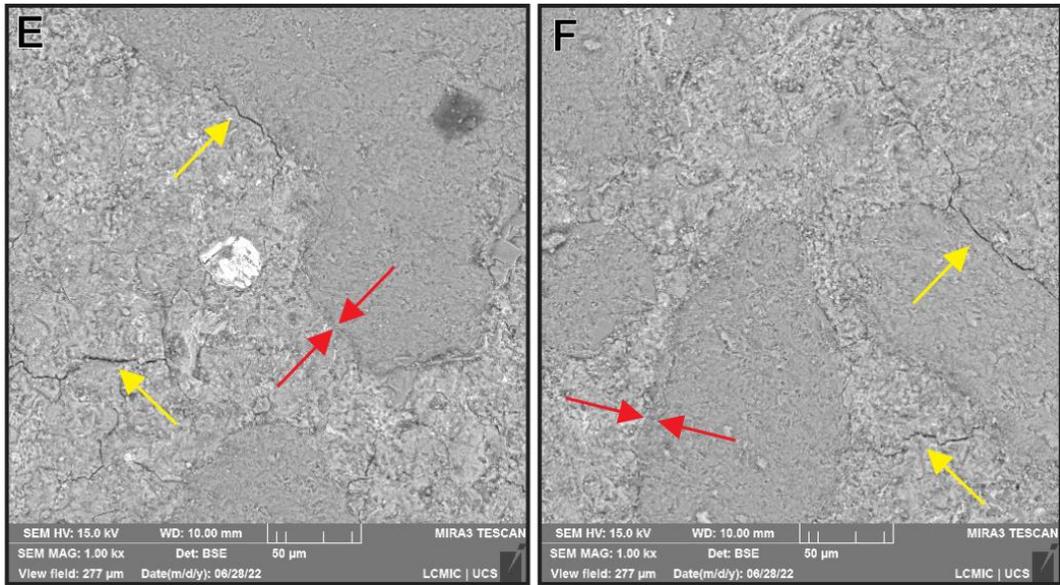
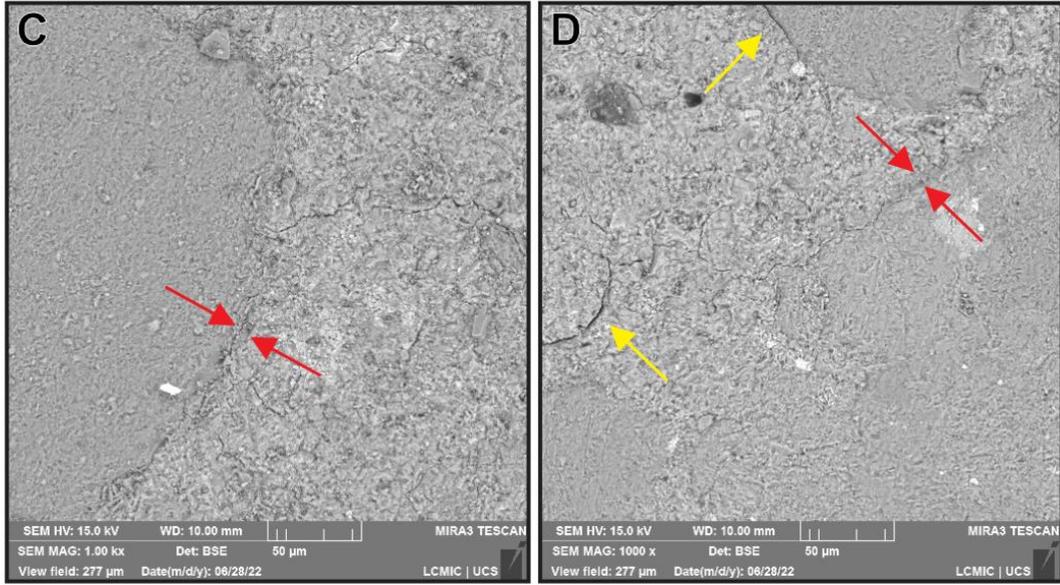
A análise de MEV foi realizada em amostras dos concretos testados para compressão aos 28 dias. Em escala microscópica, a presença de adições minerais

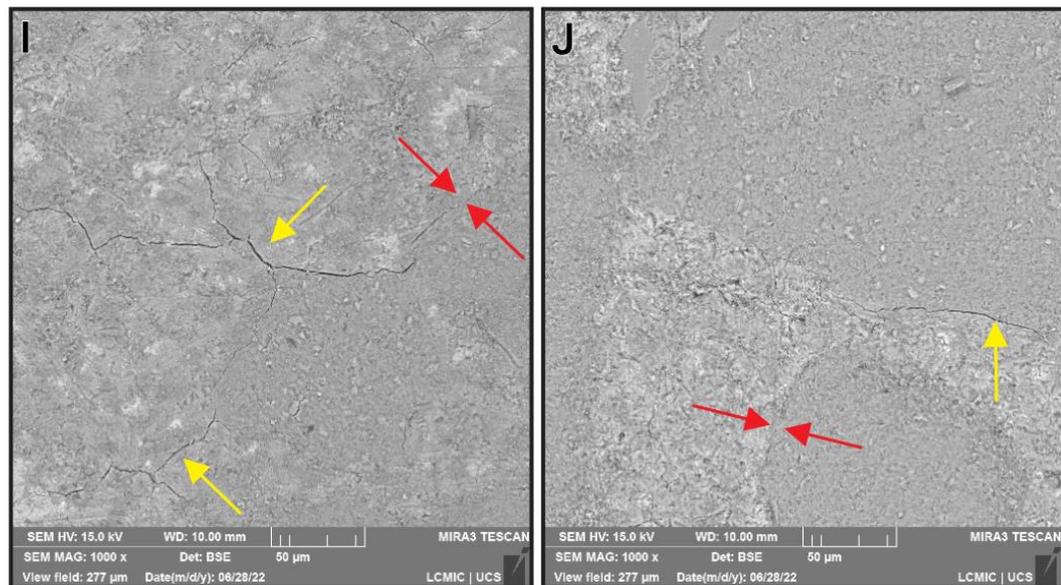
alterou a estrutura da matriz cimentícia em comparação com a matriz sem adições. As imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras polidas (Figura 31) indicam que as fissuras nas amostras CREF, CFPD e CFPA ocorreram predominantemente ao longo da superfície dos grãos de agregados, na interface pasta-agregado (ITZ). Em contrapartida, nas amostras CRHA, essas fissuras ocorreram principalmente na região da pasta de cimento que estava mais distante dos grãos de agregados.

A resistência mecânica do concreto é fortemente influenciada pela força de ligação entre a pasta de cimento e os agregados, pois a ITZ possui morfologia, composição e densidade diferentes da pasta de cimento que não está em contato com agregados maiores (METHA; MONTEIRO, 2008; BARNES *et al.*, 1978; 1979). Ao comparar as imagens de BSE, fica evidente que a qualidade da ITZ é reduzida nos concretos com FPD e FPA, o que elucida a diminuição da resistência à compressão em comparação com o concreto de referência. Por outro lado, a adição de RHA na composição do concreto, devido às suas características pozolânicas e alta reatividade, contribui para a densificação da ITZ e, conseqüentemente, no aumento da resistência à compressão, até certos limites de substituição (ZAREEI *et al.*, 2017, KULAKOWSKI *et al.*, 2014; HOPPE FILHO *et al.* 2013).

Figura 31 - Micrografia das amostras polidas de concreto, com idade de 54 dias: (A) CREF, (B) CRHA5%, (C) CRHA10%, (D) CRHA15%, (E) CFPD5%, (F) CFPD10%, (G) CFPD15%, (H) CFPA5%, (I) CFPA10%, (J) CFPA15%. Setas vermelhas (interface pasta-agregado), setas amarelas (fissuras).







Fonte: A Autora.

4.4 ATAQUE ÁCIDO

Para os testes de resistência à corrosão, foram utilizados apenas 4 tipos de concreto, em função da disponibilidade de materiais e do tempo requerido para as análises. Isto posto, os concretos submetidos ao ataque ácido foram o CREF, CRHA5%, CFPD10% e CFPA5%, os quais obtiveram maior resistência à compressão média no seu grupo, aos 63 dias de idade. Vale ressaltar que a diferença entre a média amostral da resistência à compressão do CREF e do CRHA5% não foi estatisticamente significativa, bem como a diferença entre a média amostral do CFPD10% e do CFPA5%.

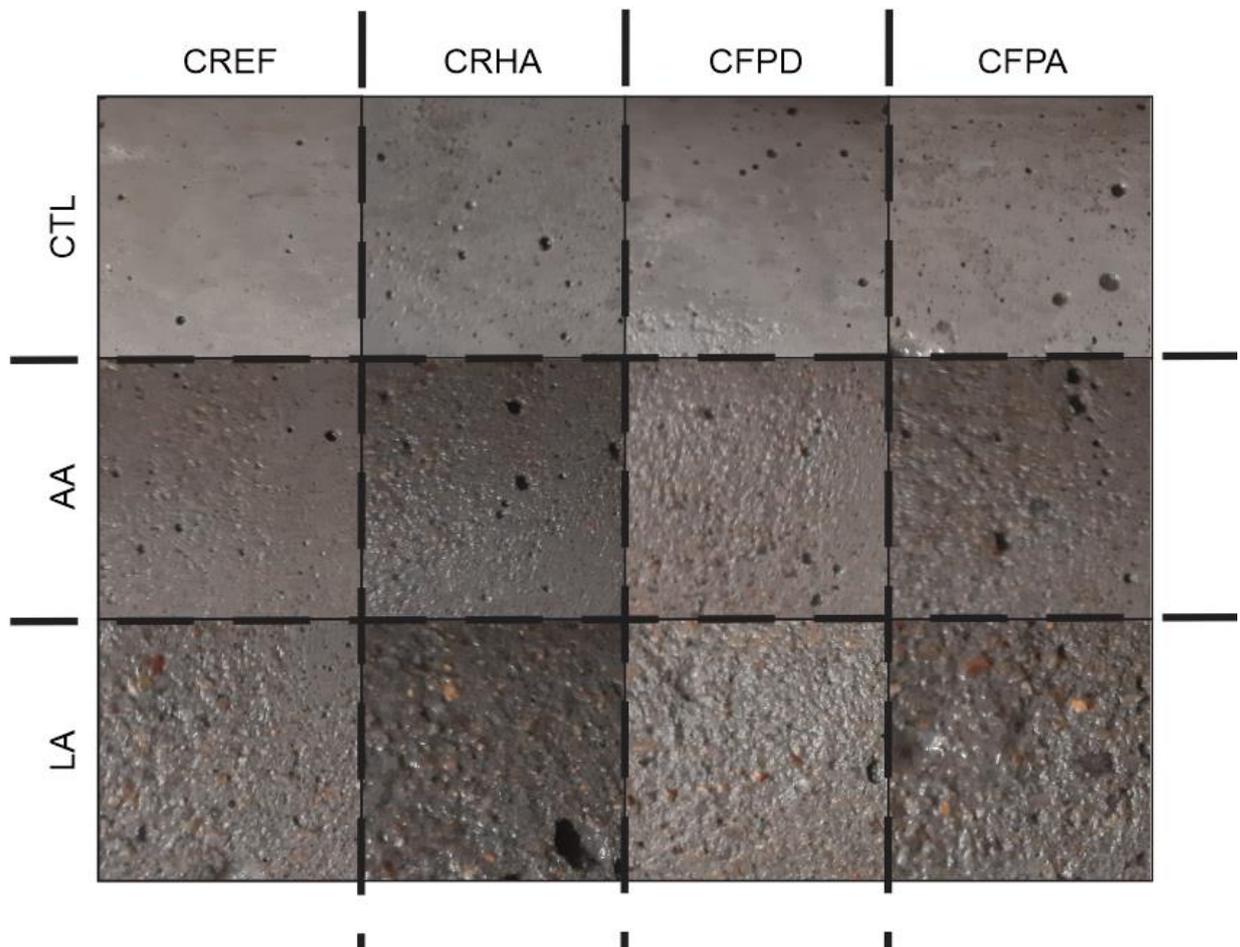
4.4.1 Observações macroscópicas

A Figura 32 mostra imagens da superfície das amostras de concreto após serem expostas a soluções de ácido acético e ácido láctico por 28 dias, juntamente com as amostras imersas em uma solução alcalina durante o mesmo período. As misturas de concreto expostas ao ácido láctico apresentaram um maior dano superficial em relação àquelas expostas ao ácido acético. Todas as amostras imersas nas soluções ácidas perderam pasta de cimento, levando à exposição de grãos de agregado fino nas amostras em contato com o ácido láctico. O acúmulo de material

residual no fundo dos recipientes, desprendido das amostras sem ação mecânica, também indica a maior agressividade da solução de ácido láctico. Não foram observados sinais visíveis de deterioração nas amostras imersas na solução alcalina.

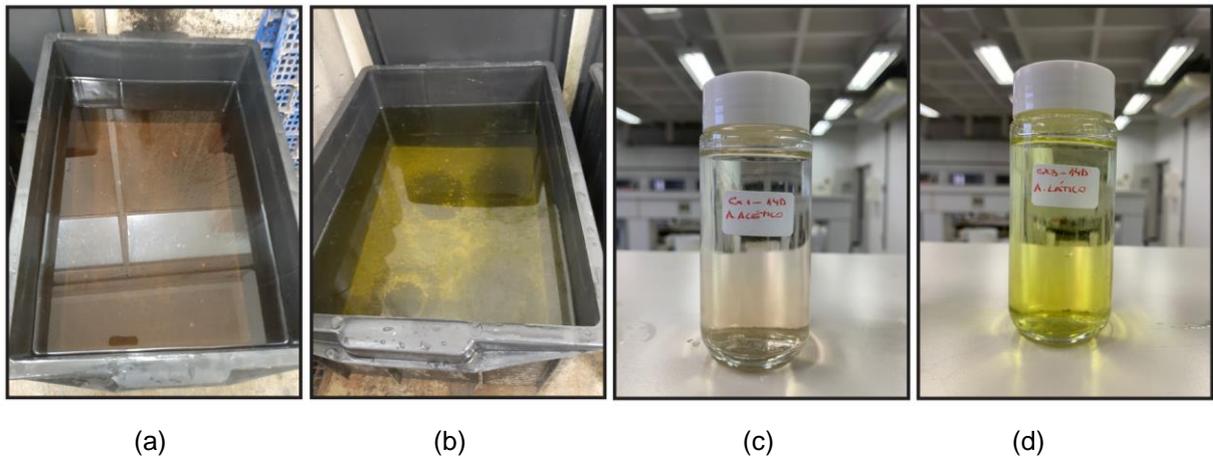
As amostras imersas em ácido acético apresentaram uma coloração alaranjada, especialmente na superfície em contato com o fundo do recipiente. Em contraste, as amostras imersas em ácido láctico não mudaram de cor. No final dos testes, as soluções de ácido acético apresentaram uma coloração alaranjada, enquanto as soluções de ácido láctico apresentaram uma coloração amarelada (Figura 33).

Figura 32 - Aspecto visual da superfície das amostras do CREF, CRHA, CFPD e CFPA após 28 dias de imersão nas soluções CTL, AA e LA.



Fonte: A Autora.

Figura 33 - Aspecto visual das soluções ácidas: (a) caixa com AA, (b) caixa com LA, (c) amostra de AA e (d) amostra de LA.

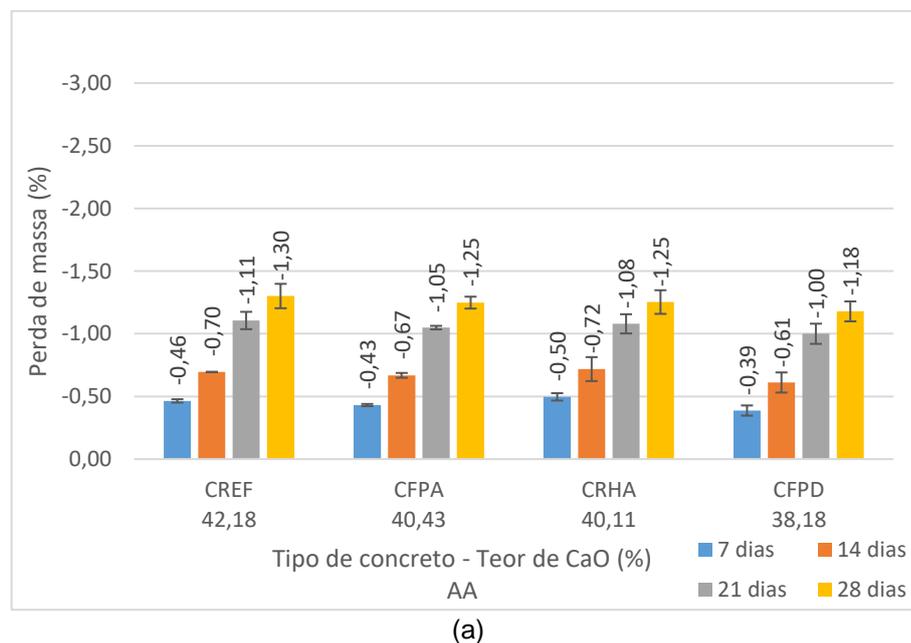


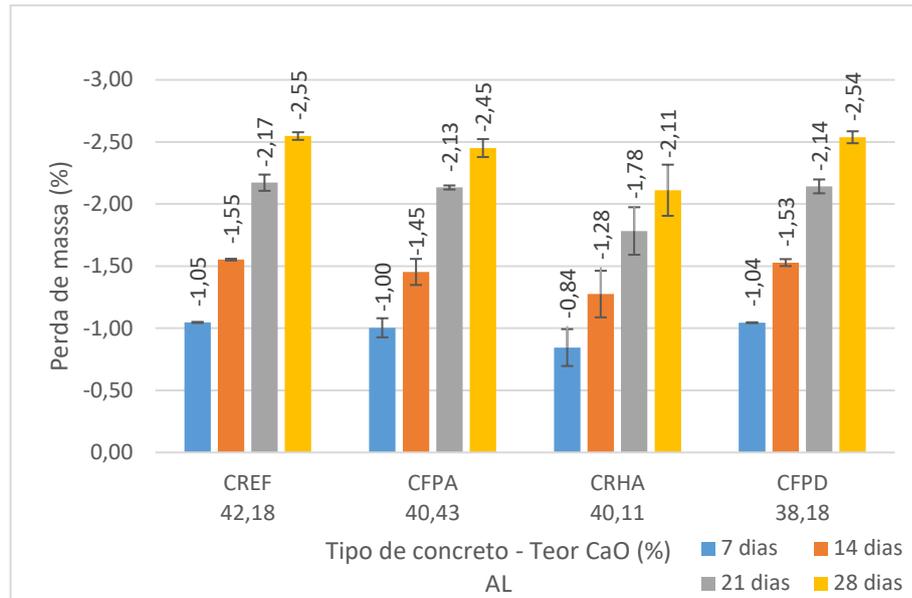
Fonte: A Autora.

4.4.2 Perda de massa

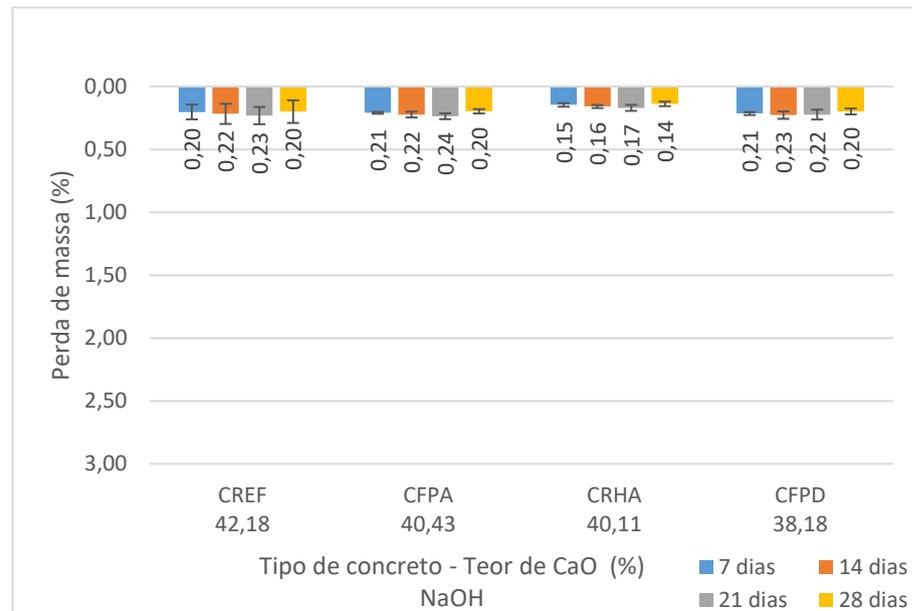
A perda de massa das amostras após a exposição às soluções ácidas indica o dano causado à matriz cimentícia por alterações físicas e químicas. A perda de massa acumulada média, das amostras expostas às soluções de ácido acético, ácido láctico e controle, ao longo do tempo, estão apresentadas na Figura 34, onde valores negativos se referem à perda de massa e os valores positivos ao ganho de massa.

Figura 34 - Perda de massa (%), em relação à massa inicial, das amostras de concreto expostas às soluções com: (a) ácido acético (b) ácido láctico (c) hidróxido de sódio.





(b)



(c)

Fonte: A Autora.

Para cada mistura de concreto, todas as amostras expostas às soluções ácidas sofreram uma perda progressiva de massa ao longo do tempo. A solução de ácido acético resultou em menor perda de massa que a solução de ácido láctico, provavelmente pela menor erosão da superfície externa das amostras. A maior agressividade do ácido láctico à matriz cimentícia pode ser atribuída à sua constante de dissociação, que é maior que a do ácido acético (BERTRON *et al.*, 2005).

Ao final dos 28 dias a maior perda de massa média foi observada nas amostras do CREF imersas em LA, com uma perda de 2,55 % da massa total da amostra,

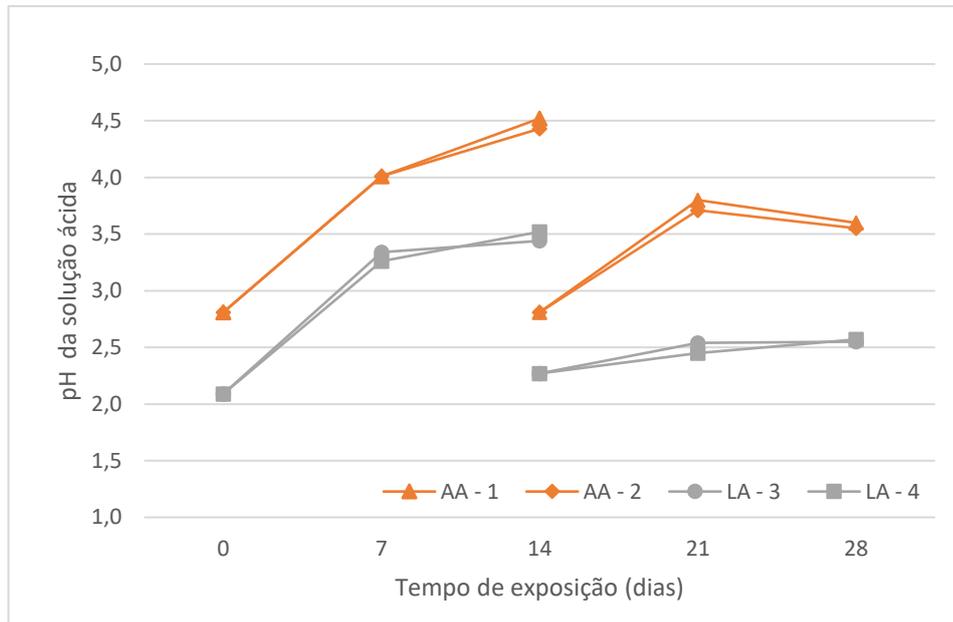
enquanto a maior perda de massa média em AA também foi observada no CREF, com uma perda de 1,3 % da massa, o que representa 51,07 % da perda causada pelo LA. A menor perda de massa média das misturas imersas em LA foi observada no CRHA, com 2,11 %, e no AA foi no CFPD, com uma perda de 1,17 %, o que representa 55,82 % da perda provocada pelo LA. As amostras armazenadas na solução alcalina apresentaram um ligeiro ganho de massa ao longo do tempo, decorrente da absorção de água.

As amostras imersas em ácido acético evidenciaram uma correlação entre a perda de massa e o teor de CaO do aglutinante. A mistura CFPD, cujo aglutinante tem um teor menor de CaO (38,18 %), teve menor perda de massa (1,17 %), enquanto a mistura CREF, com maior teor de CaO (42,18 %) no aglutinante, perdeu mais massa (1,30 %). As misturas CRHA e CFPA, com teores de CaO de 40,11 % (CRHA) e 40,43 % (CFPA), perderam aproximadamente 1,25 %. As amostras de concreto apresentaram uma rápida perda de massa de 0 a 7 dias, seguida de uma desaceleração de 7 a 14 dias. De 14 a 21 dias, a perda de massa foi mais intensa, mas diminuiu novamente de 21 a 28 dias.

O pH das soluções ácidas aumentou durante o período, conforme mostrado na Figura 35. O pH baixo em 14 dias está relacionado à substituição das soluções ácidas por novas. O aumento do pH provavelmente se deu à dissolução da pasta de cimento (altamente alcalina), o que também explica a menor perda de massa observada de 7 a 14 e de 21 a 28 dias de imersão. Esses resultados sugerem uma correlação entre a taxa de perda de massa e o pH da solução.

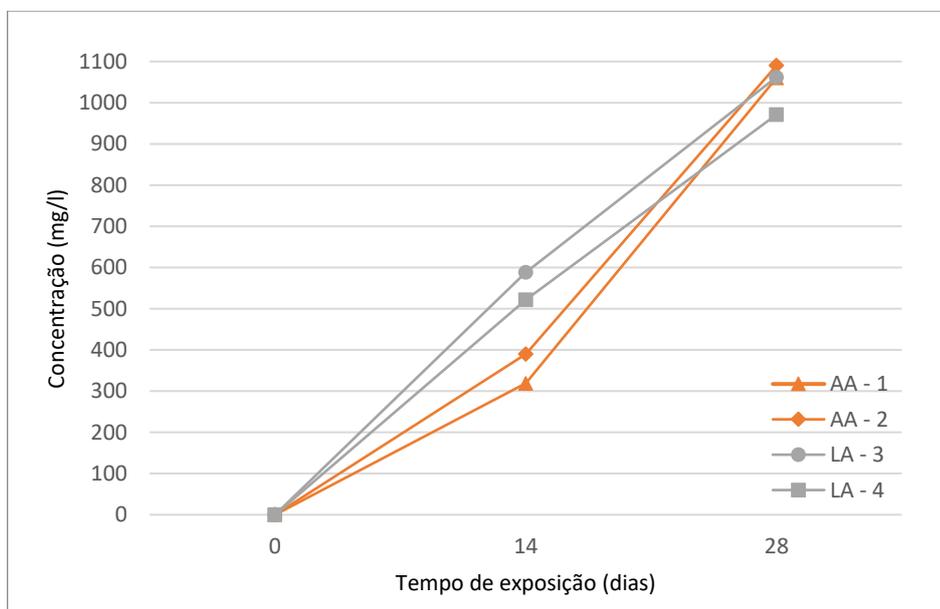
A Figura 36a mostra a concentração do principal componente lixiviado nas soluções ácidas, o cálcio (Ca). Valores maiores de cálcio no AA do que nas de LA, aos 28 dias, devem-se à maior solubilidade do sal de cálcio (BERTRON; DUCHESNE, 2013), proveniente da reação entre o ácido acético e a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o C-S-H da pasta de cimento. Quantidades muito menores de Na e K foram lixiviadas nas soluções ácidas (Figuras 36b e 36c, respectivamente).

Figura 35 – Evolução do pH das soluções de ácido acético (AA) e ácido láctico (LA) durante os 28 dias de imersão das amostras de concreto.

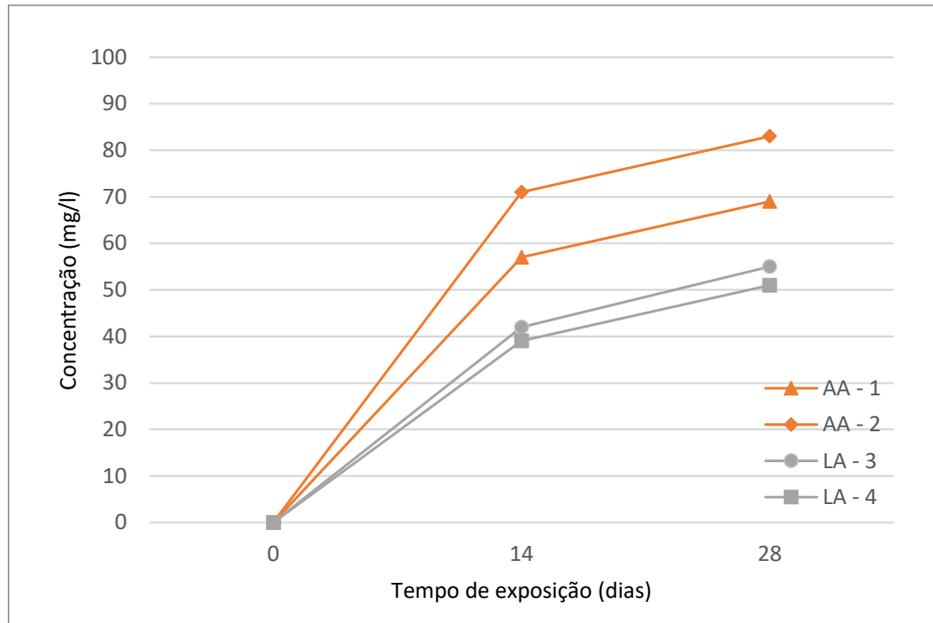


Fonte: A Autora.

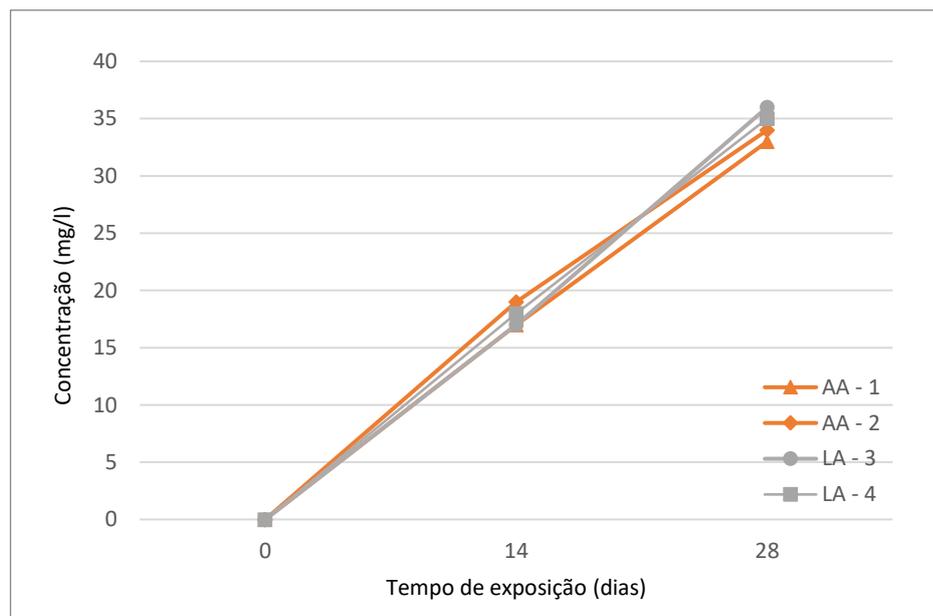
Figura 36 - Concentração de certo elemento nas soluções de ácido acético e ácido láctico durante o período de imersão das amostras de concreto de: (a) Ca, (b) Na e (c) K.



(a)



(b)



(c)

Fonte: A Autora.

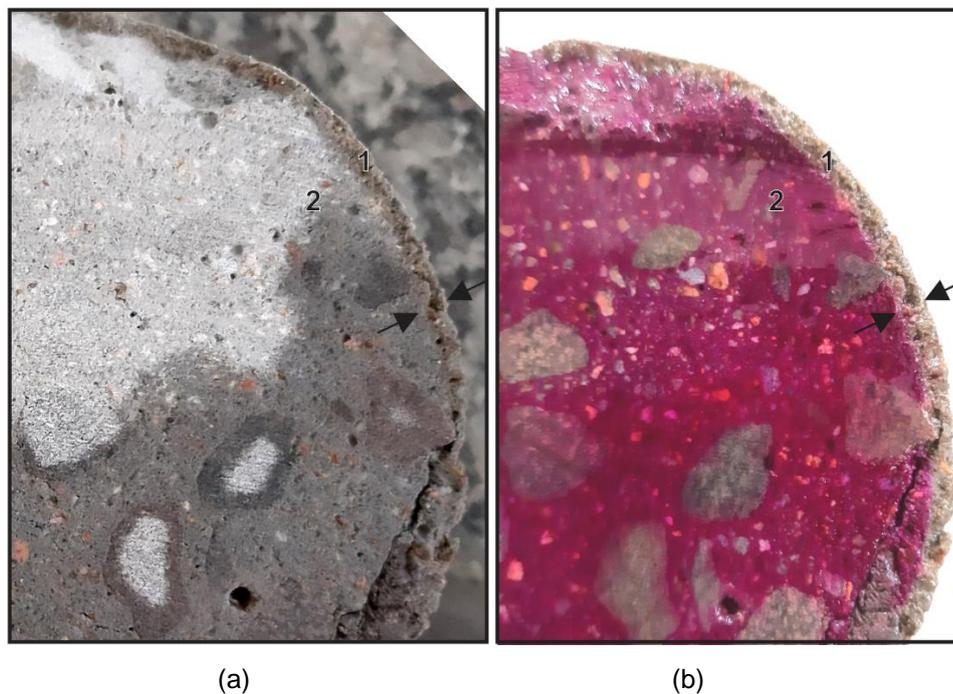
4.4.3 Camada alterada

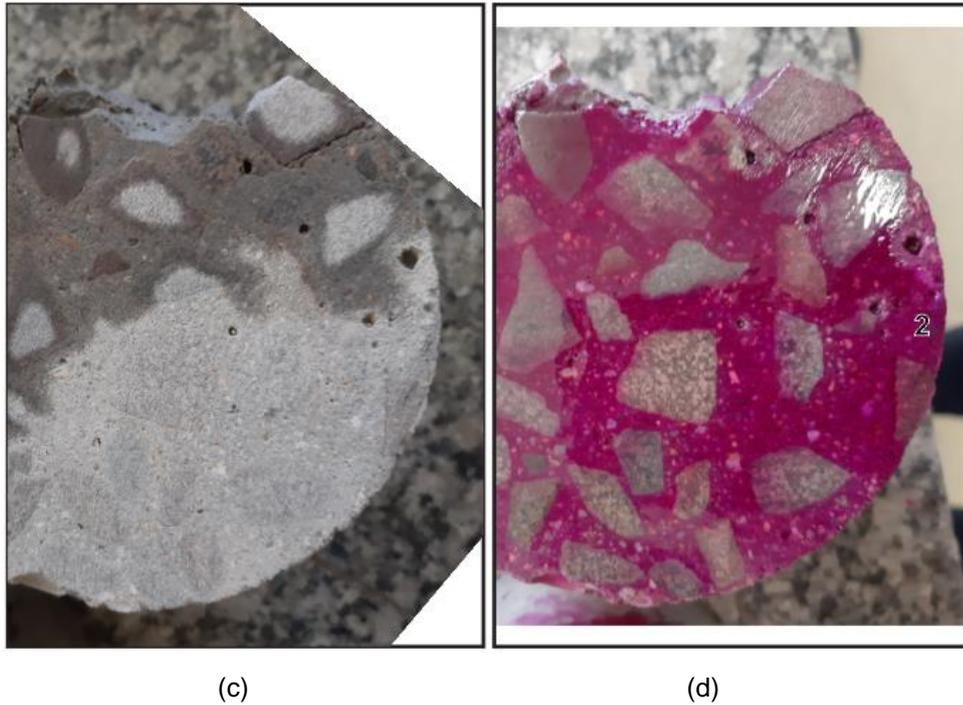
A camada alterada foi determinada considerando-se a camada aderida às amostras de concreto, por meio da medição da área não pigmentada pela fenolftaleína, somada à diferença entre o diâmetro inicial e final das amostras (camada não aderida). A Figura 37 mostra a seção transversal da amostra de CFPD, que foi imersa em AA e da amostra de CFPD que foi imersa em solução alcalina, embebidas

de fenolftaleína e a Figura 38 as dimensões médias da camada degradada, obtidas para os quatro grupos de concreto, imersos nas soluções ácidas.

Ao final dos 28 dias de testes, a profundidade da camada degradada das amostras imersas na solução alcalina foi igual a zero. A solução de AA foi mais agressiva ao CRHA, com 2,73 mm de profundidade degradada, e a solução de LA foi mais agressiva ao CFPA, com 3,10 mm de profundidade degradada. Por outro lado, o CFPA foi mais resistente ao AA, com 2,30 mm de profundidade degradada e o CRHA mais resistente ao LA, com 2,00 mm de profundidade degradada. Quando comparadas entre si, as amostras CREF e CRHA foram menos resistentes à penetração do AA que à penetração do LA, enquanto as amostras dos concretos CFPA e CFPD foram menos resistentes à penetração do LA que do AA. Os resultados evidenciados nas Figuras 32 e 37 demonstram que o aspecto visual não tem relação com a profundidade degradada.

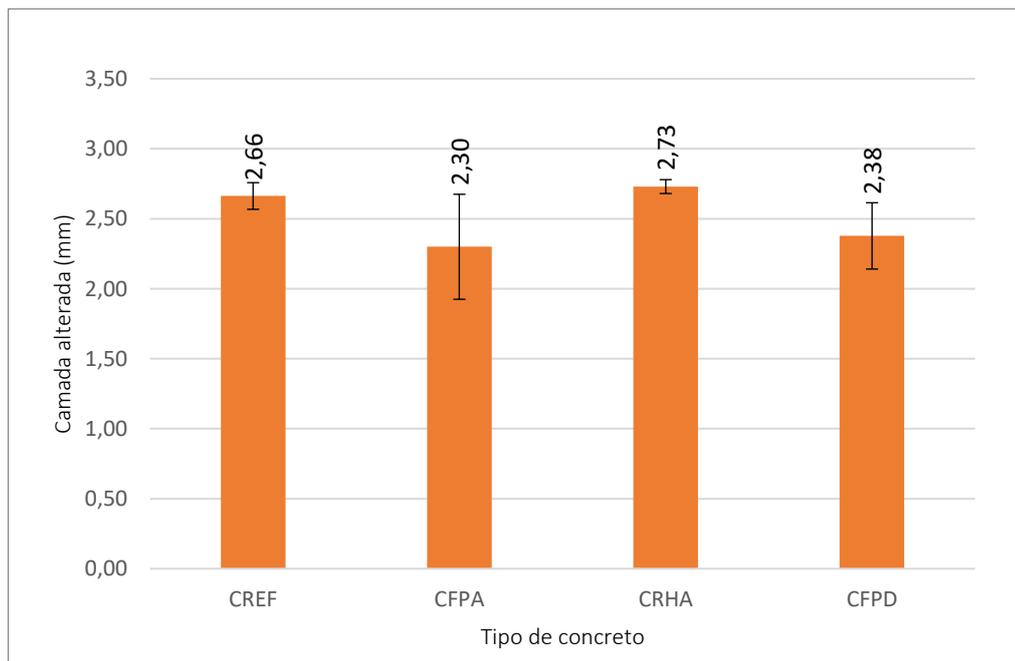
Figura 37 – Amostra do concreto CFPD (a) antes e (b) após ser submetida à imersão em AA, (c) antes e (d) após a imersão em solução alcalina, com marcação da profundidade degradada (1) e não degradada (2), na presença de fenolftaleína alcoólica 1 %.



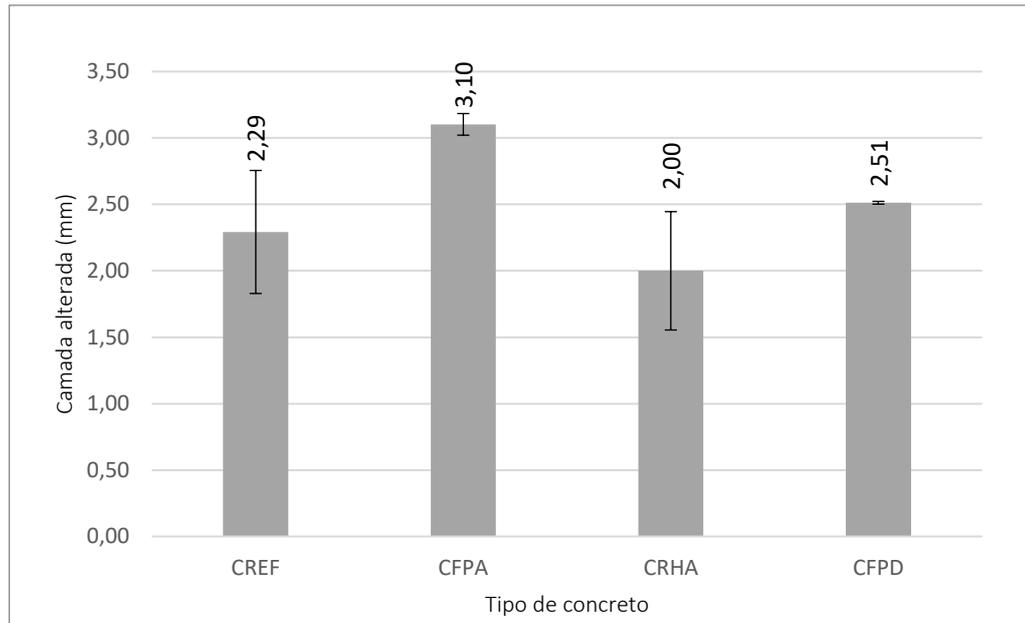


Fonte: A Autora.

Figura 38 – Dimensão média da camada alterada das amostras de concreto imersas em soluções de: (a) ácido acético e (b) ácido láctico.



(a)

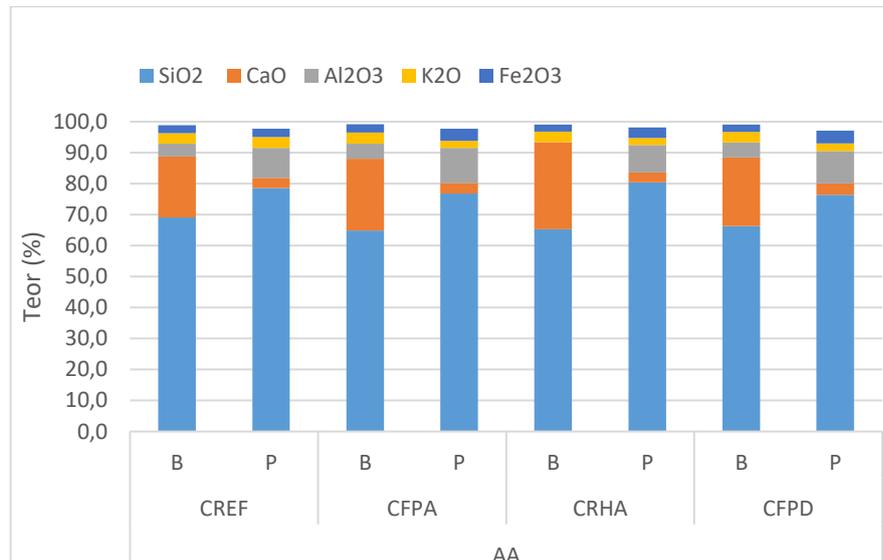


(b)

Fonte: A Autora.

Os resultados das análises de FRX da camada degradada (P) e não degradada (B) das amostras (Figura 39) mostram que para todas as misturas de concreto imersas nas soluções ácidas, a camada não degradada era composta quase totalmente por SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , K_2O e Fe_2O_3 . Os mecanismos de degradação foram bastante semelhantes, em termos de descalcificação generalizada da matriz e preservação do SiO_2 . A camada degradada foi quase totalmente descalcificada, e conseqüentemente o C-S-H, quase totalmente lixiviado (BERTRON; DUCHESNE, 2013). A descalcificação foi maior nas amostras imersas no ácido láctico do que as imersas no ácido acético. O CFPD preservou mais CaO na camada degradada (3,74 %) que os demais concretos imersos no AA. E por outro lado, o CFPA preservou mais CaO na camada degradada (2,09 %) entre as amostras imersas no LA. Em todas as amostras de concreto imersas nas soluções ácidas houve a preservação do Al_2O_3 na superfície.

Figura 39 - Composição química analisada por FRX da camada alterada (P) e da camada não alterada (B) das amostras de concreto imersas nas soluções de: (a) ácido acético (b) ácido láctico.



(a)



(b)

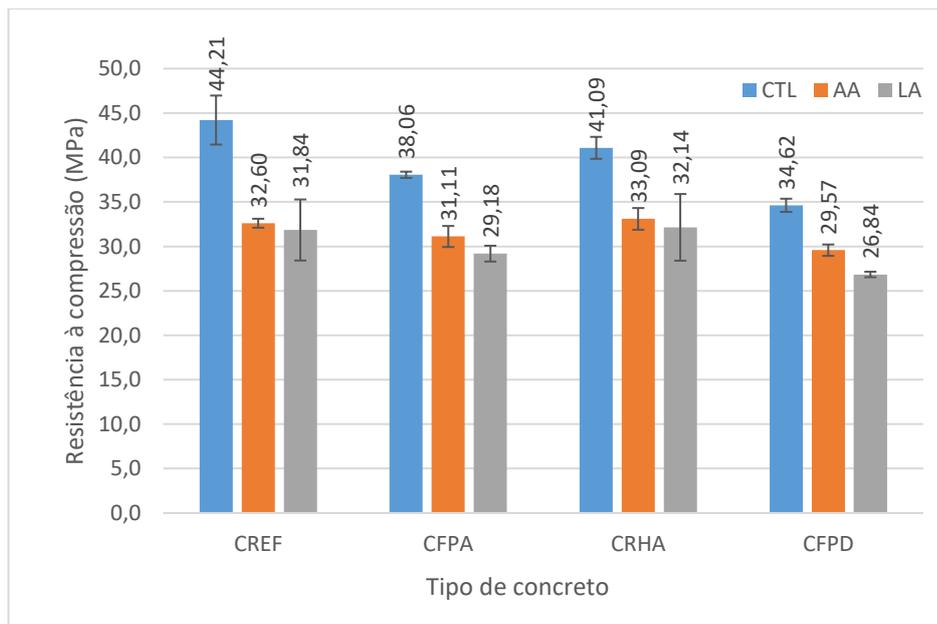
Fonte: A Autora.

4.4.4 Resistência à compressão axial residual

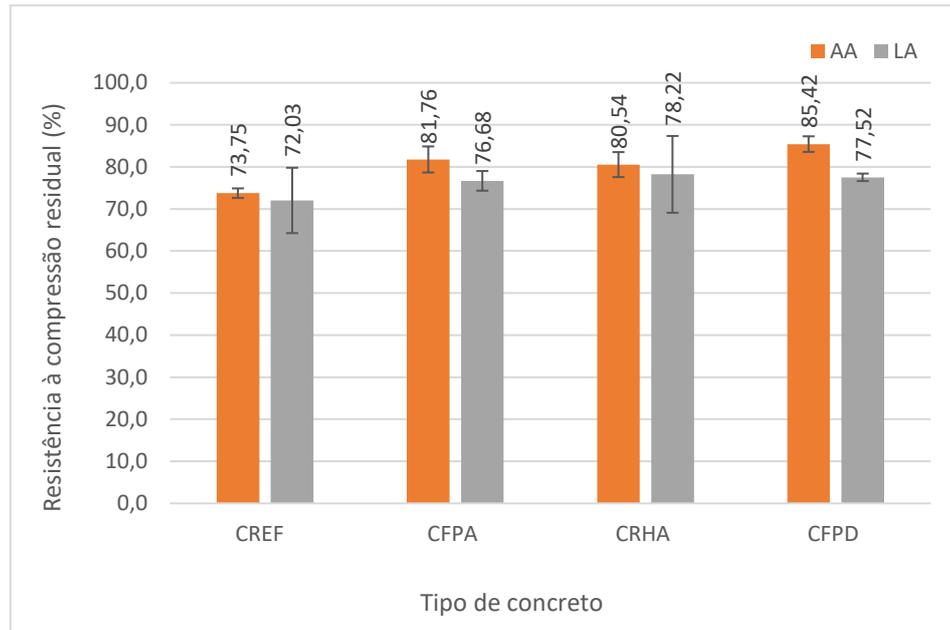
Os valores médios de resistência à compressão e resistência à compressão residual são apresentados na Figura 40. Após 28 dias de imersão na solução alcalina, houve um ligeiro aumento na resistência à compressão média das amostras dos concretos CREF e CFPA, e uma pequena redução da resistência à compressão das amostras CRHA e CFPD, em comparação à resistência antes da imersão. Por outro

lado, todas as amostras imersas nas soluções ácidas perderam resistência ao longo do processo experimental. A resistência à compressão residual foi calculada como a razão entre a resistência média das amostras expostas às soluções ácidas e a resistência média das amostras expostas à solução alcalina. Os resultados indicam a tendência da diminuição da resistência residual com o aumento do teor de Ca no aglomerante. O maior valor médio residual no AA foi obtido para CFPD (85,42 %) enquanto o menor para o CREF (73,75 %). Da mesma forma, em LA o maior valor foi do CRHA (78,22%) e o menor foi para o CREF (72,03 %). A diferença entre as médias da resistência a compressão residual das amostras do CREF e do CFPD, imersas no AA e LA, é estatisticamente significativa.

Figura 40 - (a) Resistência a compressão dos concretos após 28 dias de imersão nas soluções CTL, AA e LA e (b) resistência à compressão residual das amostras após 28 dias de imersão nas soluções de AA e LA.



(a)



(b)

Fonte: A Autora.

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que o uso de adições minerais como substituição parcial do cimento, na forma de cinza da casca de arroz e finos de rocha, é promissor para resolver pelo menos dois problemas na construção civil: a redução da emissão de CO₂, que é preocupação mundial, e o aumento da resistência a ácidos orgânicos, com o objetivo de prolongar a vida útil de pisos e estruturas de concreto.

5 CONCLUSÕES

Este estudo investigou a durabilidade de amostras de concretos fabricadas a partir da substituição parcial do cimento Portland por cinza de casca de arroz (RHA), pó de rocha de dacito (FPD) e pó de rocha de andesito basáltico (FPA), quando expostos a ácidos orgânicos. Para tanto, quatro tipos de concreto foram fabricados e, posteriormente, imersos em soluções de ácido acético (AA) e ácido láctico (LA). Durante todo o experimento, foram realizadas medições de resistência à compressão e à corrosão para avaliar o desempenho das misturas de concreto sob condições determinadas.

Os testes de abatimento mostraram que as adições minerais tenderam a diminuir a consistência dos concretos, com a mesma relação água/aglomerante (a/a). Contudo, a adição de um superplastificante às misturas mantém a trabalhabilidade dos concretos modificados, e viabiliza sua aplicação em obras estruturais.

Os concretos com adições minerais apresentaram maior resistência à corrosão. Notavelmente, a mistura CRHA5% foi mais resistente ao LA, enquanto a mistura CFPD10% foi mais resistente ao AA. Foi observado que há uma correlação entre a perda de massa e o teor de CaO do aglomerante nos concretos expostos ao AA, com um maior teor de CaO resultando em uma perda de massa mais significativa.

Visualmente, a solução de LA aparentou ser mais prejudicial a todos os tipos de concreto do que a solução de AA. Contudo, as observações visuais não corresponderam, necessariamente, à profundidade de degradação, que foi maior nas amostras imersas em AA do que em LA.

Além disso, verificou-se que a resistência à compressão residual está relacionada ao teor de CaO no aglutinante. A mistura de concreto com o maior teor de CaO no aglomerante (CREF) apresentou a menor resistência à compressão residual para as amostras imersas nas soluções de AA e LA. Por outro lado, a mistura de concreto com o menor teor de CaO no aglomerante (CFPD10%) apresentou maior resistência à compressão residual para as amostras imersas em ambos os tipos de soluções ácidas. Os resultados indicam que a resistência às soluções de AA e LA aumenta com a diminuição do teor de CaO no aglomerante.

As imagens de microscopia indicaram que as fissuras nas amostras CREF, CFPD10% e CFPA5% ocorreram predominantemente ao longo da superfície dos grãos de agregados, na interface pasta-agregado. Em contrapartida, nas amostras

CRHA5% ocorreram principalmente na região da pasta de cimento que estava mais distante dos grãos de agregados.

A durabilidade do concreto exposto a ácidos orgânicos e os mecanismos de degradação subjacentes dependem muito do tipo de aglomerante usado na mistura, entretanto, com base nos resultados deste estudo, pode-se concluir que os concretos contendo 10 % de FPD, 5 % de FPA e 5 % de RHA como adições minerais apresentam melhor resistência à corrosão por AA e LA do que o concreto de cimento Portland (CPIV). Portanto, o uso de materiais residuais de origem local, como adições minerais, pode aumentar a durabilidade de estruturas expostas a ácidos orgânicos.

REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, L. M. S. C. **Influência do emprego de resíduo da britagem de granito e de cinza de casca de arroz nas propriedades reológicas e mecânicas do concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, 2016.
- ALEXANDER, M.; BERTRON, A.; DE BELIE, N. **Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environment**. State of art report, RILEM. 1. ed. Springer, 2013. ISSN 2213-204X.
- AMERICAN STANDARD TEST METHODS. **ASTM C1898**: Standard test methods for determining the chemical resistance of concrete products to acid attack. West Conshohocken, 2020.
- ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACION. **NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. São Paulo: AMN, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto – procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**: Rochas e solos - Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11579**: Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μ (nº 200). Rio de Janeiro: ABNT, 2013
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768-1**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos Rio de Janeiro: ABNT, 2019
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação - procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575**: Edificações habitacionais - desempenho - procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12821**: Preparação de concreto em laboratório - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15900**: Água para amassamento do concreto - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16889**: Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 53**: Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 3310-1**: Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica an fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 20-27, 2014.

BAKI, V. A.; NAYR, S. ERDOĞDU, Ş.; USATABAŞ, İ. Pozzolan properties of trachyte and rhyolite and their effects on alkali-silica reaction. **Advances in Concrete Construction**, v. 11, n. 4, p. 299-306, 2021.

BARBOSA, W. S. **Influência das características físico-químicas das fases do clínquer no comportamento reológico de pastas cimentícias**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

B.D. BARNES, B. D.; DIAMOND, S.; DOLCH, W. L. The contact zone between Portland cement paste and glass “aggregate” surfaces. **Cement and Concrete Research**, v. 8, p. 233–244, 1978.

B.D. BARNES, B. D.; DIAMOND, S.; DOLCH, W. L. Micromorphology of the interfacial around aggregates in Portland cement mortar. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, p. 21-24, 1979.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. V. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

BERTRON, A. Methods for testing cementitious materials exposed to organic acids. *In*: ALEXANDER, M.; BERTRON, A.; DE BELIE, N (ed). **Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environment**. State of art report, RILEM. 1. ed. p. 355-385. Springer, 2013.

BERTRON, A. Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts. **Materials and Structures**, v. 47, p. 1787-1806, 2014.

BERTRON, A.; COUTAND, M.; CAMELEYRE, X.; ESCADEILLAS, G.; DUCHESNE, J. Attaques chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires. **Matériaux & Techniques**, v. 93, p. 111-121, 2005.

BERTRON, A.; DUCHESNE, J. Attack of cementitious materials by organic acids in agricultural and agrofood effluents. *In*: ALEXANDER, M.; BERTRON, A.; DE BELIE, N. **Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environment**. State of art report, RILEM. 1. ed. p. 131-173. Springer, 2013.

BERTRON, A.; DUCHESNE, J.; ESCADEILLAS, G. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 155-166, 2005a.

BERTRON, A.; DUCHESNE, J.; ESCADEILLAS, G. Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 898-909, 2005b.

BERTRON, A.; LAVIGNE, M. P.; PATAPY, C.; ERABLE, B. Biodeterioration of concrete in agricultural, agro-food and biogas plants: state of the art and challenges. **RILEM Technical Letters**, v. 2, p. 83-89, 2017.

BERTRON, A.; LARREUR-CAYOL, S.; LE, T.; ESCADEILLAS, G.: Degradation of cementitious materials by some organic acids found in agroindustrial effluents. *In*: ALEXANDER, M.; BERTRON, A. (ed.) **Proceedings of the RILEM TC 211-PAE Final Conference**. v. 1, p 96–107. Toulouse, 2009.

BHOWMIK, R. N.; PAL, J. Application of consistency-based water-to-binder ratio to compensate workability loss in concrete modified with rice husk ash. **Materials Today: Proceed.**, v. 78, p. 767-773, 2023.

- BHUSARE, V. K.; GHODAKE, P. B. Experimental study of effect on concrete properties with partial replacement of cement with dolomite powder. **International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology**, v. 7, n. 10, p. 536-542, 2019.
- BISHNOI, S. **Vector modelling of hydrating cement microstructure and kinetics**. Doctuer ès Sciences (Programme doctoral en Science et genie des Matériaux) - École Polytechnique Federale de Lausanne. Suisse, 2008.
- BURROWS, R, W. **The visible and invisible cracking of concrete**. Farmington Hills, Mich: ACI International, 1998.
- CAMPOS, H. F. **Concreto de alta resistência utilizando pó de pedra como substituição parcial do cimento Portland: estudo experimental**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.
- CAMPOS, H. F.; BELLON, A. L.; SILVA, E. R. L.; VILLATORE JUNIOR, M. Eco-efficient concrete, optimized by Alfred's particle packing model, with partial replacement of Portland cement by stone powder. **IBRACON Estruturas e Materiais**, v. 15, n. 2, p 1-14, 2022.
- CARVALHO, R. C.; FIGUEIREDO, J. R. F. **Cálculo e detalhamento de estruturas usuais de concreto armado: segundo a NBR 6118:2014**. 4. Ed, São Carlos: EdUFSCar, 2016.
- CELIK, I. B. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development. **Powder Technology**, v. 188, p. 272-276, 2009.
- CHOUDHARY, H. K.; ANUPAMA, A.V.; KUMAR, R.; PANZI, M.E.; S. MATTEPPANAVAR, SHERIKAR, B. N.; SAHOO, B. Observation of phase transformations in cement during hydration. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 122–129, 2015.
- COOK, R.; MA, H.; KUMAR, A. Mechanism of tricalcium silicate hydration in the presence of polycarboxylate polymers. **Springer Nature Applied Science**, v. 1, n. 145, 2019.
- CORDEIRO, G. C.; ALVARENGA, L. M. S. C.; ROCHA C. A. A.; Rheological and mechanical properties of concrete containing crushed granite fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 766-773, 2016.
- COSTA, C.; CARVALHO, P. A.; BORDADO, J.C.; NUNES, A. Estudo de argamassas de base cimentícia por microscopia electrónica de varrimento. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 31-35, 2009.
- ÇULLU, M.; BOLAT, H.; VURAL, A.; TUNCER, E. Investigation of pozzolanic activity of volcanic rocks from the northeast of the Black Sea. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 23, p. 315–323, 2016.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. *In*: ISAIA, G. C. (ed), **Concreto**: ensino, pesquisa e realizações. 1 ed., p. 345-379, São Paulo: IBRACON. 2005.

DE BELIE, N.; MONTENY, J.; TAERWE, L. Apparatus for accelerated degradation testing of concrete specimens. **Materials and Structures**, v. 35, p. 427-433, 2002.

DE BELIE, N.; LENEHAN, J. J.; BRAAM, C. R.; SVENNERSTEDT, N.; RICHARDSON, M.; SONCK, B. Durability of building materials and components in the agricultural environment, part III: concrete structures. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 76, p. 3-16, 2000.

DE BELIE, N.; VERSELDER, H. J.; DE BLAERE, B.; VAN NIEUWENBURG, D.; VERSCHOORE, R. Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 1717-1725, 1996.

DE BELIE, N., On-farm trial to determine the resistance of different concrete slats for fattening pigs, **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 68, p. 311-316, 1997.

DEGEN, M. K.; VIEIRA, G. L.; CALMON, J.L.; ULIANA, J. G.; BASTOS, R. S. Concretos produzidos com resíduos provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais como substituto parcial do cimento. *In*: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Gramado. **Anais** [...]. IBRACON, 2013.

DOBISZEWSKA, M.; BEYCIOĞLU, A. Investigating the influence of waste basalt powder on selected properties of cement past and mortar. **Materials Science and Engineering**, v. 245, p. 022027, 2017.

DOBISZEWSKA, M.; SCHINDLER, A. K.; PICHÓR, W. Mechanical properties and interfacial transition zone microstructure of concrete with waste basalt powder addition. **Construction and Building Materials**, v. 177, p. 222–229, 2018.

DOBISZEWSKA, M.; PICHÓR, W.; SZOŁDRA, P. Effect of basalt powder addition on properties of mortar. **MATEC Web Conferences**, v. 262, p. 06002, 2019.

DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA LTDA. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos**. Disponível em: <http://dinamicaquimica.com.br/fispqs-reagentes.php>. Acesso em: 02/07/2022.

FONSECA, J. M. M. **Estudo da adição de silicato de sódio alcalino em componentes cimentícios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

FRIGONE, G.; MARRA, S. Relationship between particle size distribution and compressive strength in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 6, n. 1, p. 113-127, 1976.

FUKUHARA, M.; GOTO, S.; ASAGA, K.; DAIMON, M.; KONDO, R. Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 3, p. 407-414, 1981.

FUSCO, P. B. **Tecnologia do concreto estrutural**. São Paulo: Pini, 2008.

GARTNER, E. M.; JENNINGS, H. M. Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, p. 743-749, 1987.

GIVI, A. N.; RASHID, S. A.; AZIZ, F. N. A.; SALLEH, M. A. M. Contribution of rice husk ash to the properties of mortar and concrete: a review. **Journal of American Science**, v. 6, p. 157– 165, 2010.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

GOTO, H.; RIBEIRO, J. P. C.; CENTOFANTE, R. **Materiais de construção**. Porto Alegre: SAGAH, 2018.

GOZI, D. D.; COUTO, A. F.; MORALES, G. Interferência da substituição parcial de cimento Portland por fíler basáltico na carbonatação de concretos. *In*: 3^o CONGRESSO LUSO-BRASILEIRO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEIS. Coimbra. **Anais [...].CLB-MCS**, 2018.

GRUPO RODO QUÍMICA. **Linha de aditivos e desmoldantes para concreto**. Disponível em: <https://www.odoquimica.com.br/suplast/>. Acesso em: 28/04/2022.

HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P.; ASCE, M.; ISAIA, G. C.; High-volume fly ash concrete with and without hydrated lime: chloride diffusion coefficient from accelerated test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, p. 411-418, 2013.

HOUSTON, D. F. Rice Hulls. *In*: Rice: Chemistry and Technology. **American Association of Cereal Chemistry**, p. 30-352, 1972.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento de Recursos Naturais do Projeto Radam-Brasil**. Folha SH.22. Porto Alegre e parte das folhas SH. 21 Uruguaiana e Si. 22 Lagoa Mirim. Rio de Janeiro, IBGE, 1986.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, 2023**. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2023_mar.pdf. Acessado em: 15/04/2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE IMPERMEABILIZAÇÃO. **Manual de utilização de aditivos químicos para concreto**. 2. ed. São Paulo, SP: IBI. 2021. Disponível em: <https://ibibrasil.org.br/manual-aditivos-concreto/>. Acesso em: 27/06/2022.

JACOB, J. S.; MASCELANI, A. G.; STEINMETZ, R. L. R.; COSTA, F. A. D.; COSTA, O. A. D. Use of silica fume and nanosilica in mortars attacked by acids present in pig manure. **Procedia Structural Integrity**, v. 11, p. 44-51, 2018.

JANSEN, D.; GOETZ-NEUNHOEFFER, B.; NEUBAUER, J. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 134-138, 2012.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831-844, 2010.

KARIMI, H.; YU, Q.; BROUWERS, H. J. H. On the effect of the physical structure of cement on shrinkage of cementitious materials. **MATEC Web Conferences**, v. 199, p. 11001, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819911001>.

KRISHNA, N. K.; SANDEEP. S.; MINI, K. M. Study on concrete with partial replacement of cement by rice husk ash. **Materials Science and Engineering**, v. 149, 2016.

KACHWALA, A.; PAMNANI, A.; RAVAL, A. Effect of rice husk ash as a partial replacement of ordinary Portland cement in concrete. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 2, p. 175-177, 2015.

KULAKOWSKI, M. P.; FEDUMENTI, M. B.; KAZMIERCZAK, C. S.; MANCIO, M. Evaluation of chloride ion penetration methods in concrete with recycled concrete aggregate and rice husk ash. *In: PROCEEDINGS OF XIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS*, São Paulo, v. 1, p. 695-702, 2014.

LABSYNTH. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos**. Disponível em: <https://www.labsynth.com.br/laudos.php?pag=fispqs>. Acesso em: 02/07/2022.

LAIBAO, L.; YUNSHENG, Z.; WENHUA, Z.; ZHIYONG, L.; LIHUA, Z. Investigating the influence of basalt as mineral admixture on hydration and microstructure formation mechanism of cement. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 434-440, 2013

LARREUR-CAYOL, S. **Altération des bétons en milieux agricoles et agro-industriels**. Thesis (PhD) Université Paul Sabatier. Toulouse, 2012.

LARREUR-CAYOL, S.; BERTRON, A.; ESCADEILLAS, G. Degradation of cement-bases material by various organic acids in agro-industrial waste-waters. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 882-892, 2011.

LE BAS, M. J.; LE MAITRE, R. W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali – silica diagram. **Journal of Petrology**, v. 27, n. 3, p. 745-750, 1986.

LI, H.; HUANG, F.; CHENG, G.; XIE, Y.; TAN, Y.; LI, L.; YI, Z. Effect of granite dust on mechanical and some durability properties of manufactured sand concrete, **Construction and Building Materials**, v. 109, p. 41-46, 2016.

LIN, R. B.; SHIH, S. M.; LIU, C. F. Characteristics and relativities of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /silica fume sorbents for low temperature flue gas desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 3659-3668, 2003.

LISBOA, E. S.; ALVES, E. S.; MELO, G. H. A. G. **Materiais de construção: concreto e argamassa**. 2.ed. Porto Alegre: SAGAH, 2017.

LIU, C.; ZHANG, W.; LIU, H.; ZHU, C.; WU, Y.; HE, C.; WANG, Z. Recycled aggregate concrete with the incorporation of rice husk ash: Mechanical properties and microstructure. **Construction and Building Materials**, v. 351, p. 128934, 2022.

MA, K. **Use of granite and basalt rock powders as replacement materials in cement production**. Thesis (Master of Engineering) – The University of Waikato. New Zealand, 2019.

MANZOOR, S.; GANESH, S.; DANISH, P. Effect on properties of concrete by utilization of metakaolin and marble powder. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 6689-6694, 2022.

MARAGON, E; MARTON, L. F. M; SOARES, E. L; MENDES, G. G, MARTINS, R. P. SILVA, D. M. G. Atividade pozolânica da sílica da casca de arroz produzida por combustão em leito fluidizado. *In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO*. Gramado. **Anais [...]**. IBRACON, 2013.

MATOS, P. R; SAKATA, R. D.; GLEIZE, P. J. P.; BRITO, J.; REPETTE, W. L. Eco-friendly ultrahigh performance cement pastes produced with quarry wastes as alternative fillers. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 122308, 2020.

MEHTA, P. K. The chemistry and technology of cement made from rice husk ash. *In: PROCEEDINGS OF WORKSHOP ON RICE HUSK ASH CEMENT*. Regional Center Technology Transfer. Bangalore (India), p. 113–122, 1979.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 3 ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MUNIR, M. J.; KAZMI, S. M. S.; WU, Y. Efficiency of waste marble powder in controlling alkali-silica reaction of concrete: A sustainable approach. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 590-599, 2017.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. V. 2, p. 686. Wiley, 1973.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NUNES, V. S. **Avaliação do efeito da substituição parcial do cimento por resíduo de calcário nas propriedades mecânicas e térmicas de concretos leves**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2020.

PEDREIRA E CONCRETOS CAXIENSE LTDA. **Estudo de impacto ambiental**. Disponível em: <http://fagundes.com/minamaestra/site/#downloads>. Acesso em: 02/07/2022.

QIAO, H. D.; NDAHIRWA, D.; LI, Y.; LIANG, J. The feasibility of basalt rock powder and superfine sand as partial replacement materials for Portland cement and artificial sand in cement mortar. **Research and Application of Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2019.

QUEIROZ, R, C. **Geologia e geotécnica básica para engenharia civil**. São Paulo: Blucher, 2016.

QUENNOZ, A. **Hydration of C₃A with calcium sulfate alone in the presence of calcium silicate**. Thèse (Doctoral em Science et Génie des Matériaux) – École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2011.

RANA, A.; KALLA, P.; VERMA, H. K.; MOHNOT, J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. **Journal of Clean Production**, v. 135, p. 312-331, 2016.

RAO, K. B. Study on marble powder as partial replacement of cement in normal compacting concrete. **Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 13, n. 4, p. 1-5, 2016.

RIBEIRO, D. **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**. São Paulo: GEN LTC, 2018. E-book.

ROSSETTI, L.; LIMA, E. F.; WAICHEL, B. L.; HOLE, M. J.; SIMÕES, M. S.; SCHERER, C. M. S. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 98–114, 2018.

SALMAN, A. M.; AKINPELU, M. A.; YAHAYA, I. T.; SALAMI, H. M. Workability and strengths of ternary cementitious concrete incorporating calcined clay and limestone powder. **Materials Today: Proceedings**, v. 86, p. 51-58, 2023.

SANUSI, G.; DAHIRU, D.; KHALIL, I. M. An assessment of durability properties of binary concrete containing rice husk ash. **The Journal of Civil and Environmental Research**, v. 6, n. 12, p. 22-29, 2014.

SCHEINHERROVÁ, L.; KEPPERT, M.; ČERNÝ, R. Chemical aspects of the application of basalt in cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 3350, p. 128873, 2022.

SELL, F. K. J.; TEIXEIRA, F. R.; WALLY, G. B.; CRAUSS, C.; MAGALHÃES, F. C. Desempenho de concretos com substituição parcial de cimento por cinza da casca de arroz. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 182-191, 2019.

SEQUEIRA, E. M.; GHISLENI, G. A influência da adição de filler calcário em substituição parcial ao cimento em argamassa estabilidade de revestimento de paredes e tetos. **Revista de Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 9, p. 20-38, 2020.

SERVIÇO AUTÔNOMO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO DE CAXIAS DO SUL. **Declaração de potabilidade**. Disponível em: <http://samaecaxias.com.br/Upload/Paginas/Pagina/78cd8b0c-1e0d-46ef-b6d1-679911b69be5.pdf>. Acesso em: 28/04/2022.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. 2022. **Números do setor**. Disponível em: <http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>. Acesso em: 13 de abril de 2022.

SHI, C.; STEGEMANN, J. A. Acid corrosion resistance of different cementing materials. **Cement and Concrete Research**. V. 30, p. 803-808, 2000.

SIDDIKAA, A.; AMINB, R.; RAYHANB, A.; ISLAMB, S.; AL MAMUNC, A.; ALYOUSSEFD, R.; AMRAND Y. H. M. Performance of sustainable green concrete incorporated with fly ash, rice husk ash, and stone dust. **Acta Polytechnica**, v. 61, p. 279-291, 2021.

SIQUEIRA, W. F.; HENTGES, T. I. Estudo de concreto de alto desempenho com utilização de fíler basáltico e fíler cerâmico. *In*: 62º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Florianópolis. **Anais [...]**. IBRACON, 2020.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. 2022. **Números do setor**. Disponível em: <http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>. Acesso em: 13/04/2022.

SONG, G. Equivalent circuit model for SAC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n.11, p. 1723-1730, 2000.

STATISTICS KINGDOM. Two sample T-test calculator (Welch's T-test). Disponível em: <https://www.statskingdom.com/150MeanT2uneq.html>. Acesso em: 20/09/2022.

STATISTA. **Global cement production**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>. Acesso em: 12/04/2023.

SWIDERSKI, B.; DELABONA, F. J.; RUFATTO, M. E.; GAVA, G. P. Avaliação do emprego da cinza da casca de arroz no concreto frente ao ataque por sulfato de sódio. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, Ed. Especial 4º SPPC, 13p., 2019.

SUGATHAN, A. Experimental investigation on partial replacement of cement with dolomite powder. **International Journal of Innovate Research in Science Engineering and Technology**, v. 6, n. 7, p. 12748-12756, 2017.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa**: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2006.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford, 1997.

TRINDADE, F. M. O. **Propriedades mecânicas de concretos com diferentes cimentos Portland e com cinza de casca de arroz natural e moída**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2012.

TÜRK, E.; KARATAŞ, M.; DENER, M. Rheological, mechanical and durability properties of self-compacting mortars containing basalt powder and silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 356, p.129229, 2022.

UNČÍK, S.; KMECOVÁ, V. The effect of basalt powder on the properties of cement composites. **Procedia Engineering**, v. 65, p. 51-56, 2013.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **World agricultural production**. 2022. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/PSDOnline/CircularDownloader.ashx?year=2022&month=07&commodity=production>. Acesso em: 20/07/2022.

VIANA, F.M.; GOUVÊA, D.; PILEGGI, R.G. Estudo da síntese das fases majoritárias do clínquer obtidas através de vias químicas. *In*: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. ABCERAM, 2010.

WANG, A.; ZHANG, C.; SUN, W. Fly ash effects: I. The morphological effect of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 2023-2029, 2003.

WEBER, L. **Metodologia para obtenção de sílica de elevada reatividade para uso em concreto de alto desempenho a partir do processamento de cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado de Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

- WITKOWSKA-DOBREV, J.; SZLACHETKA, O.; DOHOJDA, M.; WISNIEWSKI, K. Effect of acetic acid on compressive strength and geometric texture of the surface of c20/25 class concrete. **Sustainability**, v. 13, n.9, p. 5136, 2021.
- YANG, R.; YU, R.; SHUI, Z.; GAO, X.; HAN, J.; LIN, G.; QIAN, D.; LIU, Z.; HE, Y. Environmental and economical friendly ultra-high performance-concrete incorporating appropriate quarry-stone powders. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, p. 121112, 2020.
- ZHANG, S.; CAO, K.; WANG, C.; WANG, X.; WANG, J.; SUN, B. Effect of silica fume and waste marble powder on the mechanical and durability properties of cellular concrete. **Construction and Building Materials**, v. 241, p. 117980, 2020.
- ZAREEI, S. A.; AMERI, F.; DOROSTKAR, F.; AHMADI, M. Rice husk ash as a partial replacement of cement in high strength concrete containing micro silica: Evaluating durability and mechanical properties. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, p. 73-81, 2017.