

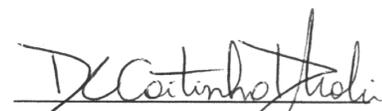
***A UTILIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ
COM VISTAS A DURABILIDADE DE CONCRETOS:
ESTUDO DO ATAQUE POR SULFATOS.***

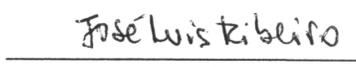
ADRIANA AUGUSTIN SILVEIRA

Dissertação a ser apresentada ao corpo docente do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de ***MESTRE EM ENGENHARIA***.

Porto Alegre
Dezembro de 1996

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA** e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pelo Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CPGEC/UFRGS).


Prof.^a Denise C. C. Dal Molin
Orientadora


Prof. José Luis Duarte Ribeiro
Co-orientador


Prof.^a Denise C. C. Dal Molin
Coordenadora do CPGEC

BANCA EXAMINADORA

- Prof. Hélio Adão Greven
Dr., Universidade de Hannover
- Prof. Cláudio de Souza Kazmierczak
D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- Prof. Luiz Roberto Prudêncio Jr.
D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

*Dedico este trabalho aos
meus pais Marisa e Expedito,
e a meu esposo Pedro.*

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de agradecer às seguintes pessoas e instituições:

À professora orientadora Denise C. C. Dal Molin, pela seriedade, competência e, sobretudo, pela amizade e incentivo demonstrados durante a realização do trabalho.

Ao professor José Luis Duarte Ribeiro, pela orientação e valioso apoio nas análises estatísticas e na organização do trabalho.

Ao CNPQ e à CAPES pelo indispensável suporte financeiro.

A todos os professores do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CPGEC-UFRGS), pelos ensinamentos e atenção dispensados. Em especial, à professora Ângela Borges Masuero pela atenção e disponibilidade constantes.

Aos funcionários do LEME - CPGEC/UFRGS, Eurípedes, Airton, e Teixeira pela colaboração e apoio prestados durante as atividades de laboratório.

Aos funcionários dos Laboratórios LACER, LASID, LTM, e Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e CIENTEC, pelo apoio irrestrito na caracterização dos materiais.

À funcionária do NORIE, Lúcia, pela eficiência, receptividade e amizade.

Às auxiliares de pesquisa Ana Paula e Márcia pela colaboração prestada durante a realização dos ensaios de laboratório.

Aos colegas do NORIE, Elvira, Paulo Ruaro, Paulo Aranha, Águida, Eduardo, Lucília, Rômulo, Marcelo, e demais, pela convivência agradável e estímulo na busca do aprendizado. Em especial à colega Ângela Ferreira, parceira de discussões e idéias e aos colegas de turma Aguinaldo, George, Lisiane, Humberto, e Newton.

De forma muito especial, às amigas Fernanda e Marlova, exemplos de dedicação à pesquisa, pelo carinho, valiosa parceria, companheirismo, preocupação, estímulo e cuja amizade é motivo de grande orgulho.

Aos professores e funcionários do Curso de Engenharia Civil da Universidade Católica de Pelotas, em especial à professora Maria Luisa Cañas Martins, amiga de longa data, pelo incentivo na realização do mestrado. Ao professor Ricardo Curi Terra, e ao funcionário Marco Antônio Moreira, pela amizade e estímulo.

Aos meus pais Expedito e Marisa e à minha querida irmã Daniela, pelo carinho e apoio irrestrito durante o período do mestrado. Especialmente ao meu pai Expedito, esteio do meu interesse à pesquisa.

A família Prietto, Pedro Luis e Yedda, Pedro Antônio e Beth, Pedro Augusto, Margarida e Leonardo, que compartilharam na mesma medida a realização do trabalho.

Ao meu esposo Pedro, pelo apoio, amizade, atenção, carinho e estímulo, sem os quais este trabalho não teria se tornado uma realidade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvi

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA	01
1.2 OBJETIVOS	03
1.3 HIPÓTESES TESTADAS.....	04
1.4 ETAPAS DA PESQUISA	04
1.5 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	05

CAPÍTULO 2

DEGRADAÇÃO DO CONCRETO DEVIDO À AÇÃO DE SULFATOS

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	06
2.2 ASPECTOS GERAIS SOBRE A DURABILIDADE DO CONCRETO	06
2.3 CAUSAS DA DETERIORAÇÃO DO CONCRETO.....	08
2.3.1 Deterioração do Concreto por Reações Químicas	10
2.4 O ATAQUE POR SULFATOS	12
2.4.1 Tipos de Sulfatos e Grau de Agressividade.....	14
2.4.2 Fatores que Influenciam o Ataque por Sulfatos.....	17
2.4.3 Reações Químicas Envolvidas no Ataque por Sulfatos	20
2.4.4 Ensaios de Determinação da Resistência ao Ataque de Sulfatos.....	23

CAPÍTULO 3

A CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO ADIÇÃO MINERAL

3.1	DEFINIÇÃO	27
3.2	HISTÓRICO	28
3.3	CLASSIFICAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS.....	30
3.4	A CINZA DA CASCA DE ARROZ.....	36
3.4.1	Considerações Iniciais.....	36
3.4.2	Características da Cinza da Casca de Arroz	39
3.4.3	Fatores Influentes nas Características	41
3.4.4	Fatores Influentes na Reação Pozolânica	49
3.4.5	A Influência da Adição de Cinza da Casca de Arroz na Durabilidade do Concreto.....	54

CAPÍTULO 4

PROGRAMA EXPERIMENTAL

4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	62
4.2	PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO.....	64
4.2.1	Variáveis Estudadas	64
4.2.2	Programa de Ensaios	66
4.3	ENSAIOS REALIZADOS	66
4.3.1	Ensaios Realizados na Avaliação da Resistência à Sulfatos	66
4.3.2	Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4.4	MATERIAIS UTILIZADOS.....	69
4.4.1	Agregados.....	69
4.4.2	Água	71
4.4.3	Cimento	71
4.4.4	Aditivo Superplastificante	72
4.4.5	Sulfato de Sódio.....	74
4.4.6	Sílica Ativa	74
4.4.7	Cinza da Casca de Arroz	75
4.5	DOSAGEM.....	81

4.6	MOLDAGEM	82
4.7	CURA	83
4.7.1	Cura em Água	83
4.7.2	Imersão em Solução Agressiva.....	83

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	84
5.2	ANÁLISES REALIZADAS	84
5.2.1	Análise de Variância	85
5.2.2	Regressão Não-Linear - Modelo Matemático.....	86
5.3	ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À SULFATOS.....	86
5.3.1	Concreto	86
5.3.2	Argamassa	104
5.4	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	115

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1	CONCLUSÕES	121
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
--	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de reações químicas responsáveis pela deterioração do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994)	11
Figura 2.2 - Painéis de concreto atacados por sulfato de cálcio, à esquerda (CÁNOVAS, 1988),e, à direita, corpos-de-prova submetidos ao ataque de sulfato de magnésio (AGUADO, 1996).....	12
Figura 2.3 - Efeito do tipo e consumo de cimento no ataque por sulfatos (MEHTA e MONTEIRO, 1994).....	19
Figura 3.1 - Distribuição da produção nacional e regional de arroz (IBGE, 1995)	37
Figura 3.2 - Organograma de utilidades da cinza e da casca de arroz.....	38
Figura 3.3 - Micrografia eletrônica de varredura de cinza da casca de arroz queimada à 560°C (SILVEIRA e RUARO, 1995)	39
Figura 3.4 - Difractograma de raios-x de cinza da casca de arroz queimada a (A) 500°C; (B) 700°C; (C) 1000°C (DASS, 1983)	44
Figura 3.5 - Relação entre tempo de moagem e finura de cinza da casca de arroz queimada à várias temperaturas por 2 horas (AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984)	45
Figura 3.6 - Influência do tempo de moagem na superfície específica da cinza da casca de arroz	47
Figura 3.7 - Micrografia eletrônica de varredura de cinza de casca de arroz; à esquerda, queimada a 700°C, e à direita, a 1100°C (FERREIRA, 1996)	47
Figura 3.8 - Reatividade, com a cal, de cinza da casca de arroz produzida em diferentes tempos e temperaturas de queima (DASS, 1983)	51
Figura 3.9 - Reatividade, com a cal, de cinza da casca de produzida em diferentes tempos e temperaturas de queima (JAMES e RAO, 1986)	52
Figura 3.10 - Atividade pozolânica da cinza da casca de arroz com o cimento; resultados obtidos por MOHANTY (1974), CINCOTTO (1988) e ISAIA (1995)	53
Figura 3.11 - Refinamento da pasta de cimento hidratado contendo cinza da casca de arroz (MEHTA e MALHOTRA, 1994)	56

Figura 3.12 - Concentração de Ca(OH)_2 em pasta de cimento com diversas adições minerais (NIELSEN et al., 1993)	58
Figura 3.13 - Expansão média em função do tempo e da porcentagem de substituição de CCA (ANDRADE et al., 1993).....	60
Figura 4.1 - Equipamentos utilizados nos ensaios de tração na flexão, à esquerda, em corpos-de-prova de concreto e, à direita, em corpos de prova de argamassa	68
Figura 4.2 - Medida da consistência (cm^2) para o cimento ARI.....	73
Figura 4.3 - Medida da consistência (cm^2) para o cimento ARI com adição de sílica ativa (SA)	73
Figura 4.4 - Medida da consistência (cm^2) para o cimento ARI com adição de cinza da casca de arroz (CCA).....	73
Figura 4.5 - Curva granulométrica da sílica ativa.....	75
Figura 4.6 - Difratoograma de raios-x da CCA1.....	76
Figura 4.7 - Difratoograma de raios-x da CCA2.....	76
Figura 4.8 - Difratoograma de raios-x da CCA3.....	76
Figura 4.9 - Moinho giratório de porcelana carregado com esferas de alumina, utilizado na moagem da cinza da casca de arroz. À direita, vista frontal e, à esquerda, vista lateral, durante a execução da moagem	78
Figura 4.10 - Curva granulométrica da CCA3	80
Figura 5.1 - Resistência à compressão do concreto curado em água, em função da relação água/aglomerante, porcentagem de adição e idade	88
Figura 5.2 - Resistência à compressão do concreto aos 148 dias, em função da relação água/aglomerante, porcentagem de adição e do tipo de cura	89
Figura 5.3 - Efeito da relação água/aglomerante sobre a resistência à compressão, após 120 dias de imersão em água e sulfatos.....	90
Figura 5.4 - Efeito médio da porcentagem de cinza de casca de arroz sobre a resistência à compressão após 120 dias de imersão em água e sulfatos.....	91
Figura 5.5 - Efeito da interação entre a relação água/aglomerante e a porcentagem de adição de cinza de casca de arroz sobre a resistência à compressão após 120 dias de imersão em água e sulfatos.....	91
Figura 5.6 - Resistência média à compressão do concreto curado em água, em função da porcentagem de adição de cinza de casca de arroz e da idade	92

Figura 5.7 - Aspecto dos corpos-de-prova de concreto com 148 dias de idade: à esquerda, curados em água e, à direita, imersos em sulfato	94
Figura 5.8 - Detalhe do lascamento superficial em um corpo-de-prova de relação água/aglomerante 0,42, com adição de cinza da casca de arroz, após 120 dias de imersão em sulfato	94
Figura 5.9 - Resistência à tração na flexão do concreto curado em água, em função da relação água/aglomerante, da porcentagem de adição e da idade	96
Figura 5.10 - Resistência à tração na flexão do concreto curado em água, em função da relação água/aglomerante, da porcentagem de adição e do tipo de cura	96
Figura 5.11 - Efeito médio da relação água/aglomerante sobre a resistência à tração na flexão, após 120 dias de imersão em água e sulfato	99
Figura 5.12 - Efeito médio da porcentagem de adição sobre a resistência à tração na flexão, após 120 dias de imersão em água e sulfato	99
Figura 5.13 - Efeito da interação entre a relação água/aglomerante e porcentagem de adição de cinza de casca de arroz, sobre a resistência à tração na flexão, após 120 dias de imersão em sulfato	100
Figura 5.14 - Aspecto dos corpos-de-prova de concreto após 120 dias de imersão em sulfato; (a) sem adição e relação água/aglomerante de 0,60; (b) com 10% de adição de CCA e relação água/aglomerante de 0,60; (c) sem adição e relação água/aglomerante de 0,42; (d) com 10% de adição de CCA e relação água/aglomerante de 0,51	101
Figura 5.15 - Resistência à tração na flexão versus resistência à compressão dos corpos-de-prova de concreto, após 120 dias de imersão em água e sulfato	103
Figura 5.16 - Efeito médio da relação água/aglomerante sobre a resistência de argamassas, após 120 dias de imersão em água e sulfato	107
Figura 5.17 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em água em função da relação água/aglomerante e da idade, considerando todos os teores de adição de CCA	108
Figura 5.18 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa imersos em sulfatos em função da relação água/aglomerante e da idade, considerando todos os teores de adição de CCA	108

Figura 5.19 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em água em função da relação água/aglomerante e da idade, considerando todos os teores de adição de SA	109
Figura 5.20 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em água em função da relação água/aglomerante e da idade, considerando todos os teores de adição de SA	109
Figura 5.21 - Coeficientes de corrosão (R), aos 77 dias, obtidos nos corpos-de-prova com adição de CCA.....	111
Figura 5.22 - Coeficientes de corrosão (R), aos 77 dias, obtidos nos corpos-de-prova com adição de SA.....	112
Figura 5.23 - Curvas representativas da evolução da resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa para os fatores estudados.....	113
Figura 5.24 - Comparação entre o modelo proposto por IRASSAR (1990) e o modelo proposto no presente trabalho, para a avaliação da resistência à flexão de micro-prismas de argamassa submetidos ao ataque de sulfatos	114
Figura 5.25 - Microscopia de Eletrônica de Varredura; amostras de argamassas com CCA, aos 141 dias (120 dias de imersão em sulfatos) e relação água/aglomerante de 0,41; (a) sem adição, testemunho; (b) sem adição, agressão; (c) com 10% de adição, testemunho; (d) com 10% de adição, agressão.	118
Figura 5.26 - Microscopia de Eletrônica de Varredura; amostras de argamassas com CCA, aos 141 dias (120 dias de imersão em sulfatos) e relação água/aglomerante de 0,59; (a) sem adição, testemunho; (b) sem adição, agressão; (c) com 10% de adição, testemunho; (d) com 10% de adição, agressão	119
Figura 5.27 - Cristais aciculares observados em amostra de relação água/aglomerante 0,59, sem adição de CCA: (a) vista da lateral do corpo-de-prova; (b) detalhe de um poro	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -Características dos principais tipos de sais selenitosos (SILVA FILHO, 1994)	15
Tabela 2.2 -Classificação da agressividade do meio, em função da concentração de sulfatos, adotada por algumas normas	16
Tabela 3.1 -Classes de adições minerais estabelecidas pela ASTM C618/78 e NBR 12653/92.....	30
Tabela 3.2 -Propriedades físicas exigidas (ASTM C618 e NBR 12653).....	31
Tabela 3.3 -Propriedades químicas exigidas (ASTM C618 e NBR 12653).....	31
Tabela 3.4 -Classificação, composição e características de adições minerais para concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994)	35
Tabela 3.5 -Composição química da cinza da casca de arroz, segundo diversos autores.....	40
Tabela 4.1 -Fatores investigados nos corpos-de-prova de concreto	65
Tabela 4.2 -Fatores investigados nos corpos-de-prova de argamassa	65
Tabela 4.3 -Ordem de moldagem dos corpos-de-prova	65
Tabela 4.4 -Relação das variáveis analisadas no MEV.....	69
Tabela 4.5 -Distribuição granulométrica da areia, determinada de acordo com a NBR 7217 e massa específica aparente.....	70
Tabela 4.6 -Distribuição granulométrica do agregado graúdo, determinada de acordo com a NBR 7217 (ABNT, 1987).....	70
Tabela 4.7 -Características físicas do agregado graúdo	71
Tabela 4.8 -Características químicas do cimento	71
Tabela 4.9 -Características físicas e propriedades mecânicas do cimento.....	72
Tabela 4.10 -Características químicas do sulfato de sódio	74
Tabela 4.11 -Características físicas da sílica ativa	74
Tabela 4.12 -Características químicas da sílica ativa	74
Tabela 4.13 -Características físicas da cinza da casca de arroz	79
Tabela 4.14 -Composição química da cinza da casca de arroz (CCA3).....	80

Tabela 4.15 -Traços utilizados na moldagem dos corpos-de-prova de argamassa e concreto.....	81
Tabela 5.1 -Resumo do tipo de análise realizada para cada ensaio	85
Tabela 5.2 -Resistência à compressão de corpos-de-prova de concreto curados em água ...	87
Tabela 5.3 -Resistência à compressão de corpos-de-prova de concreto imersos em sulfato	87
Tabela 5.4 -Resultados obtidos na análise de variância da resistência à compressão aos 148 dias	89
Tabela 5.5 -Resistência à tração na flexão de corpos-de-prova de concreto curados em água	95
Tabela 5.6 -Resistência à tração na flexão de corpos-de-prova de concreto imersos em sulfato.....	95
Tabela 5.7 -Resultados obtidos na análise de variância da resistência à tração na flexão aos 148 dias	98
Tabela 5.8 -Resumo dos fatores estatisticamente significativos na resistência à compressão e à tração dos corpos-de-prova de concreto, após 120 dias de imersão em água e sulfatoltados	102
Tabela 5.9 -Resistência à flexão de corpos-de-prova de argamassa curados em água	104
Tabela 5.10 -Resistência à flexão de corpos-de-prova de argamassa imersos em sulfato.....	105
Tabela 5.11 -Resultados obtidos através da análise de variância para o ensaio de resistência à flexão de micro-prismas de argamassa, após 120 dias de imersão em água e sulfato	106

RESUMO

A UTILIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ COM VISTAS A DURABILIDADE DE CONCRETOS: ESTUDO DO ATAQUE POR SULFATOS.

A falta de durabilidade de concretos frente a ambientes agressivos é um assunto que tem motivado muitos estudos na busca de materiais alternativos que incrementem as propriedades do concreto, tornando-o menos suscetível à ação de agentes deletérios. O emprego de adições minerais tem influência benéfica na durabilidade dos concretos, pois causam alterações significativas na sua microestrutura, diminuindo a sua permeabilidade e tornando-o menos vulnerável a ação de agentes agressivos, principalmente os de origem química. Entre as diversas adições existentes tem se destacado a cinza da casca de arroz. No presente trabalho, a partir de um programa experimental que incluiu ensaios de resistência à compressão simples, ensaios de resistência à tração na flexão, e microscopia eletrônica de varredura, concretos e argamassas com adição de cinza de casca de arroz tiveram as suas resistências à ação de agentes deletérios do tipo sulfatos investigadas. As variáveis investigadas foram a relação água/aglomerante e o teor de adição (0%, 5% e 10%). Os resultados mostraram que o comportamento dos concretos e das argamassas investigadas, frente a ação agressiva, foi influenciado por ambas as variáveis investigadas. No entanto, para os teores de adição estudados a resistência à agressão causada por sulfatos foi basicamente comandada pela relação água/aglomerante. Utilizando-se do ensaio de resistência potencial de adições minerais em micro-prismas de argamassa, um modelo de comportamento é proposto para a determinação da resistência ao ataque de sulfatos para cimentos com adição de cinza de casca de arroz e sílica ativa.

ABSTRACT

THE USE OF RICE HUSK ASH AIMING AT INCREASING CONCRETE DURABILITY : STUDY OF THE SULFATE ATTACK

The lack of durability of concrete in aggressive environments is an issue which has led to a lot of studies aiming at discovering alternative materials that could improve properties concrete, turning it less vulnerable to aggressive agents. The use of mineral admixtures has beneficial influence in durability concretes due to the meaningful changes in the microstructure of the concrete, diminishing its permeability and turning it less vulnerable to aggressive agents, specially those of chemical origin. Among several existing admixtures, rice husk ash has been emphasized. In this study an experimental program was made, including experiments that test the compressive strength, the flexural strength and scanning electron micrography. Concretes and mortars containing rice husk ash have had their strength against sulfate type aggressive agents investigated. The variables investigated were the water/cement ratio and rice husk ash content (0%, 5% and 10%). Tests results showed that the behavior to aggressive agents, is influenced by both variables. However, considering the studied contents, the strength to aggression caused by sulfates was basically led by the water/cement ratio. Using potential strength test of mineral admixtures in mortar prisms, a model of behavior is proposed to determine the strength to sulfate attack of cement containing rice husk ash and silica fume.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - PROBLEMA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O concreto, como qualquer material, está sujeito à ação do meio ambiente e sofre processos de degradação. Nas últimas décadas, a deterioração das estruturas de concreto, em alguns ambientes agressivos, tem sido muito rápida, gerando uma certa preocupação quanto a este fato.

A deterioração do concreto se dá basicamente por efeitos físico-químicos. Segundo MEHTA (1993), os principais fenômenos de deterioração do concreto são, em ordem de importância: a corrosão das armaduras, a ação gelo-degelo em climas frios, os efeitos químicos decorrentes da interação com ambientes agressivos (como sulfatos) e efeitos físico-químicos decorrentes de fenômenos internos (como a reação álcali-agregado).

Estes fenômenos ocorrem, principalmente, devido à porosidade do concreto. De acordo com MEHTA (1993) existem evidências de que a maioria dos problemas de durabilidade frequentes nas estruturas atuais não produziriam consequências danosas sobre um concreto que fosse impermeável quando exposto a um ambiente agressivo e que mantivesse essa impermeabilidade ao longo de sua vida útil.

Diante deste contexto, nos últimos anos verificou-se uma mudança na área da pesquisa de produção de concretos. A partir do início dos anos 80, foram publicadas as primeiras pesquisas sobre concretos de alto desempenho (CAD) que visam não só alta resistência mecânica, mas também melhor desempenho frente a agentes agressivos, com a diminuição da porosidade e permeabilidade da matriz. HELENE (1992), citado por ISAIA (1995), afirma que o uso desses concretos é adequado para os tempos atuais, com tendência para a verticalização de zonas densamente povoadas ou de construções industriais que estão localizadas em ambientes sob a ação de agentes agressivos.

Segundo ISAIA (1995), geralmente, na obtenção do CAD empregam-se aditivos superplastificantes para diminuir a relação água/cimento, sem prejuízo da trabalhabilidade, e *pozolanas* para atuarem como coadjuvantes na diminuição da porosidade e na obtenção de uma microestrutura menos heterogênea e mais uniforme, resultando num material com desempenho superior ao do concreto normal, no que concerne à integridade do concreto e da armadura.

O uso das adições minerais no concreto têm sido apontado como uma solução eficiente no incremento das propriedades relacionadas com a durabilidade. Isto deve-se ao fato de que estes materiais agem como colmatadores de vazios, diminuindo a permeabilidade em função da redução dos poros existentes na pasta, alterando a sua microporosidade e influenciando benéficamente a durabilidade.

CALLEJA (1983) salienta que a utilização de *pozolanas* assumirá um caráter irreversível. Isto irá requerer um estudo cada vez mais sistemático e detalhado desses materiais, dos processos de fabricação, métodos de ensaio e controle dos cimentos que os contém.

Ao comentar as perspectivas do concreto para o ano 2000, NEVILLE (1992), salienta que o cimento é um filer muito caro, e que, portanto, no futuro, devem ser empregados, cada vez mais, materiais alternativos como a escória, a cinza volante, a *cinza de casca de arroz* e a sílica ativa, bem como suas combinações, que podem produzir concretos com melhor desempenho

Nos últimos anos, tem-se verificado um crescente número de trabalhos voltados para a utilização e o aproveitamento de resíduos industriais, agrícolas e de usinas termoelétricas em concretos. Diferentes materiais, com propriedades pozolânicas, têm se destacado no campo do CAD. E como exemplo pode-se citar a cinza volante, a sílica ativa, a escória granulada de alto-forno e a *cinza da casca de arroz*. No Brasil, diversos trabalhos demonstraram o potencial de utilização desses materiais (GUEDERT, 1989; MORAES, 1990; WOLF, 1990; FARIAS, 1991; ISAIA, 1991; KULAKOWSKI, 1994; VIEIRA, 1994; ISAIA, 1995; FORNASIER, 1995; DAL MOLIN, 1995).

Milhares de toneladas desses resíduos e subprodutos industriais são produzidas anualmente, tornando o estudo sobre suas características e possíveis aplicações prioritário, uma vez que a utilização dos mesmos representa benefícios técnicos, econômicos, energéticos e ecológicos.

Entre os diversos resíduos e subprodutos existentes tem-se destacado a *cinza da casca de arroz* (CCA), considerada por alguns pesquisadores como uma *pozolana altamente reativa* (MEHTA, 1994).

A possibilidade da utilização da *cinza da casca de arroz* na produção de concretos estruturais é extremamente significativa para o Brasil, e em particular para o Rio Grande do Sul, que é um dos maiores produtores do país e onde são geradas anualmente 201.141 mil toneladas de cinza, que atualmente não têm uma aplicação definida.

Tanto as vantagens técnicas que a utilização da *cinza da casca de arroz* promove em quase todas as características dos concretos estruturais, principalmente àquelas relacionadas a durabilidade, como os benefícios sociais relacionados com a redução de problemas de deposição no meio ambiente, servem, cada vez mais, de estímulo ao desenvolvimento de pesquisas que investiguem as potencialidades desse material. Desta forma, pretende-se que os resultados obtidos no presente trabalho, forneçam subsídios ao meio técnico, a fim de que novos avanços na aplicação em potencial desse material venha a ser realizada.

1.2 - OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo básico investigar a influência da adição de cinza da casca de arroz sobre propriedades ligadas à durabilidade de concretos e argamassas, em especial aquelas relacionadas com a resistência a agentes agressivos externos do tipo íons sulfato. Além disso, dentro do contexto atual de aproveitamento de resíduos e geração de novos materiais, este trabalho pretende contribuir com subsídios para o futuro emprego de resíduos industriais que ainda não possuem aplicação específica, no caso da *cinza da casca de arroz*, e que geram sérios problemas ambientais. Dentro desse objetivo geral, são estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência da adição de cinza de casca de arroz, em diversos teores, no comportamento mecânico de concretos e argamassas submetidos a agentes agressivos do tipo íons sulfato, através dos resultados obtidos na realização de ensaios de resistência à compressão e resistência à tração em diferentes idades;
- Comparar a resistência potencial entre argamassas com a adição de cinza de casca de arroz e a adição de sílica ativa, através da evolução da resistência à tração na flexão, em distintas idades, frente ao ataque de sulfatos;

- Avaliar a utilização de métodos baseados na evolução de mudanças na resistência mecânica, para testar a resistência potencial a sulfatos de concretos e argamassas;
- Discutir os resultados obtidos, à luz de uma revisão da literatura existente, visando a identificação dos fatores influentes no comportamento de concretos e argamassas frente ao ataque por sulfatos.

1.3 - HIPÓTESES TESTADAS

Uma vez delimitados os objetivos, pode-se formular concretamente algumas questões que fundamentam o programa experimental realizado :

- A incorporação de adições ativas, como a cinza da casca de arroz, tem influência benéfica no ataque de agentes agressivos do tipo íons sulfato em concretos e argamassas, pois gera mudanças na microestrutura do material, principalmente com relação à porosidade, e consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, diminuindo o acesso de agentes agressivos.
- A intensidade do ataque químico é regida pela possibilidade de ingresso da solução agressiva, que irá depender das características do material.
- A resistência à flexão é um parâmetro que representa de forma satisfatória a evolução da agressão em corpos-de-prova de argamassa.

1.4 - ETAPAS DA PESQUISA

A presente pesquisa pode ser dividida em cinco etapas, de acordo com a natureza das atividades desenvolvidas: (1) revisão de literatura, (2) programa experimental, (3) análise e discussão dos resultados e (4) relatório final.

Na primeira etapa foi revisada a literatura existente compreendendo os seguintes tópicos, de interesse específico no âmbito desta pesquisa: a cinza de casca de arroz como adição mineral e a durabilidade de concretos frente ao ataque de sulfatos.

A segunda etapa consistiu do planejamento e execução de ensaios de laboratório visando a caracterização dos materiais utilizados na pesquisa e a determinação da resistência a sulfatos de concretos com adição de cinza de casca de arroz e argamassas com adição de cinza

de casca de arroz e sílica ativa, através de medidas de resistência à compressão e tração na flexão.

A terceira etapa da pesquisa consistiu na análise e discussão dos resultados obtidos no programa experimental, com o objetivo de: (1) avaliar a influência da adição de cinza de casca de arroz, em diferentes teores, na resistência de concretos a sulfatos; (2) avaliar a influência da adição de cinza de casca de arroz, em diferentes teores, na resistência a sulfatos de argamassas; (3) comparar o desempenho de argamassas moldadas com cinza de casca de arroz e sílica ativa frente ao ataque de sulfatos; (4) proporcionar elementos para uma discussão mais ampla visando a previsão do comportamento dos materiais mediante a ação de sulfatos.

Na última etapa, foi elaborado o relatório final da pesquisa, representado pela presente dissertação de mestrado.

1.5 - ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está estruturada em sete capítulos. No Capítulo 1, é apresentada uma introdução onde são definidos o problema de pesquisa, os objetivos, as hipóteses a serem testadas e o método de desenvolvimento da pesquisa.

Nos Capítulos 2 e 3 é apresentada a revisão bibliográfica dos tópicos específicos de interesse desta dissertação: a cinza de casca de arroz como adição mineral e a durabilidade de concretos frente ao ataque de sulfatos.

No Capítulo 4 é apresentado o programa experimental, compreendendo aspectos relacionados com o seu planejamento, métodos e descrição dos materiais utilizados.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos durante o programa experimental, juntamente com a análise e discussão dos mesmos, abrangendo outros resultados encontrados na literatura.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para pesquisas futuras.

CAPÍTULO 2

DEGRADAÇÃO DO CONCRETO DEVIDO À AÇÃO DE SULFATOS

2.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

De acordo com os objetivos estabelecidos no Capítulo 1, o presente trabalho não contempla um estudo aprofundado sobre os mecanismos de degradação de concretos. Neste sentido, destaca-se a revisão de literatura feita por SILVA FILHO (1994) em sua dissertação de mestrado, onde são abordados estes aspectos de forma mais aprofundada.

É indispensável porém, uma revisão de alguns conceitos fundamentais a cerca das causas da degradação do concreto, principalmente aquelas relacionadas a ação de sulfatos, para o entendimento do trabalho como um todo. Nos itens subseqüentes, portanto, é apresentada uma breve revisão dos conceitos básicos que fundamentam a durabilidade de concretos e a sua degradação por ação de sulfatos. Em sentido mais amplo, aborda-se aspectos relativos a modificação das propriedades do concreto frente a ação deste agente agressivo.

2.2 - ASPECTOS GERAIS SOBRE A DURABILIDADE DO CONCRETO

O concreto é o material estrutural mais utilizado mundialmente. MEHTA e MONTEIRO (1994) estimam que o atual consumo mundial de concreto é da ordem de 5,5 bilhões de toneladas por ano. Embora apresente uma longa vida útil na maioria dos ambientes naturais ou industriais em que se insere, quando adequadamente dosado, curado e executado, o concreto é um material vulnerável à ação de processos físicos e químicos de deterioração. Prova disto é o crescimento dos trabalhos de recuperação e a constatação de falhas prematuras em estruturas de concreto nas últimas décadas. Tal fato tem caracterizado o estabelecimento de processos de degradação, servindo de alerta ao meio técnico no controle dos fatores responsáveis pela falta de durabilidade.

Existem várias definições para o termo *durabilidade*. De maneira geral, pode-se dizer que *durabilidade* é a resistência, de um material ou elemento da construção, à deterioração ou à degradação, sendo a degradação do elemento, o processo que define a perda progressiva das qualidades para prestar o serviço a que foi destinado (JOHN e AROZTEGUI, 1985).

SILVA FILHO (1994), discutindo algumas definições de durabilidade, afirma que para um material ser considerado durável, é necessário que este mantenha suas propriedades diante de um certo ambiente de exposição, submetido a uma certa intensidade de uso definida como normal. Conclui que os problemas de durabilidade ocorrem devido aos processos de degradação, que se manifestam pela deterioração precoce do material, sendo a deterioração entendida como o fenômeno associado à perda de características ou integridade do material, que o impede de exercer a função para a qual foi destinado com um desempenho adequado.

De modo crescente, os custos de reparos em estruturas devido a falhas nos materiais, têm-se tornado parte substancial do orçamento total das construções. Em países industrialmente desenvolvidos, estima-se que acima de 40% do total dos recursos da indústria de construção sejam aplicados no reparo e manutenção de estruturas já existentes, e menos de 60% em novas instalações (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

MEHTA (1993), em trabalho que avalia a durabilidade das estruturas de concreto ao longo de 50 anos, apresenta dados referentes aos EUA, onde 253.000 pontes e viadutos encontram-se atualmente em diferentes estágios de deterioração, sendo acrescentados 35.000 novos casos a cada ano. O custo da recuperação destas estruturas está orçado em 200 bilhões de dólares.

Um dos fatores que propiciou o aparecimento de problemas de durabilidade, segundo SILVA FILHO (1994), é que, historicamente, as normas que regulam e orientam as atividades de projeto e construção, caracterizam-se por um enfoque voltado para o estabelecimento de critérios que garantam a estabilidade, baseados na resistência. As questões ligadas a outros aspectos, especialmente quanto à durabilidade, são encaradas de forma secundária.

Atualmente, estruturas de concreto têm sido utilizadas cada vez mais em ambientes hostis, próximo ao mar, em climas extremamente quentes ou frios, em ambientes sujeitos a alta pressão, em depósitos de materiais nucleares ou produtos altamente tóxicos, entre outros. Esses ambientes agressivos, que podem acelerar de forma intensa a deterioração do concreto, exigem que o mesmo seja resistente durante toda a sua vida útil, mantendo a sua integridade e funcionalidade, com elevada durabilidade.

A exigência de um melhor desempenho têm demandado o estabelecimento de soluções que incluem a obtenção de concretos cada vez mais resistentes e duráveis. Logo, no projeto da estrutura e na dosagem do concreto, é fundamental que se leve em conta a indispensável resistência à essas ações.

Desta forma, deve-se procurar maximizar a durabilidade das estruturas, não só a nível de processos construtivos, através do controle de qualidade de todas as etapas da produção, mas também através da manipulação das características do material, tornando-o mais resistente aos ambientes agressivos. Algumas normas como o CEB¹ (1992), a BRE Digest 250² (1986) e a ENV 206³ (1992), incorporam conceitos de durabilidade, estabelecendo pré-requisitos quanto aos materiais e as características que o concreto deve apresentar em função do ambiente onde estará inserido.

2.3 - CAUSAS DA DETERIORAÇÃO DO CONCRETO

O concreto, como já citado anteriormente, é um material extremamente vulnerável a certos ambientes hostis e a sua deterioração, geralmente, está associada a processos físico-químicos.

Extensa literatura cobre hoje os aspectos físicos, químicos e físico-químicos da questão, sendo que a maior parte do conhecimento sobre os processos responsáveis pela deterioração do concreto é proveniente de estudos de casos de estruturas em condições reais de agressão. O acompanhamento de casos reais indica que a deterioração do concreto não é função de uma única causa, sendo comum a atuação conjunta de diversos fatores deletérios inter-relacionados.

MEHTA e GERWICK (1982) classificam as causas de deterioração do concreto em químicas e físicas. As causas físicas podem ser agrupadas em duas categorias: (1) desgaste superficial devido à abrasão, erosão ou cavitação e (2) fissuração devido a gradientes de temperatura e umidade, pressão de cristalização de sais nos poros, carregamento estrutural e exposição a extremos de temperatura tais como congelamento e fogo. As causas químicas de deterioração são divididas em três categorias: (1) hidrólise dos componentes da pasta de cimento por água pura, (2) trocas iônicas entre fluidos agressivos e a pasta de cimento e (3)

¹ Comitê Euro-Internacional Du Beton (CEB)

² Building Research Establishment Digest 250.

³ European Prestandard ENV 206

reações causadoras de produtos expansíveis, tais como expansão por sulfato, reação álcali-agregado e corrosão da armadura no concreto.

A distinção entre as causas físicas e químicas tem o objetivo apenas de explicar sistematicamente e individualmente os vários fenômenos envolvidos. Na prática, como já foi ressaltado anteriormente, ambas interagem ou ocorrem simultaneamente, o que torna, às vezes, a identificação dos fenômenos envolvidos bastante difícil.

Independente da origem da causa de degradação (física, química, biológica, etc.) na grande maioria dos casos, existem dois fatores principais que incidem sobre a deterioração do concreto: os mecanismos de transporte de líquidos e gases e a estrutura de poros.

Não se pretende, no presente trabalho, discutir aspectos relacionados com a porosidade e a movimentação de fluidos no concreto, mas faz-se necessário destacar alguns aspectos relacionados com estas propriedades, uma vez que as mesmas são fatores determinantes no estabelecimento das possibilidades de acesso de agentes agressivos. Trabalhos como os de CAMPITELI, (1987); AMARAL e TEIXEIRA, (1987) e FORNASIER, (1995), discutem de forma criteriosa estes aspectos.

O concreto é um material poroso e vários fatores contribuem para a formação da estrutura de poros, como o tipo de cimento, a produção do concreto (adensamento, lançamento, cura, etc.), as características dos agregados, quantidade de água, entre outros.

A capacidade da água de permear para o interior de um corpo está relacionada aos parâmetros da estrutura de poros e à resposta que a mesma oferece à ação dos mecanismos de transporte de água (difusão, sucção capilar e penetração sob pressão).

A permeabilidade do concreto está estritamente relacionada com a porosidade. No entanto, a permeabilidade não é simples função da porosidade. A permeabilidade, que pode ser definida como a taxa de fluxo de fluidos através da estrutura de poros, depende do tamanho dos poros, da distribuição dos mesmos e da interconexão entre eles. Um conjunto de poros pode ser considerado impermeável se, devido ao tamanho reduzido, não houver possibilidade de passagem de fluidos. Assim como, a continuidade na estrutura de poros, e a interconexão entre eles, resulta em uma maior possibilidade de acesso da água.

MEHTA (1986) comenta que a porosidade está intimamente relacionada com os fenômenos que governam a durabilidade, pois é a água, que percola através dos poros carregando íons agressivos, que controla os processos físicos, químicos ou físico-químicos de degradação do concreto.

Com relação ao aspecto durabilidade, a permeabilidade é a propriedade mais importante para se conseguir um concreto durável, sendo que vários autores relacionam diretamente os dois conceitos (FELDMAN, 1986; VINAYAKA, 1986; MEHTA, 1993 entre outros).

2.3.1 - Deterioração do Concreto por Reações Químicas

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), a deterioração do concreto por reações químicas envolve geralmente, mas não necessariamente, interações químicas entre agentes agressivos presentes no meio externo e os constituintes da pasta de cimento.

O concreto, em estado de equilíbrio, é um material básico, com alto valor de pH variando de 12,5 a 13,5. Do ponto de vista da durabilidade, qualquer meio com pH menor que 12,5 torna-se prejudicial e pode ser agressivo ao concreto. Isto porque a redução da alcalinidade leva à uma desestabilização dos produtos cimentícios de hidratação. O ataque químico, portanto, é função do pH do agente agressivo e da permeabilidade do concreto.

Os fenômenos físico-químicos associados com o movimento da água em sólidos porosos são controlados pela permeabilidade do sólido. Logo, a taxa de deterioração química dependerá se o ataque químico é restrito à superfície do concreto ou se também atua no interior do material. Além disso, a taxa de deterioração é afetada pelo tipo de concentração de íons na água e pela composição do sólido.

Segundo CALLEJA (1980), a facilidade de ingresso e movimentação da água é o principal parâmetro a considerar na determinação da intensidade dos processos de degradação química. Sendo assim, a água possui um papel fundamental nos processos de degradação por origem química, uma vez que sem a presença de umidade seria impossível a ocorrência da agressão.

A água, quando não contém substâncias nocivas, é um bom aliado do concreto, especialmente durante a sua fase de cura; entretanto, quando é pura ou traz dissolvidas substâncias químicas procedentes do ar, da terra ou de produtos de despejo, converte-se em seu inimigo número um (CÁNOVAS, 1988).

De acordo com MEHTA e GERWICK (1982), os processos químicos podem ser divididos em três subgrupos: (1) reações de troca entre um fluido agressivo e componentes da pasta de cimento endurecida; (2) reações envolvendo hidrólise e lixiviação dos componentes da pasta de cimento endurecida; e (3) reações envolvendo formação de produtos expansivos, conforme indica a Figura 2.1.

Na Figura 2.1, pode-se notar que as reações químicas se manifestam, de maneira geral, através de efeitos físicos tais como aumento da permeabilidade, porosidade e aumento de tensões internas que geram uma série de conseqüências nocivas e danosas ao concreto, como perda de rigidez, perda de alcalinidade, perda de resistência, fissuração, deformação, e, que conseqüentemente, aumento da taxa de deterioração.

As reações químicas que envolvem a formação de produtos expansivos podem levar a sérios efeitos deletérios. A formação desses produtos geram tensões internas que se manifestam na forma de fissuração e lascamento, levando à perda de resistência e rigidez do concreto. Os fenômenos associados a reações químicas expansivas são: reação álcali-agregado, hidratação retardada de CaO e MgO livres, corrosão da armadura e *ataque por sulfatos*.

O ataque por sulfatos, objeto de estudo do presente trabalho, é um dos principais fenômenos responsáveis pela deterioração de um grande número de estruturas, juntamente com a corrosão da armadura e da reação álcali-agregado. Uma breve revisão dos aspectos relacionados com o ataque por sulfatos é descrita nos itens subseqüentes.

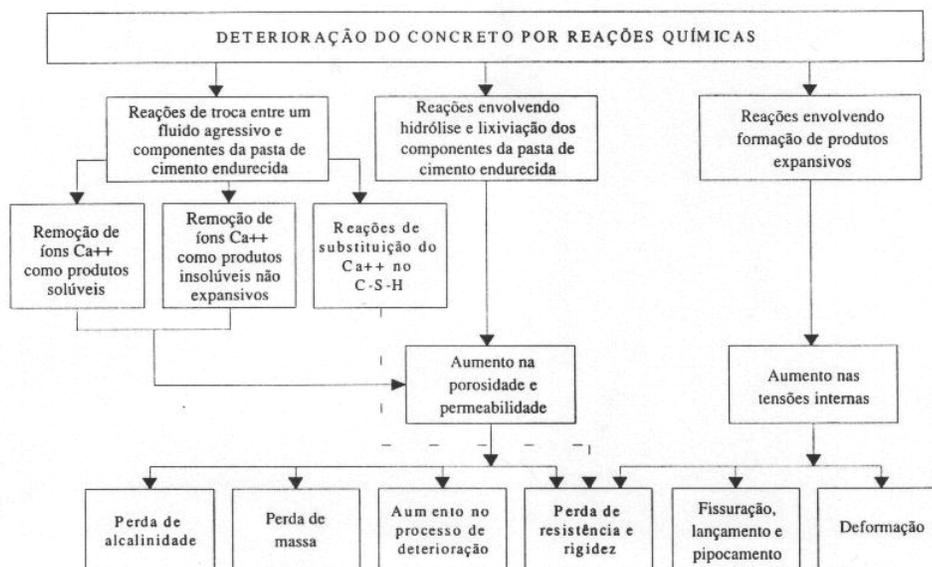


Figura 2.1 - Tipos de reações químicas responsáveis pela deterioração do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

2.4 - O ATAQUE POR SULFATOS

A degradação do concreto por sulfatos ocorre através de reações químicas entre os compostos hidratados do cimento e íons sulfato (SO_4^{2-}). Geralmente, estas reações envolvem a formação de produtos expansivos, manifestando-se nas estruturas de concreto por uma expansão, a qual eventualmente leva a uma fissuração e desagregação das camadas externas. A resistência pode crescer ligeiramente durante os estágios iniciais do ataque, como reflexo da densificação da microestrutura. Posteriormente, ocorre a redução da coesão e conseqüentemente perda progressiva de resistência, rigidez e massa.

A Figura 2.2 ilustra a manifestação do ataque por sulfato ao concreto, onde percebe-se a fissuração generalizada e a desagregação na qual o concreto perde seu aglomerante, ficando os agregados sem nenhuma aderência à pasta.

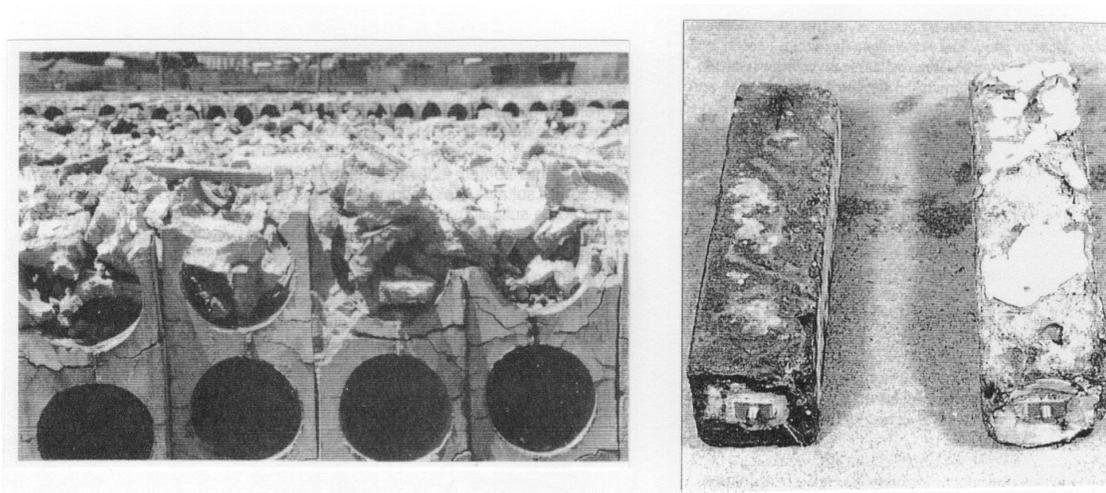


Figura 2.2 - Painéis de concreto atacados por sulfato de cálcio à esquerda (CÁNOVAS, 1988), e à direita, corpos-de-prova submetidos ao ataque por sulfato de magnésio (AGUADO, 1996).

Segundo TUTHILL (1988), o estudo do comportamento de concretos submetidos a ambientes sulfatados teve início na década de 20. Desde então, a preocupação com o desempenho de concretos em contato com ambientes sulfatados e as investigações sobre o fenômeno começaram a surgir. De fato, segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), em 1936, um manual de construção de concreto, publicado pelo U.S. Bureau of Reclamation já alertava que concentrações de sulfatos solúveis maiores do que 0,1% no solo (150 mg/l de SO_4 na

água) põem o concreto em perigo, e acima de 0,5% de sulfato solúvel no solo (acima de 2.000 mg/l de SO_4 na água) podem causar sérios efeitos deletérios.

A degradação de estruturas de concreto por ataque de sulfatos tem sido verificada em várias partes do mundo, não sendo incomum encontrar concentrações deletérias de sulfatos em ambientes urbanos e industriais.

Na maioria dos casos, os sulfatos são externos ao concreto, sendo que em algumas partes do mundo, existem concentrações significativas de sulfatos presentes em agregados miúdos utilizados em concretos (PERKINS, 1986).

Os sulfatos estão geralmente presentes em soluções de água ou efluentes. Na maioria das vezes, os íons sulfatos encontram-se no mar, em águas subterrâneas, em poços de mineração, em chuvas ácidas, em pântanos (decomposição de materiais orgânicos), em águas de esgoto (devido ao H_2S que pode ser transformado em ácido sulfúrico), em dejetos industriais (ácido sulfúrico) e em águas de drenagem de solos fertilizados (sulfato de amônia).

Em alguns solos argilosos, os teores de sulfato de cálcio, magnésio e sódio são bem elevados mas, de acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), a maioria dos solos contém sulfato sob forma de gipsita (0,01 a 0,05 % expresso em SO_4), quantidade inofensiva ao concreto.

Apesar de não ser a maior causa de danos em obras hidráulicas, tem sido freqüente a constatação de ataque por sulfatos em barragens e represas por contato com águas ou terrenos selenitosos. AGUADO (1996) cita, como exemplo as represas de Aigueblanche (França), Beevlei (África do Sul), Drum Afterbay (USA), El Chocon (Argentina), Fort Peck (USA), Rasgao (Brasil), Storjuktan (Suécia) e Toggia (Itália), identificadas em distintos trabalhos pelo I.C.O.L.D (1983, 1989).

É comum, também, a contaminação por sulfatos presentes na atmosfera. Segundo ASLAM et al. (1987), a concentração de gases poluentes tais como CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2S e CO , vem crescendo continuamente, em especial em centros urbanos e industriais. Dos vários gases poluentes, o referido autor salienta que os gases sulfurosos são os mais prejudiciais para o concreto, especialmente sob condições de umidade.

O ambiente marinho possui uma concentração significativa de sulfatos. A maioria das águas marítimas apresentam uma uniformidade quanto à composição química, que é caracterizada pela presença de cerca de 3,5% do peso em sais solúveis. A concentração iônica de Na^+ e Cl^- são as maiores, 11.000 e 20.000 mg/l, respectivamente. No entanto, do ponto de

vista da ação agressiva aos produtos de hidratação do cimento, quantidades suficientes de Mg^{+2} e SO_4^{-2} estão presentes, em concentrações de 1.400 e 2.700 mg/l, respectivamente (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Do ponto de vista do ataque químico ao cimento Portland hidratado no concreto, várias revisões (SEKI, 1975; MEHTA, 1980; VINAYAKA, 1986; TUTHIL, 1988; entre outros) do estado-da-arte sobre o desempenho de estruturas em ambientes marinhos, confirmam que os compostos de sulfato e magnésio são os principais constituintes danosos da água do mar. Este fato fica evidenciado através de relatos de deterioração de estruturas de concreto nesse ambiente. Avaliando estruturas de concreto localizadas na costa do Golfo, ao leste da Arábia Saudita, RASHEEDUZZAFAR et al. (1984) constataram que a maioria das estruturas apresentaram elevado grau de deterioração em um curto período de 10 a 15 anos. A deterioração constatada foi atribuída basicamente a duas causas: corrosão da armadura e *ataque por sulfatos*.

Em estudo recente, MATTA (1993) avaliou as condições de 100 estruturas de concreto armado localizadas nos Emirados Árabes (U.A.E.). Além da avaliação visual, foram extraídas amostras de concreto das estruturas para posterior determinação da concentração de cloretos e sulfatos. A concentração de sulfatos nas estruturas inspecionadas mostrou uma tendência ao limite de 4% de SO_3 em relação ao peso de cimento, sendo que alguns valores individuais de algumas estruturas apresentaram 30% de SO_3 em relação ao peso de cimento.

O concreto, exposto ao ambiente marinho, pode deteriorar como resultado de efeitos combinados da ação química dos constituintes da água do mar sobre os produtos de hidratação do cimento, da pressão de cristalização dos sais, se a face do concreto está sujeita a ciclos de molhagem e secagem, da ação do congelamento em climas frios, da corrosão da armadura e da erosão física devido a ação das ondas. Assim, quando uma estrutura de concreto encontra-se exposta à água do mar uma série de causas inter-relacionadas estão agindo. O ataque devido a qualquer uma dessas causas, tende a aumentar a permeabilidade, tornando o material progressivamente mais suscetível à ações adicionais e a outros tipos de ataque.

2.4.1 - Tipos de Sulfatos e Grau de Agressividade

Existem vários tipos de sulfato comumente encontrados na natureza. Os tipos mais conhecidos de sais selenitosos estão apresentados na Tabela 2.1. A partir da solubilidade e do seu efeito danoso sobre o concreto, SILVA FILHO (1994) estabeleceu uma classificação em três classes de agressividade: elevada, média e reduzida.

Tabela 2.1 - Características dos principais tipos de sais selenitosos (SILVA FILHO, 1994)

Tipo	Cátion	Cor	Solubilidade	Origem	Agressividade
K ₂ SO ₄	potássio	branca	baixa	água do mar ou subterrânea	elevada
NH ₄ SO ₄	amônia	branca	alta	fábrica de explosivos,coque indústrias químicas	elevada
Na ₂ SO ₄	sódio	branca	alta	ind.química, leite e água do mar	elevada
CaSO ₄	cálcio	branca	baixa	água subterrânea,escória	elevada
MgSO ₄	magnésio	branca	alta	água do mar e subterrânea	elevada
CuSO ₄	cobre	branca	alta	conservação de madeira, galvanotecnia	elevada
FeSO ₄	ferro	verde	alta	desinfetante, tinturaria	elevada
Fe ₂ (SO ₄)	ferro	branca	alta	tratamento de água	elevada
ZnSO ₄	zinco	branca	baixa	tinturarias,indústrias químicas	média
KAlSO ₄	potássio	branca	baixa	indústrias químicas	média
PbSO ₄	chumbo	branca	muito baixa	indústrias químicas	reduzida
CoSO ₄	cobalto	vermelha	baixa	-	reduzida
NiSO ₄	níquel	verde	baixa	indústrias químicas	reduzida

Os sais de sulfato de sódio, de cálcio e de magnésio são os mais abundantes e destacam-se pela agressividade elevada. O sulfato de sódio, utilizado no presente trabalho, de elevada agressividade, possui também alta solubilidade (200g SO₃/l), em comparação com o sulfato de magnésio (150g SO₃/l) e com o sulfato de cálcio (1,2g SO₃/l).

Vários são os fatores que influenciam a intensidade do ataque pelos sulfatos, assumindo grande importância, a concentração desses sais no solo ou na água e o tipo de sulfato e de outros íons presentes na solução. Isso porque para se avaliar a agressividade dos sulfatos não se deve levar em conta apenas o conteúdo de ânions (SO₄⁻²) mas, também, o conteúdo de cátions (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺) presentes no processo.

A intensidade do ataque também é influenciada pela natureza do contato entre os sulfatos e o concreto. Assim, quando sujeito a ciclos de molhagem e secagem alternados, como ocorre nas estruturas marinhas ao nível da água ou em estruturas subterrâneas ao nível do lençol freático, o ataque é mais intenso.

A agressividade do ataque pode ser ainda afetada pelo deslocamento da água subterrânea, o que ocorre, por exemplo, em estruturas de concreto com apenas um lado exposto à pressão de água contendo sulfatos.

AGUADO (1996) comenta que a água com sulfatos em dissolução é tanto mais agressiva quanto maior a pressão que esteja exercendo sobre o elemento. Da mesma forma,

em igualdade de conteúdo de sulfatos, a água em movimento é mais agressiva do que a água parada.

COLLEPARDI (1996) salienta que, teoricamente, o ataque por sulfatos ao concreto pode ser tratado como um fenômeno único. Entretanto, na prática, o ataque por sulfatos é acompanhado geralmente de outros fenômenos simultâneos, os quais causam algumas formas de deterioração. Estes fenômenos incluem: ação gelo-degelo, microfissuras térmicas e/ou por retração, reação álcali-agregado, o ataque do CaCl_2 e a cristalização de sais.

Como é difícil considerar todos os fatores envolvidos, a intensidade do ataque normalmente é relacionada a uma classificação de grau de agressividade do meio ambiente, ou seja, a intensidade do ataque é dada pela quantidade de sulfatos disponível em categorias de ambientes mais ou menos agressivos, conforme indica a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Classificação da agressividade do meio, em função da concentração de sulfatos, adotada por algumas normas.

Norma	Unidade de SO_4	Agressividade				
		Nula (a)	Fraca (b)	Média	Forte (c)	Muito Forte (d)
Bureau of Reclamation (1975) ⁴	% no solo	0,00 a 0,10	0,10 a 0,20	-	0,20 a 2,00	2,00 ou mais
	ppm na água	0 a 150	150 a 1500	-	1500 a 10000	10000 ou mais
Cemberau (1978) ⁵	mg/l na água do solo	<400	400 a 600	600 a 3000	3000 a 6000	> 6000
BRE Digest 250 (1986) ⁶	mg/kg no solo	0 a 2400	2400 a 6000	6000 a 12000	12000 a 24000	>24000
	mg/l na água do solo	0 a 360	360 a 1440	1440 a 3000	3000 a 6000	>6000
CETESB L 1 007 (1988) ⁷	mg/l na água	<200	200-350	350-600	600-1200	>1200 *
		<250	250-400	400-700	700-1500	>1500 **
		<100	100-200	200-350	350-600	>600 ***
CEB (1992)	mg/l na água	<200	200 a 600	600 a 3000	3000 a 6000	>6000

⁴ Dados retirados de SOBRAL (1990)

⁵ Dados retirados de LAWRENCE (1990)

⁶ Dados retirados de LAWRENCE (1990)

⁷ Dados retirados de SILVA FILHO (1994)

Para o Bureau of Reclamation, o grau relativo de ataque é: (a) Desprezível, (b) Positivo, (c) Severo, (d) Muito Severo.

Para as 5 classes da norma CETESB L 1.007 os valores passam para:

- * - na presença de íons magnésio e amônia < 100 mg/l e íons cloreto < 1000 mg/l
- ** - na presença de íons magnésio e amônia < 100 mg/l e íons cloreto > 1000 mg/l
- *** - presença de íons magnésio e amônia > 100 mg/l

De acordo com as classificações estabelecidas pelas diversas normas analisadas, percebe-se que ambientes com concentrações baixas de 500 mg/l em água, já são considerados agressivos. A norma européia ENV 206 (1992) adota este valor como referência na classificação de ambientes agressivos e não agressivos.

A normas costumam, em função da agressividade do ambiente, especificar requisitos mínimos quanto ao tipo de cimento e relação água/cimento recomendados. Apesar de existirem algumas diferenças na relação água/aglomerante recomendada em função do grau de agressividade ou da exposição, as exigências quanto a este requisito ficam em torno de 0,55 para ambientes de baixa agressividade, 0,50 em ambientes de média agressividade e 0,45 em ambientes de forte agressividade. No entanto, existe uma concordância na recomendação de cimentos resistentes à sulfatos e cimento com adições pozolânicas para a proteção de concretos utilizados em ambientes sulfatados.

A norma européia ENV 206 (1992) classifica os ambientes agressivos em cinco exposições de classe, da menos agressiva a mais agressiva, as quais incluem carbonatação, ciclos de gelo-degelo, ambiente marinho e agentes químicos agressivos. Diferente de outras normas, é interessante observar a inclusão, em alguns casos de sub-classes (2a,e 2b; 4a e 4b; 5a e 5b) que levam em conta a possibilidade da ocorrência de efeitos combinados com outros agentes agressivos ou diferentes níveis de concentrações químicas.

Através de uma comparação entre as recomendações da norma européia e as do Comitê 201 do ACI, COLLEPARDI (1996) faz uma avaliação crítica com relação a essas recomendações, salientando que existem algumas incoerências quanto ao valor mínimo de relação água/cimento, cobrimento de armadura e ar incorporado recomendados.

2.4.2 - Fatores que Influenciam o Ataque por Sulfatos

O desenvolvimento da agressão por sulfatos depende, segundo CALLEJA (1980), num primeiro momento, da taxa de difusão dos sulfatos para dentro da matriz do concreto e, num

segundo momento, da reação entre os compostos hidratados da pasta, o íon sulfato e o cátion correspondente. O processo, portanto, é lento e a taxa de agressão, no período inicial, depende dos fatores que governam a porosidade do concreto e no segundo momento, quando ocorrem as reações com os compostos hidratados e os íons sulfatos, o conteúdo de C_3A passa a ser relevante.

Vários são os fatores, portanto, que influenciam o desenvolvimento do ataque por sulfatos. SILVA FILHO (1994) divide-os em duas categorias:

- a) Fatores associados com a produção do concreto:
- tipo de cimento (composição química e superfície específica);
 - tipo de agregado (forma, granulometria e composição mineralógica);
 - dosagem (relação água/cimento, conteúdo de cimento, teor de argamassa);
 - cura (duração e temperatura).
- b) Fatores relacionados com a origem dos sais, decorrentes do meio ambiente:
- concentração da solução agressiva;
 - temperatura da solução;
 - constância do fluxo da solução agressiva.

VINAYAKA (1986) salienta que o conteúdo de C_3A é o fator mais importante no ataque por sulfatos, ressaltando que cimentos com conteúdos inferiores a 5% de C_3A são os mais indicados em ambientes sulfatados. De acordo com LAWRENCE (1990), esse teor deve-se situar entre 3 e 5% para os cimentos resistentes a sulfatos.

SILVA FILHO (1994) ressalta que deve-se controlar o conteúdo de C_3A , pois embora a reação expansiva deste componente não seja a única a ocorrer durante o processo agressivo, este é ainda o fator mais relevante na resistência do cimento Portland ao ataque de sulfatos.

Segundo CÁNOVAS (1988), cimentos com alto conteúdo de C_3A produzem concretos pouco duráveis. Entretanto, a sua ausência favorece o ataque de cloretos, originando concretos permeáveis e portanto, carentes de proteção contra a corrosão da armadura. Do ponto de vista de proteção à sulfatos, o autor ressalta que é conveniente o uso de cimentos de moderada resistência a sulfatos com conteúdo de C_3A compreendido entre 6 e 8% e com uma composição similar ao Tipo II da ASTM C 150⁸.

⁸ Cimento de moderada resistência a sulfatos, sem correspondente no Brasil.

Porém, CALLEJA (1986) salienta que a deterioração por sulfatos não se deve apenas a relação entre o C_3A e o íon sulfato, pois ocorrem também interações entre o íon sulfato e outros compostos hidratados da pasta de cimento.

O consumo de cimento e o tipo de cimento podem afetar, também de maneira significativa, a deterioração devida ao ataque por sulfatos. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), estudos feitos por VERBECK (1968), em corpos de concreto expostos em um solo sulfatado (contendo 10% de $NaSO_4$), mostraram que a baixa permeabilidade do concreto (alto consumo de cimento) foi mais importante na redução da taxa de deterioração que o conteúdo de C_3A do cimento, conforme ilustra a Figura 2.3.

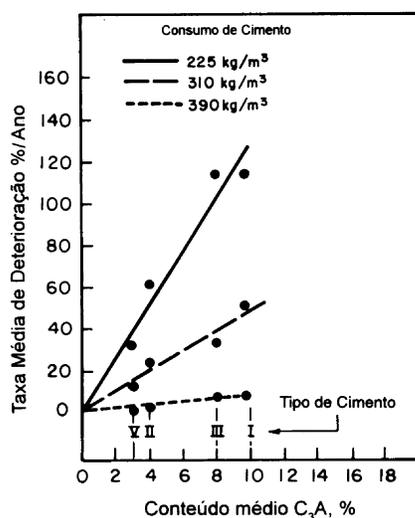


Figura 2.3 - Efeito do tipo e consumo de cimento no ataque por sulfatos (MEHTA e MONTEIRO, 1994)

MEHTA e MONTEIRO (1994) recomendam, sob condições moderadas de ataque (150 a 1500 ppm na água), uso de cimento Portland contendo menos de 5% de C_3A (Tipo V-ASTM C 150)⁹. Quando estão envolvidas altas concentrações de sulfato (1500 mg/l), associadas normalmente com a presença de cátions de magnésio e álcalis, recomendam a utilização do cimento Portland de alto-forno e cimento Portland Pozolânico.

De acordo com COLLEPARDI (1996), a qualidade do concreto, especificamente uma baixa permeabilidade, é a melhor proteção contra o ataque dos sulfatos, e, entre os fatores que contribuem para a permeabilidade, estão o alto consumo de cimento, baixa relação água/cimento, compactação e cura apropriadas e controle da fissuração. Da mesma forma, IRASSAR (1990) salienta que a difusão do íon sulfato através da matriz é controlada pela porosidade e permeabilidade.

⁹ No Brasil, o cimento Tipo V corresponderia ao cimento CPI RS.

A temperatura da solução agressiva é um dos fatores que tem influência relevante sobre o processo e que poucas vezes é levado em consideração. Isto porque o efeito da expansão ocasionado pelo ataque de sulfatos, varia de acordo com a temperatura da solução. De acordo com LAWRENCE (1990), em experimentos com soluções a várias temperaturas, concretos expostos a solução de NaSO_4 , por exemplo, tiveram expansões consideráveis a 10°C e expansões negligenciáveis a 40°C . Assim como a formação de etringita e grandes quantidades de gesso é favorecida em baixas temperaturas (COLLEPARDI, 1996).

A vulnerabilidade dos concretos ao ataque dos sulfatos pode ser reduzida com a adoção de pozolanas, ou mesmo pela substituição parcial do cimento por esses materiais. As pozolanas removem o Ca(OH)_2 livre e tornam inativas as fases que contém alumina (NEVILLE, 1982).

2.4.3 - Reações Químicas Envolvidas no Ataque por Sulfatos

A corrosão das argamassas e concretos por águas sulfatadas é resultante da reação dos íons sulfatos com o hidróxido de cálcio livre e as fases portadoras de alumina, encontradas na pasta de cimento hidratado.

Segundo COLLEPARDI (1996), basicamente três reações envolvem o ataque de sulfatos ao concreto:

1. A combinação dos íons sulfatos com o hidróxido de cálcio livre e/ou o C-S-H, produzidos pela hidratação do cimento Portland, formando gesso ($\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
2. A combinação de gesso e aluminatos hidratados de cálcio com o monossulfato hidratado, formando etringita ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$);
3. A combinação do gesso e carbonatos de cálcio com o C-S-H, formando taumasita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$).

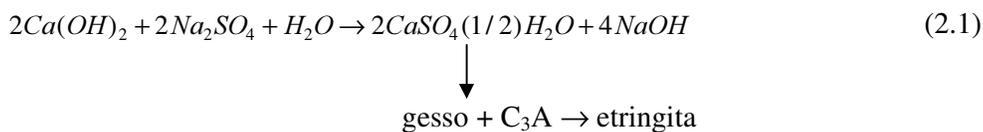
LAWRENCE (1990) identificou ainda uma quarta reação entre os íons sulfatos e os compostos de cimento: a reação dos íons sulfato contendo magnésio como cátion, com o silicato hidratado de cálcio (C-S-H), liberando cálcio que, por sua vez, dá origem ao aparecimento de silicatos de magnésio de baixa resistência.

Segundo COLLEPARDI (1996), a formação de gesso, etringita ou taumasita, associada com as reações por troca de cátions, são acompanhadas de diferentes mecanismos. Assim, a formação de gesso é acompanhada de perda de adesão e resistência, lascamento e

expansão; a formação de etringita é associada com expansão e fissuração e a formação de taumasita é acompanhada pelo mais severo efeito danoso, capaz de transformar o concreto endurecido em uma massa não coesa.

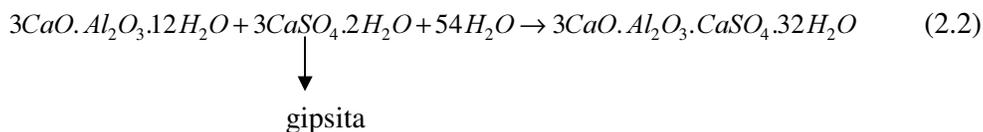
As reações diferem em função do tipo de cátion presente no processo. Assim as reações típicas da agressão causada pelos sulfatos de sódio, cálcio e magnésio com os produtos do cimento hidratado, são:

- Reações entre o sulfato de sódio e os compostos de cimento hidratado:



O sulfato de sódio reage com o silicato hidratado de cálcio formando gesso que, por sua vez, pode reagir com o C₃A, (aluminato tricálcico), dando origem à etringita. A transformação do hidróxido de cálcio em gesso é acompanhada de expansão. A formação de taumasita têm sido proposta como um mecanismo de expansão e ruptura em soluções de sulfato de sódio a baixas temperaturas, inferiores a 5°C (LAWRENCE, 1990).

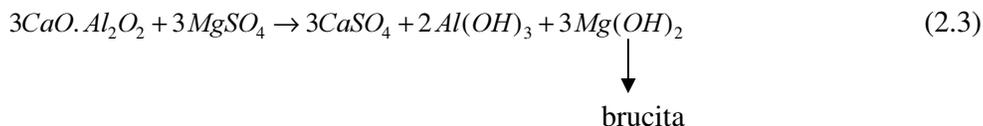
- Reações entre o sulfato de cálcio e os compostos de cimento hidratado:



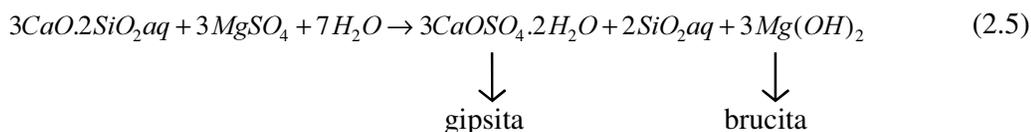
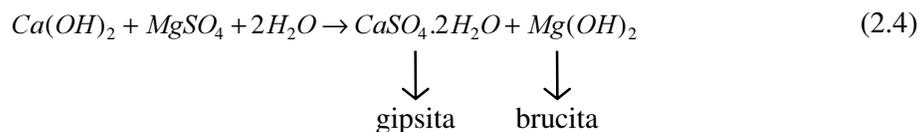
O sulfato de cálcio combina-se com os aluminatos hidratados formando sulfoaluminatos hidratados (etringita), reação também acompanhada de aumento de volume.

Segundo LAWRENCE (1990), pode ocorrer também a remoção gradual do Ca(OH)₂, resultando em perda de resistência. Identifica-se também no ataque por sulfato de cálcio, segundo o autor, depósitos substanciais de gipsita.

- Reações entre o sulfato de magnésio e os compostos de cimento hidratado:



A ação agressiva provocada pelo sulfato de magnésio é a mais severa, em comparação aos sulfatos de sódio e cálcio, isto porque além de reagir com os aluminatos (C₃A) conforme ilustra a equação 2.3, pode ainda reagir com o hidróxido de cálcio e com os silicatos hidratados (C-S-H), de acordo com as equações 2.4 e 2.5.



Na reação do C-S-H com soluções de sulfato de magnésio, forma-se CaSO₄ cristalino e Mg(OH)₂. O ataque pode ser, segundo LAWRENCE (1990), parcialmente alterado pela deposição de Mg(OH)₂ na superfície, formando uma camada protetora.

Os danos podem ser maiores ao reagir o hidróxido de magnésio com o gel de sílica. A reação do gel de sílica com o hidróxido de magnésio provoca uma redução na resistência da pasta, com o passar do tempo, porque o silicato de magnésio não possui propriedades aglomerantes.

De forma geral, as reações entre os sulfatos e os produtos de hidratação do cimento são acompanhadas de expansão e ruptura da pasta endurecida. Isto porque a conversão do hidróxido de cálcio e do aluminato tricálcico em gesso é acompanhada de um aumento de volume de cerca de 100%. As formas distintas de manifestação, expansão e perda de resistência e massa, irão predominar em função da concentração da solução e da fonte de íons (tipo de cátion associado, Ca⁺⁺ ou Mg⁺⁺).

Em vista da porosidade da pasta de cimento, o aumento do volume dos sólidos pode se verificar sem a expansão da pasta endurecida. Basta que o volume disponível de poros permita a precipitação e a cristalização dos produtos da reação sem a geração de pressão e expansão (SOBRAL, 1990).

O mecanismo pelo qual se explica as formas de manifestação do ataque por sulfatos, baseia-se principalmente na reação entre o aluminato tricálcico, resultante da hidratação do cimento, e os íons sulfatos provenientes de uma fonte externa, formando etringita. A maioria dos autores (KALOUSEK, 1972; MEHTA, 1983; SARKAR, 1989; COHEN e MATHER, 1991) concorda que a expansão no concreto relacionada ao ataque de sulfatos está associada à

formação de etringita. No entanto, o mecanismo pelo qual a formação da etringita leva à expansão não está ainda muito claro.

2.4.4 - Ensaios de Determinação da Resistência ao Ataque de Sulfatos

A monitoração da agressão provocada pela ação de sulfatos baseia-se geralmente no acompanhamento de mudanças dos seguintes parâmetros: variação da resistência mecânica, variação das dimensões, variação da massa, modificação da estrutura dos poros, variações no módulo de elasticidade dinâmica, e aspecto visual. Todas estas mudanças podem ainda ser acompanhadas através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x.

De maneira geral, pode-se dividir os testes de resistência à sulfatos em dois grandes grupos: testes de agressão por incorporação de sulfatos e testes de agressão por imersão em solução de sulfatos.

No primeiro caso, incorpora-se ao material que se quer analisar, sulfato de cálcio di-hidratado (gesso), e avalia-se, após determinado tempo, a expansão medida no corpo-de-prova. O teste ASTM C 452 (1989) é um dos mais utilizados, e, segundo MEHTA e GJØRV (1975), o mesmo é considerado útil na determinação de cimentos resistentes a sulfatos. Em revisão feita por WOODS (1968) sobre ensaios de resistência a sulfatos, o autor salienta que este teste não deve ser aplicado a cimentos pozolânicos ou cimentos com escória de alto-forno. Neste teste, prismas de argamassa são confeccionados com adição de gesso, de tal forma que o conteúdo de SO_3 seja de 7%, e após 14 dias é medida a expansão do corpo-de-prova.

Este teste é considerado muito severo por alguns autores, além disso, a argamassa fica exposta desde o início da hidratação, à ação do sulfato. GONZÁLEZ (1995), avaliando os ensaios previstos na norma ASTM para a determinação da resistência a sulfatos de cimentos, comenta que este teste superestima aspectos químicos da agressão, fundamentalmente a reatividade do C_3A , mostrando-se insensível na avaliação de cimentos com baixo conteúdo de sulfatos.

No segundo caso, o material que se quer analisar é imerso em solução agressiva de sulfatos, durante determinado tempo de exposição, sendo que a imersão pode ser parcial ou total. Existe uma certa preocupação com a exposição por submersão parcial ou total. Alguns relatos, no entanto, segundo SILVA FILHO (1994), indicam que não há diferença significativa entre os resultados obtidos nos dois casos. Para acelerar o ensaio existe ainda a

alternância de estado através de ciclos de molhagem e secagem, que provoca uma forte degradação no corpo-de-prova em função da cristalização de sais.

Os testes de imersão reproduzem melhor as condições a que realmente ficam submetidas as estruturas. A natureza e concentração dos sais utilizados pode variar, porém a norma ASTM C1012 (1989), realizando uma revisão sobre os procedimentos de ensaios existentes, sugere a adoção de uma solução agressiva obtida pela diluição de 5% de sulfato de sódio correspondente a um teor de SO_3 de 2,8%.

Existe ainda a possibilidade, na resistência a sulfatos por imersão, dos testes serem realizados em concreto, argamassa ou pasta. KAYYALI (1989) salienta que a agressão em corpos-de-prova de pasta ou argamassa não deve ser tão elevada quanto a existente em corpos-de-prova de concreto, devido a ausência das interfaces pasta-agregado miúdo/grauído, que se constitui na parte mais suscetível à degradação.

Segundo GONZÁLES (1995), os ensaios de resistência a sulfatos baseados na variação do comportamento de pastas de cimento, podem dar uma idéia mais aproximada da possibilidade de reação química dos compostos anidros ou hidratados do cimento Portland. Por outro lado, salienta, não reconhecem as três fases constituintes do concreto (pasta, agregado e interface pasta-agregado). Conseqüentemente, não informam a influência da estrutura física sobre o desenvolvimento da deterioração. Adicionalmente, os ensaios podem, ainda, subestimar a resistência à fissuração, já que a pasta é capaz de suportar maiores deformações antes de fissurar.

Geralmente, os testes feitos em argamassa e pasta são recomendados para analisar a resistência potencial a sulfatos de cimentos com adições. Os métodos recomendados baseiam-se na evolução de mudanças mecânicas de resistência ou expansão. Os mais utilizados são: (1) o Mehta Test (MEHTA e GJØRV, 1975), que consiste na medida da resistência à compressão de corpos-de-prova de pasta após 14 e 28 dias de imersão em solução de 4% de sulfatos de sódio, gerando um teor de 2,1% de SO_3 ; e (2) o Koch-Steinegger Test (KOCH e STEINEGGER, 1960), que consiste na determinação da resistência à tração na flexão, durante intervalos de tempo (21, 35,56 e 120 dias), de corpos-de-prova de argamassa imersos em uma solução de 4,4% de sulfato de sódio.

O Koch-Steinegger Test tem sido considerado um bom teste de avaliação potencial da resistência a sulfatos de cimentos com adições, pois permite o progresso das reações pozolânicas e a avaliação dos benefícios proporcionados pelas mesmas. Entretanto, a avaliação completa necessita de um longo período (180 dias). IRASSAR (1990) propôs uma adaptação do Koch-Steinegger Test, onde é possível, através da correlação entre os corpos-de-

prova imersos em solução e os corpos-de-prova imersos em água, se determinar o coeficiente de corrosão (R). Se após 56 dias de imersão em solução de sulfatos a amostra testada apresentar um coeficiente de corrosão maior que 0,70, é considerada resistente a sulfatos. É interessante observar que a correlação determinada por IRASSAR (1990) é proveniente de uma modelagem do comportamento de vários tipos de adições minerais frente ao ataque de sulfatos, com um coeficiente de determinação da ordem de 0,95, o que demonstra um bom ajuste aos dados experimentais. Desta forma a predição a curto prazo (77 dias) proposta por IRASSAR (1990) parece ser uma boa solução.

Segundo MEHTA e GJØRV (1975), os ensaios de controle da resistência devem ser preferidos em relação aos de expansão, porque são mais sensíveis à fragilização da superfície devido ao caráter ácido do ataque e aos fenômenos de expansão/fissuração em função da formação de compostos expansivos. No controle da evolução da agressão, a resistência à tração por flexão é mais suscetível às alterações deletérias comparativamente a resistência à compressão.

Entre os diferentes parâmetros de evolução, a resistência à flexão tem demonstrado ser mais sensível do que a resistência à compressão e expansão. IRASSAR (1990) descreve que o aumento da velocidade de expansão ou a diminuição da resistência à compressão ocorrem posteriormente à diminuição da resistência à flexão.

Poucos relatos são encontrados em relação a avaliação da resistência a sulfatos de corpos-de-prova de concreto, destacando-se os trabalhos de MEHTA e POLIVKA (1975), SOROKA (1978) e OSBORNE (1990). Existem alguns trabalhos que avaliam o comportamento de corpos-de-prova de concreto em ambiente marinho, como os de REGOURD et al. (1978) e HAYNES (1980).

SILVA FILHO (1994) salienta que os ensaios de resistência à sulfatos em concretos produzem resultados muito interessantes, porém necessitam de um período de agressão superior a 180 dias, a fim de que se possa acompanhar todo processo de degradação. No entanto, alguns autores, como JOSHI (1987), têm adotado a idade de 120 dias como parâmetro de avaliação da resistência à sulfatos em concretos.

GJØRV e SHAH (1971) empregaram diversos métodos na avaliação da resistência a sulfatos de concretos e argamassas. Chegaram a conclusão de que o emprego de vários métodos conseguem esclarecer vários aspectos da ação de agentes agressivos sobre o concreto. Os autores comentam, ainda, que os ensaios de medida da expansão não são confiáveis uma vez que a mesma pode ser influenciada pelo lascamento superficial, assim como a variação de massa pode deixar de revelar a formação de microfissuras. Face aos

resultados obtidos, os autores recomendam a combinação de diversos ensaios e a utilização de ultra-som para detectar a fissuração nos primeiros estágios, e da microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada com difração de raios-x.

Interessante trabalho vem sendo desenvolvido por IRASSAR et al. (1995) na avaliação da deterioração de concretos por cristalização de sais em solos salinos. Geralmente confundido com o ataque por sulfatos, o mecanismo de deterioração se deve a cristalização de sais nos poros do concreto, que ingressa por ação capilar e por variações de umidade e temperatura. Segundo o referido autor, na Argentina existem grandes zonas onde esse fenômeno ocorre. A evolução da deterioração é feita através de uma combinação de ensaios mecânicos (resistência à compressão e módulo de elasticidade), de difração de raios-x, perda de massa e microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizados em corpos-de-prova imersos em um solo contaminado. O aspecto visual dos corpos-de-prova também é considerado, através da fixação de uma escala visual de grau de deterioração. Após cinco anos de exposição, os autores chegaram à conclusão de que o mecanismo de deterioração, neste caso, é puramente físico, não envolvendo os componentes da pasta de cimento, sendo notavelmente influenciado pelas condições ambientais e movimentação da água no solo.

Em uma revisão sobre os ensaios que avaliam a resistência à ação de sulfatos, MEHTA e GJØRV (1975) constataram que, apesar do grande número de procedimentos existentes, os mais empregados não satisfazem alguns pré-requisitos essenciais, tais como:

- fornecer resultados confiáveis num curto período de tempo;
- manter boa correlação com os dados obtidos em estruturas reais;
- ter aplicabilidade nos diversos cimentos existentes, inclusive os que contém adições ativas.

A deterioração provocada pelo ataque de sulfatos é influenciada por uma combinação de ações, incluindo-se a pressão provocada pelo crescimento de cristais, efeitos de temperatura, alternância de molhagem e secagem, intensidade da solução agressiva, porosidade do material e outros aspectos já citados, que dificultam a avaliação da agressão, bem como a análise do comportamento de diferentes materiais.

Neste sentido, parece que a utilização da combinação de diferentes ensaios na análise do processo como um todo, permite esclarecer, na medida do possível, os diversos aspectos da agressão. PRUDÊNCIO (1993) salienta que a tendência atual no estudo para a especificação de concretos destinados à utilização em ambientes agressivos, é estudar particularmente cada caso, adequando-se à composição do material, ao tipo de agressividade específico a que a estrutura (ou componente) estará sujeita e à vida útil estimada.

CAPÍTULO 3

A CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADIÇÃO MINERAL

Neste capítulo são feitas, inicialmente, algumas considerações gerais referentes às adições minerais utilizadas em concretos. Uma abordagem mais detalhada pode ser encontrada nos trabalhos de CALLEJA, (1983), MIELNEZ (1983); MEHTA (1983); BERRY e MALHOTRA (1987), MEHTA (1987), MALHOTRA (1993), JOLICOEUR et. al. (1994) e MEHTA e MONTEIRO (1994). Nos itens subseqüentes é apresentada uma revisão crítica sobre os fatores influentes nas características e propriedades da cinza da casca de arroz, elemento principal deste trabalho.

3.1 - DEFINIÇÃO

A ASTM C 618 (1978) e a NBR 12653 (1992) definem *pozolana* como um material que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícia mas que, quando finamente dividido e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes.

Adições minerais são materiais com propriedades pozolânicas e/ou cimentícias, adicionados ao concreto, antes ou durante a mistura, em quantidades que variam geralmente entre 5 e 100% do peso do cimento. O seu emprego pode ser feito de duas formas distintas: (1) como substituição de parte do cimento, visando a redução de custo e (2) como adição em percentuais variáveis em relação ao peso de cimento, o que na atualidade consiste na forma mais empregada, geralmente com o uso concomitante de aditivos superplastificantes.

Esses materiais, genericamente denominados *pozolanas*, podem ser originários tanto de materiais naturais (tufo vulcânicos, terras diatomáceas, argilas calcinadas), como de subprodutos e resíduos industriais (cinza volante, sílica ativa, escória granulada de alto-forno, cinza da casca de arroz).

A denominação *materiais naturais* refere-se a todos os materiais pozolânicos derivados de rochas ou minerais vulcânicos (com exceção das terras diatomáceas) que passam por processos de britagem, moagem e classificação, e que, geralmente, são ativados termicamente, pois apresentam impurezas (argilo-minerais) que diminuem a sua atividade pozolânica.

O termo *subprodutos industriais* refere-se àqueles materiais que são secundários nas indústrias produtoras e que podem ou não sofrer algum tipo de processamento. Segundo CINCOTTO (1988), existe uma distinção entre os termos *resíduo* e *subproduto*. A denominação *resíduo* é circunstancial, referindo-se a um material acumulado, sem destinação; a partir do momento que apresente uma aplicação qualificada, passa a ser um *subproduto*.

3.2 - HISTÓRICO

O emprego das *pozolanas* na confecção de materiais cimentícios é histórico. Segundo LEA (1971), compostos de cinza e cal foram utilizados em várias construções no Império Romano. Enfatizando esse fato, MEHTA e MALHOTRA (1996) comentam que na construção de aquedutos, pontes e casas, os romanos usavam um tufo vulcânico do Monte Vesúvio em Pozzuoli, um vilarejo próximo à baía de Nápoles. Esse material era popularmente conhecido como *pozolana*.

Quando materiais de origem vulcânica começaram a ser descobertos na Alemanha, França, Espanha e em outras parte do mundo, o termo *pozolana* passou a ser empregado para designar todo material, independente de sua origem geológica, que ao reagir com a cal dava origem a um produto cimentante. Até o advento do cimento Portland, no século XIX, misturas de cal e pozolana eram os materiais usados na construção de alvenarias e estruturas hidráulicas em todas as partes do mundo.

Atualmente, o termo *pozolana* não está restrito apenas aos materiais naturais. A definição de pozolana inclui vários subprodutos e resíduos industriais tais como a cinza volante, a cinza da casca de arroz e a sílica ativa, que podem reagir com a cal a temperaturas ambientes.

Algumas pozolanas naturais são ainda empregadas em várias regiões do mundo. COLLEPARDI (1985), citado por MEHTA e MALHOTRA (1996), comenta que na Itália onde em 1984, a produção total de cimento foi de 36 milhões de toneladas, 25% do cimento pozolânico produzido, correspondente a 40% do total, continha pozolanas naturais.

A partir da década de 50, com o surgimento de novos materiais, uma fonte alternativa e até principal de adições para o concreto pôde ser explorada. Atualmente, contudo, o interesse nestes materiais é voltado principalmente para a sua utilização em concretos de alto desempenho, com ênfase no aproveitamento de resíduos e subprodutos industriais, como a cinza volante, a sílica ativa, a escória granulada de alto-forno e a cinza da casca de arroz, cuja produção mundial vem aumentando a cada ano. Exemplo deste fato é a crescente quantidade de trabalhos sobre o tema publicados em anais das Conferências Internacionais, realizadas, nos últimos anos, sobre o uso de adições no concreto (MEHTA, 1983; MALHOTRA et al., 1992; NAGATAKI, 1994; entre outros).

DAVIS (1937), citado por BERRY e MALHOTRA (1987), relatou os primeiros dados a respeito do emprego da cinza volante, gerada na combustão do carvão pulverizado em usinas termoelétricas, no concreto. Segundo os referidos autores, a aceitação do material só foi constatada na década de 70, quando se verificou a redução de custos relativos à energia e produção de cimento com a utilização do material. Atualmente, a produção mundial de cinza volante está estimada em 180 milhões de toneladas por ano. Só nos EUA foram produzidas, em 1980, cerca de 48,3 milhões de toneladas, sendo que 2,67 milhões de toneladas foram utilizadas na produção de cimentos e concretos. No Brasil, a produção de cinza volante está estimada em cerca de 650 mil toneladas por ano, sendo que o Rio Grande do Sul possui 92% do total das jazidas de carvão mineral utilizadas em usinas termoelétricas (ISAIA, 1995).

Segundo SHCRÖDER (1969), citado por HOOTON (1987), em 1863, na Europa, foi produzido o primeiro cimento com escória. A produção da escória granulada de alto-forno, um subproduto da manufatura do aço, com o intuito da utilização em concretos, iniciou no Canadá, Inglaterra e EUA na década de 70. Em 1980, segundo HOOTON (1987) cerca de 250.000 toneladas de escória já eram produzidas em várias indústrias no Canadá. Na atualidade grandes quantidades de escória granulada de alto-forno são geradas em diversos países, entretanto a URSS, França e Alemanha são os maiores produtores, totalizando 26 milhões de toneladas. Nos EUA, até o presente momento, são produzidas 1,6 milhões de toneladas desse total (MEHTA, 1990).

Os primeiros estudos com a sílica ativa, que é um subproduto resultante do processo de obtenção do ferro-silício e silício metálico, remontam, segundo SELLEVOLD e NIELSEN (1987), da década de 50, quando foram feitos os primeiros testes de concretos com adição de sílica ativa no Instituto Norueguês de Tecnologia. Da produção anual de 1 milhão de toneladas de sílica ativa, 6% provém dos EUA, URSS e Noruega. No Brasil existem 5 fábricas que geram sílica ativa, sendo que apenas 2 captam o produto. DAL MOLIN (1995) estima que a captação potencial de sílica ativa no Brasil chegou ao valor de 150 mil toneladas em 1993.

A utilização da cinza da casca de arroz até a década de 70 estava restrita à fabricação de blocos. A partir de um trabalho realizado por MEHTA e PITT (1976) para produzir cinza altamente pozolânica, com incineração da casca através de parâmetros controlados de tempo e temperatura de queima, iniciaram-se os primeiros testes relativos a utilização do material como adição para concretos e argamassas. A produção mundial de arroz está estimada em 500 milhões de toneladas por ano, sendo que o Brasil é o 8º produtor (cerca de 11 milhões de toneladas anuais em 1995). Considerando-se que 20% do grão é casca e que 20% da casca após combustão é convertida em cinza, chega-se a um total de 20 milhões de toneladas. Dados do IBGE apontam que no ano de 1995 no Rio Grande do Sul, que detém cerca de 79% da produção de arroz do país, foram gerados cerca de 201.141 toneladas de cinza. (SILVEIRA e RUARO, 1995).

3.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS

As adições minerais ou *pozolanas* são classificadas em grupos ou classes, tanto pela norma brasileira NBR 12653 (1992) quanto pelas normas internacionais mais utilizadas como a americana ASTM C618 (1978), a canadense CSA-A23.5 (1986) e a inglesa BS 3892 (1993). Esses grupos ou classes são geralmente divididos de acordo com a origem da adição, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Classes de adições minerais estabelecidas pela ASTM C 618/78 e NBR12653/92

ASTM C 618	NBR 12653	Materiais que obedecem aos requisitos
Classe N	Classe N	Pozolanas naturais, materiais vulcânicos, terras diatomáceas, argilas calcinadas
Classe F	Classe C	Cinza volante proveniente da queima de carvão betuminoso
Classe C	Classe E	Qualquer material que difere das classes anteriores. Cinza volante proveniente da queima de carvão sub-betuminoso

Originalmente, a norma ASTM C618/78 somente considerava os materiais encontrados em estado natural ou materiais naturais calcinados. Os novos materiais que começaram a surgir, com desempenho semelhante, foram adaptados às especificações da norma. As cinzas volantes, Classe F e Classe C, foram adicionadas à ASTM C618/78 em 1945 e 1975, respectivamente. Já a escória granulada de alto-forno e a sílica ativa foram incluídas em normas separadas, as quais foram concluídas, respectivamente, em 1981 e 1993 (MEHTA e MALHOTRA, 1996).

Tanto a ASTM C618/78 quanto a NBR 12653/92, que parece estar integralmente baseada na norma americana, estabelecem algumas exigências relacionadas com as propriedades químicas e físicas o um material deve apresentar para que seja enquadrado nas classes de adições minerais. Nas duas especificações, o material deve ser rejeitado quando não atender aos requisitos estabelecidos. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam algumas das propriedades químicas e físicas exigidas.

Tabela 3.2 - Propriedades físicas exigidas (ASTM C618 e NBR 12653)

Propriedades físicas	ASTM C 618			NBR 12653		
	Classe N	Classe F	Classe C	Classe N	Classe C	Classe E
Material retido na peneira 45 μm (% máx.)	34	34	34	34	34	34
IA com o cimento (28 dias)	75	75	75	75	75	75
com a cal (7 dias)	5,5	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0

Obs: IA é o índice de atividade pozolânica, com a cal é dado em MPa, e com o cimento é dado em porcentagem mínima exigida em relação ao controle. As condições de ensaio (temperatura) são variáveis para cada norma.

Tabela 3.3 - Propriedades químicas exigidas (ASTM C618 e NBR 12653)

Propriedades químicas	ASTM C 618			NBR 12653		
	Classe N	Classe F	Classe C	Classe N	Classe C	Classe E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (% mín.)	70,0	70,0	50,0	70,0	70,0	50,0
SO_3 (% máx.)	4,0	5,0	5,0	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade (% máx.)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo (% máx.)	10,0	6,0	6,0	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponível em Na_2O (% máx.)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Alguns materiais se enquadram nas exigências estabelecidas pelas referidas especificações, porém materiais como a escória granulada de alto-forno, a cinza da casca de arroz e a sílica ativa, potencialmente importantes como adições minerais e comumente utilizados, não são abrangidos.

Autores como CALLEJA (1983), MIELNEZ (1983), MEHTA (1990) e MEHTA e MALHOTRA (1996), têm alertado sobre a necessidade do desenvolvimento de normas que considerem as características mineralógicas, físicas e químicas das adições de forma mais abrangente e não através de requisitos mínimos estabelecidos indistintamente ou em função da sua origem, os quais não retratam o desempenho do material quando adicionado ao concreto.

LEA (1971) comenta que estes requisitos (Tabela 3.3) não aparecem em especificações européias e que realmente os requisitos mínimos restringem a aceitação de algumas pozolanas naturais, como as romanas. Acrescenta, enfatizando, que *“tais limitações sobre a composição química não tem muito valor prático, podendo não ser necessariamente restritivas.”*

MEHTA e MALHOTRA (1996) fazem uma crítica com relação às exigências químicas e físicas estabelecidas pela ASTM C618/78. Segundo eles, as exigências de conteúdos mínimos da soma arbitrária dos elementos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 não tem relação direta com as propriedades do material. Materiais da Classe N devem ter no mínimo 70% destes óxidos e para os materiais que se enquadram na Classe C o teor mínimo exigido é de 50%. No entanto, tem-se observado, a partir de numerosos trabalhos realizados, que estes limites arbitrários não se correlacionam muito bem com o desempenho do material no concreto. Além disso, esta prescrição assume o fato de que estes constituintes estão em estado não cristalino, isto é, na forma vítrea, sendo, portanto, responsáveis pela atividade pozolânica ou pela formação de produtos cimentícios em virtude das reações com o hidróxido de cálcio. Esta apropriação não é correta, pois vai depender do tipo de adição. No caso da cinza volante, por exemplo, dependendo da composição do carvão mineral e das condições de queima, alguns componentes (SiO_2 , Al_2O_3 ou Fe_2O_3) da cinza podem invariavelmente estar presentes na forma não reativa, apresentando minerais cristalinos como o quartzo, a mulita e a hematita.

Contrariamente às outras prescrições, a norma espanhola UNE 80-302 prescreve que as pozolanas naturais e cinzas volantes devem apresentar um teor de no mínimo 25% de “sílica reativa”, considerando como “sílica reativa” a diferença entre a quantidade total de sílica e a sílica que fica inalterada como resíduo insolúvel¹.

¹ Determinada mediante um ataque de ácido clorídrico e hidróxido de potássio.

Com relação às exigências físicas, os autores também criticam os parâmetros estabelecidos quanto à dimensão das partículas e ao índice de atividade pozolânica. Parece, segundo os referidos autores, que o teor máximo de 34% de partículas de dimensão superior a 45 µm é uma restrição que serve para a garantia da qualidade e uniformidade de produção. As exigências mínimas de atividade pozolânica, medida pela resistência à compressão com a cal e com o cimento, são iguais para as três classes de pozolana não levando em consideração que alguns materiais são altamente reativos em comparação à outros.

A atividade pozolânica de uma adição mineral com o cimento Portland é normalmente determinada por testes acelerados em argamassa, isto é, cura com temperatura especificada ($38 \pm 2^{\circ}\text{C}$ no caso da NBR 5752/92). Entretanto existem variações entre as quantidades de substituição de cimento por pozolana, e em relação a temperatura de cura. O método de ensaio para a determinação da atividade pozolânica com o cimento, da norma inglesa BS 3293/92, por exemplo, está baseado na substituição de 30% de cimento pela adição mineral; já a norma canadense CSA-A23.5/92 e a ASTM C311 requerem 35% de substituição em volume do cimento pela adição, assim como a norma brasileira NBR 5752/92. A temperatura de cura também é variável, a ASTM C311 requer um dia em câmara úmida e depois por 6 ou 27 dias à temperatura de 38°C , assim como a NBR 5752/92. Na norma canadense as argamassas são submetidas a um dia de cura normal e depois permanecem seis dias a 65°C .

Segundo MEHTA (1996), o uso de curas com temperaturas acima de 50°C não é recomendado por alguns pesquisadores pois tendem a distorcer as reações pozolânicas normais.

Num exame severo e crítico em relação às normas mundiais existentes sobre adições minerais, MEHTA (1996) conclui que muitos requisitos estabelecidos são desnecessários, e sugere o desenvolvimento de especificações orientadas no sentido de garantir o mínimo de qualidade e desempenho do material no concreto de cimento Portland, similarmente a norma canadense (Canadian Standard CSA-A23.5/1992) que especifica limites de finura, perda ao fogo e índice de resistência. No momento, parece, segundo o autor, que requisitos tais como um máximo de 6% de perda ao fogo e 20%, no máximo de partículas, maiores que 45µm são adequados para assegurar a qualidade e uniformidade do material. Além disso, deve-se avaliar a contribuição potencial da adição mineral na resistência do concreto, levando-se em conta que, para pozolanas altamente reativas, tais como a sílica ativa, o requisito mínimo deve ser mais elevado do que para pozolanas menos reativas como a cinza volante e as pozolanas naturais.

Conforme já foi citado anteriormente, as normas classificam os materiais pozolânicos de acordo com a sua origem. Porém a denominação de *material pozolânico* ou *pozolana* é

empregada indistintamente aos materiais de origem natural ou resíduos e subprodutos industriais. Na verdade existe uma diferença entre materiais pozolânicos e materiais cimentícios. Em função de suas características químicas e a conseqüente forma como se dá a reação sílica-cal, alguns materiais são pozolânicos e cimentícios, outros são pozolânicos e outros são apenas cimentícios.

MEHTA (1990) estabelece a diferença entre adições pozolânicas e cimentícias. Segundo o referido autor, todas as pozolanas naturais, calcinadas ou não, e alguns subprodutos industriais tais como cinza volante de baixo teor de cálcio se enquadram no grupo das *pozolanas*. Quando uma *pozolana* é usada em combinação com o cimento Portland, os componentes do cimento começam a formar hidróxido de cálcio (entre outros elementos), o qual reage com os aluminossilicatos presentes na *pozolana*, formando produtos cimentícios. Muitas cinzas volantes e escórias, entretanto, contém de 10 a 40 % de CaO. Se uma parte de todo este cálcio torna-se disponível para a reação pozolânica, o material torna-se ele próprio cimentante. Quando isto acontece, o material não pode ser considerado como uma *pozolana*, na definição clássica do termo, sendo mais apropriado chamá-lo *cimentício* e *pozolânico*.

Existem ainda alguns materiais não cristalinos ou pouco cristalinos que contém cálcio suficiente para formar compostos, os quais desenvolvem propriedades cimentantes depois de interagir com a água. Estes materiais são classificados como *cimentícios*. Exemplificando, pode-se citar a escória granulada de alto-forno, que é um produto não metálico formado essencialmente de silicatos e aluminossilicatos de cálcio e magnésio, e a cinza volante com alto teor de cálcio.

O Comitê 212 do ACI (Admixtures for Concrete), considerando este fato, classifica as adições minerais em quatro tipos: cimentícias, pozolânicas, pozolânicas e cimentícias, e outras. Na primeira categoria estão incluídos a escória granulada de alto-forno e materiais produzidos pela queima de calcários argilosos, na segunda enquadram-se a cinza volante, vidros vulcânicos naturais ou calcinados, terras diatomáceas e algumas argilas calcinadas e subprodutos industriais como a sílica ativa. Encontram-se na terceira categoria as cinzas volantes da Classe C (ASTM C 618/78) e na quarta, estão incluídos aqueles materiais que são considerados inertes quimicamente mas que, quando finamente divididos, reagem com a cal e os álcalis como quartzo, dolomita, calcário e vários produtos de rochas silicosas.

MEHTA (1990), tomando como base a composição mineralógica e as características das partículas, as quais tem influência na interação cimento-adição, sugere uma nova classificação para as adições minerais, que é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Classificação, composição e características de adições minerais para concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Classificação	Adições	Composição química e mineralógica	Características das partículas
Cimentantes e Pozolânicas	Cinza volante com alto teor de cálcio	Silicatos vítreos, contendo basicamente cálcio, alumínio e álcalis. Pequena quantidade de matéria cristalina, geralmente quartzo. Teor de carbono inferior a 2%.	Pó com 10 a 15% de partículas maiores que 45µm Superfície específica 30-40 m ² /g e textura lisa. Partículas esféricas menores que 20µm de diâmetro.
Cimentantes	Escória granulada de alto-forno	Silicatos vítreos, contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Em pequenas quantidades compostos de melilita	Quando não processado tem a dimensão de um grão de areia. Processado ou moído apresenta partículas menores que 45µm, o que corresponde a uma superfície específica de 50 m ² /g. Textura rugosa.
Pozolanas altamente reativas	Silica Ativa Cinza de Casca de Arroz	Sílica pura na forma não cristalina Sílica pura não cristalina.	Pó fino consistindo de partículas esféricas sólidas de diâmetro médio de 1µm Superfície específica em torno de 20 m ² /g. Partículas geralmente menores que 45µm. Altamente celulares com superfície específica de até 60 m ² /g.
Pozolanas Comuns	Cinza volante com baixo teor de cálcio Materiais naturais	Silicatos vítreos contendo basicamente ferro, alumínio e álcalis. Pequena quantidade de quartzo, mulita hematita, magnetita e simlimanita. Aluminossilicatos, quartzo, feldspato, mica.	Pó com partículas esféricas com diâmetro médio de 20 m ² /g. Superfície específica de 20 a 30 m ² /g.
Pozolanas pouco reativas	Escória granulada de alto-forno resfriada lentamente, cinza de grelha, cinza de casca de arroz queimada em campo.	Consistem basicamente de silicatos cristalinos e pequena quantidade de matéria não cristalina.	Partículas moídas, com diâmetro abaixo de 45µm. Textura rugosa. Devem ser moídas para que se obtenha um pó fino e desenvolvam atividade pozolânica. Textura rugosa.

Nesta classificação, a sílica ativa e a *cinza da casca de arroz*, queimada à baixa temperatura, aparecem como materiais altamente pozolânicos. Isto deve-se ao fato de que ambas consistem essencialmente de sílica amorfa e possuem uma área superficial muito alta. Portanto, relativamente a outros subprodutos pozolânicos e cimentícios, elas são altamente reativas.

Com base na classificação apresentada na Tabela 3.5, e dentro dos objetivos traçados no capítulo 1, escolheu-se a cinza da casca de arroz como o objeto principal de estudo, principalmente porque existe em grande quantidade não só no país mas principalmente no estado do Rio Grande do Sul, que detém cerca de 79% da produção nacional de arroz. Além disso, MALHOTRA (1993), em uma revisão sobre adições minerais, suas características e aplicações em concretos, cita algumas áreas em que novos trabalhos são necessários, e entre elas destaca *o desenvolvimento de concretos com cinza da casca de arroz incluindo aspectos de durabilidade*.

Com o intuito de obter uma comparação da cinza da casca de arroz com outra adição mineral altamente pozolânica, foram realizados ensaios em argamassas frente ao ataque de sulfatos com a sílica ativa, conforme descrito nos capítulos 4 e 5. No entanto, cabe salientar que o presente trabalho não contempla uma revisão bibliográfica sobre a sílica ativa. Além de ser objeto de constantes trabalhos realizados no CPGEC/UFRGS como os de WOLF, (1990); RAMIRES, (1993); SILVA FILHO, (1993); VIEIRA, (1994); KULAKOWSKI, (1994); FORNASIER, (1995), criteriosa revisão sobre a sílica ativa foi feita recentemente por DAL MOLIN (1995) em sua tese de doutorado.

3.4 - A CINZA DA CASCA DE ARROZ

3.4.1 - Considerações Iniciais

A *cinza da casca de arroz* é o material resultante da combustão da casca de arroz, geralmente usada pelas indústrias beneficiadoras de arroz como fonte calorífica na geração de calor e vapor necessários nos processos de secagem e parboilização dos grãos.

A produção mundial de arroz está estimada em 500 milhões de toneladas por ano, sendo que o Brasil é o 8º produtor (cerca de 11.000.000 de toneladas anuais) precedido em ordem crescente pelo Japão, Burma, Vietnã, Tailândia, Bangladesh, Indonésia, Índia e China. Nos países onde se produz arroz, ou outros tipos de cereais que exigem o seu beneficiamento, geralmente se utiliza a queima da sua casca, muitas vezes a céu aberto, na tentativa de solucionar o problema da sua disposição no ambiente.

O estado do Rio Grande do Sul, conforme ilustra a Figura 3.1, é um dos maiores produtores nacionais de arroz (cerca de 44%) e, segundo dados do IBGE (1995), a safra 94/95 foi estimada em 5.028.532 toneladas. Considerando-se que a casca equivale a 20% do grão em peso, e que após a sua combustão completa, derivada de qualquer cultivar de arroz, se obtém em média 20% de cinza, estima-se que a quantidade de 201.141 toneladas deste resíduo foram geradas na safra 94/95 do total nacional de 455.793 toneladas.

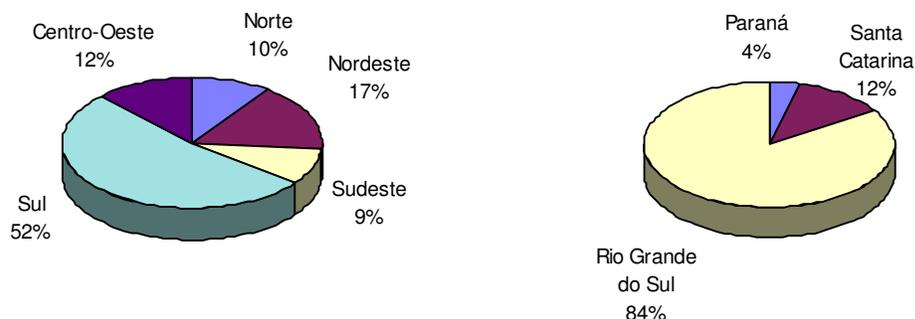


Figura 3.1 - Distribuição da produção nacional e regional de arroz (IBGE, 1995)

O município de Pelotas/RS é beneficiador de 1/3 do arroz plantado no estado, e gerando 70.000 toneladas de cinza que é descartada ou lançada em aterros, gerando sérios problemas ambientais. Prova disto foram as alterações das características químicas das águas de um arroio circunvizinho da cidade, onde a cinza estava sendo depositada, constatadas em trabalho realizado por OLIVEIRA e BALTAR (1994), a pedido do IBAMA/Pelotas.

A prática do não aproveitamento deste material já não pode mais ser admitida na sociedade atual, onde existe uma preocupação mais intensa com a poluição ambiental e com a conservação de energia e recursos naturais.

Alguns centros de pesquisa como o Institute of Technology - Kampur, Índia; o Asian Institute of Technology - Bangkok, Tailândia; o Institute of Applied Science and Technology, Turkeyen, Guyana; onde se encontram as maiores produções de arroz, têm direcionado os seus trabalhos para o aproveitamento desse material como suplemento na fabricação de cimento e como matéria-prima de outros materiais de construção.

As várias formas de aproveitamento da casca de arroz e da cinza da casca de arroz vêm sendo tema de conferências internacionais (UNIDO/Conference on Rice Processing, Madras-Índia, 1971; Rice By-Products Utilization, Valencia-Espanha, 1974; Joint Symposium on the Use of Vegetable Plants and their Fibres as Building Material, Baghddad-Índia, 1986; Vegetable Plants and their Fibres as Building Material, Salvador-Brasil, 1990), onde vários

trabalhos apontam soluções para a utilização deste produto em alguns setores industriais e principalmente na indústria da construção. HOUSTON (1972), chega a classificar 262 referências bibliográficas sobre as propriedades e possíveis empregos da casca de arroz.

A Figura 3.2 apresenta um organograma de utilidades da casca de arroz, baseado em SILVA (1994), onde se demonstra as potencialidades deste produto.

No Brasil, o aproveitamento da cinza de casca de arroz como material suplementar de cimentos e concretos tem despertado o interesse de vários pesquisadores, destacando-se os trabalhos de ALVES e GOULART (1981), CINCOTTO (1988), GUEDERT (1989), FARIAS (1990) e ISAIA (1995).

Similarmente à cinza volante, a cinza da casca de arroz pode ser utilizada na estabilização físico-química de solos arenosos. Em recente trabalho, PRIETTO et al. (1996) investigaram a influência da substituição parcial de cimento Portland pela cinza da casca de arroz no comportamento de um solo areno-siltoso tratado com cimento Portland. Os resultados evidenciaram que a substituição parcial diminui significativamente a perda da resistência com a demora na compactação do solo.

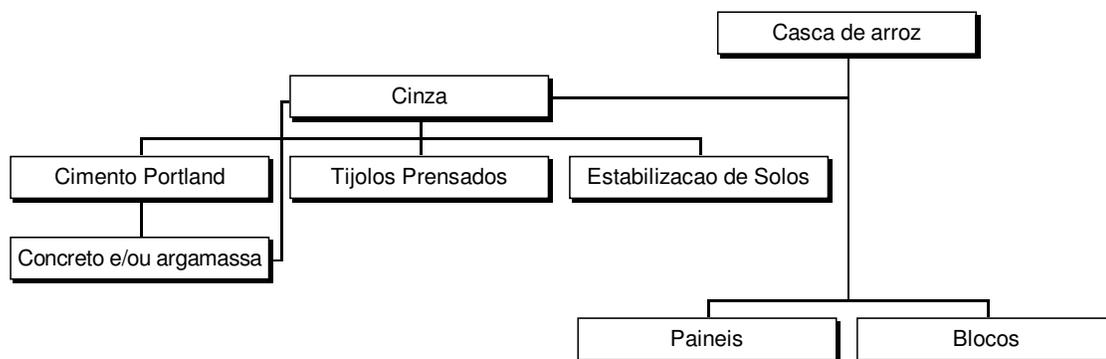


Figura 3.2 - Organograma de utilidades da cinza e da casca de arroz.

Segundo MEHTA (1992), a cinza da casca de arroz é um material extremamente atrativo como material cimentante suplementar, principalmente nos países onde a indústria de cimento Portland é pouco suprida. Entretanto, a cinza da casca de arroz, obtida através da combustão controlada da casca, tem no concreto o seu uso mais nobre, uma vez que, pelas características que apresenta, é considerada uma pozolana altamente reativa, conforme a classificação proposta por MEHTA (1990).

A utilização da cinza da casca de arroz como adição influencia beneficemente tanto os aspectos relacionados com a resistência mecânica como os relacionados com a durabilidade. Alguns destes aspectos são favorecidos pelos efeitos físicos associados com o tamanho das partículas, geralmente mais finas que as do cimento Portland, e outros pelas reações pozolânicas e cimentíceas. Entre os efeitos físicos associados com o tamanho das partículas das adições estão o grau de hidratação e o comportamento reológico do concreto. Resistência mecânica e permeabilidade, resistência à fissuração térmica, à expansão álcali-agregado e ao ataque a sulfatos são alguns dos efeitos associados com as reações pozolânicas e cimentíceas.

3.4.2 - Características da Cinza da Casca de Arroz

O arroz é uma das plantas que contém grandes quantidades de silicatos, principalmente na casca. Segundo diversos autores (HOUSTON, 1972; BARTHA e HUPPERTZ, 1974; MEHTA, 1992, entre outros), a casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e altamente silicosa. Na sua composição encontram-se 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, em base anidra.

A sílica encontrada na casca é retirada do solo e transportada até o interior da planta, encontrando-se de forma dispersa por toda a sua estrutura celular. O silício contido na casca de arroz ocorre, aparentemente em uma forma amorfa hidratada de sílica, com uma estrutura em estado similar ao vítreo (opalina) ou na forma de gel (HOUSTON, 1972).

Quando sofre a combustão, cerca de 20% da casca é convertida em cinza, sendo que a lignina e a celulose podem ser removidas, permanecendo uma estrutura celular, porosa, com alta superfície específica (50 a 100 m²/g), conforme ilustra a Figura 3.3, e grande quantidade de sílica (85 a 95%).

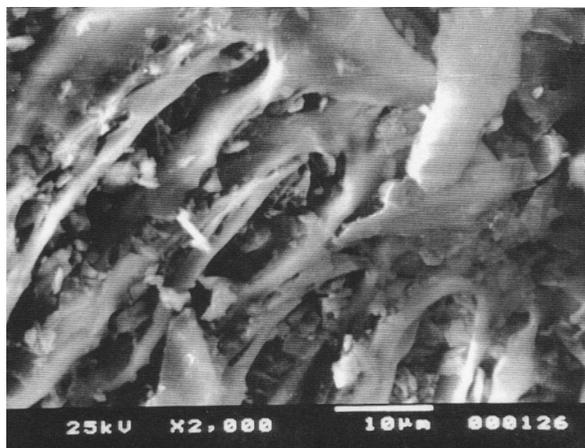


Figura 3.3 - Micrografia eletrônica de varredura de cinza da casca de arroz queimada a 560°C (SILVEIRA e RUARO, 1995).

A cinza pode apresentar colorações que variam entre o preto, o cinza e o branco-rosado. As mudanças de cor estão associadas com o processo de combustão e com as transformações estruturais que ocorrem no material frente a variação da temperatura. Quanto mais escura, maior o teor de carbono, ou seja, maior a quantidade de matéria orgânica não queimada. A cor branca é uma indicação de uma completa oxidação do carbono da cinza. Segundo BOATENG e SKEETE (1990), altas temperaturas e longos tempos de queima produzem cinzas de cor branco-rosada indicando a presença de sílica na forma de cristobalita e tridimita.

HOUSTON (1972), avaliando a composição química de diversas cinzas de casca de arroz, de vários países do mundo, concluiu que as variações dos elementos não são significativas e os teores de sílica geralmente encontram-se entre 90 e 95%. Este fato é confirmado ao se comparar a composição química de cinzas distintas, utilizadas por diversos autores, conforme indica a Tabela 3.4.

Tabela 3.5 - Composição química da cinza da casca de arroz, segundo diversos autores.

Composição Química (%)	COOK (1976)	SALAS (1986)	CINCOTTO (1988)	GUEDERT (1989)	FARIAS (1990)	SUGITA et.al. (1992)	ISAIA (1995)
Temperatura de Queima	450°C	1000°C	500 - 600°C	sem controle	n i.	600°C	(*)
SiO ₂	93,15	91,26	94,7	93,11	91,78	90,0	78,60
Al ₂ O ₃	0,41	0,94	0,09	0,92	0,60	0,1	2,30
Fe ₂ O ₃	0,20	0,37	1,46	0,40	0,34	0,40	2,30
CaO	0,41	2,15	0,99	0,52	0,50	0,40	1,00
MgO	0,45	0,88	0,95	0,85	0,52	0,3	0,80
SO ₃	nd	nd	0,21	nd	0,02	nd	0,04
Na ₂ O	0,08	nd	0,04	0,12	0,11	0,06	0,01
K ₂ O	2,31	nd	1,75	1,12	1,30	2,41	0,56
Perda ao fogo	2,77	nd	7,29	nd	nd	4,2	11,80
Res. Insolúvel	nd	0,17	nd	nd	nd	nd	nd

Obs: nd = não determinado

ni = não informado

(*) = 50 % à 650°C + 50% sem controle

Observa-se, de modo geral, que os resultados obtidos em cinzas de diferentes origens mostram-se semelhantes, independente do tipo de queima ao qual foi submetida a casca. Os teores de sílica variam, na maioria dos casos, entre 90 e 95%, os álcalis K₂O e Na₂O ocorrem como principais impurezas e geralmente os compostos CaO e MgO ocorrem em teores não superiores a 1%.

As diferenças ocorrem ao se analisar a morfologia das cinzas obtidas em diferentes temperaturas de queima. Diversos trabalhos (MEHTA e PITT, 1977; COOK et al., 1976; DASS, 1983; JAMES e RAO, 1986; FERREIRA, 1996; entre outros) têm demonstrado que a estrutura da sílica contida na cinza é afetada pela temperatura e tempo de queima a qual é submetida a casca. Essas transformações estruturais conseqüentemente irão influenciar a reatividade ou a habilidade da cinza em se combinar com os produtos de hidratação do cimento.

3.4.3 - Fatores Influentes nas Características

A cinza de casca de arroz apresenta características peculiares que lhe torna uma *superpozolana*, quais sejam: o alto conteúdo de sílica, a forma angular, a estrutura altamente celular, área superficial elevada e diâmetro médio (dependendo do grau de moagem) geralmente inferior a 45 µm. Essas características lhe conferem atributos importantes para o seu uso como adição em concretos.

Pela combustão controlada da casca, sílica em forma reativa pode ser obtida. Esta sílica pode reagir, quando adicionada ao cimento e na presença de água, com o hidróxido de cálcio, dando lugar a compostos cimentícios (JAMES e RAO, 1986). Porém, a reatividade ou a habilidade da cinza em se combinar com o hidróxido de cálcio varia com as condições de formação da cinza. Segundo COOK (1986), o tratamento térmico utilizado durante a combustão da casca resulta em transformações estruturais que influenciam as características da cinza como a finura, a atividade pozolânica e a sua capacidade de moagem. A maioria dos investigadores (MEHTA e PITT, 1976; DASS, 1983; AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984) confirmam ser a temperatura de queima o ponto crítico na obtenção de uma cinza amorfa e reativa. Alguns trabalhos contestam que este fato seja primordial para a sua qualificação (ISAIA, 1995; NIMITYONGSKUL, 1981).

SMITH e KAMWANJA (1986), citados por BOATENG e SKEETE (1990), entretanto têm relatado que a utilização de temperaturas acima de 800°C mantidas por 12 horas, na queima da casca, resultam em pequenas proporções de sílica cristalina, surgindo então mais um fator influente que seria o tempo de queima.

Na verdade o que se observa é que as condições de temperatura e tempo de queima propiciam a formação de proporções relativas de sílica na forma polimórfica (estruturas cristalinas diferentes: quartzo, tridimita e cristobalita) e amorfa (vítrea).

Segundo SUBBARAO et al. (1973), a sílica apresenta um claro polimorfismo, até chegar à sílica fundida, com o aumento da temperatura. Devido a sua alta viscosidade, a transformação da sílica em fases cristalinas pode ser evitada pelo resfriamento rápido. Porém,

Estudo feito por ANKRA (1975) citado por MEHTA (1992) mostra que tanto a formação de sílica cristalina quanto a microporosidade da cinza da casca de arroz, são dependentes dos parâmetros de combustão. Ficou evidenciado pelo autor que, temperaturas acima de 800°C e tempo de retenção superior a 1 hora, tendem a formar cinza com sílica cristalina e área superficial inferior a 5 m²/g.

A dependência da cristalinidade da sílica com a temperatura de queima ficou evidenciada a partir dos resultados obtidos por MEHTA e PITT (1977) no desenvolvimento de um processo de produção de cinza essencialmente amorfa, e que posteriormente foi patenteado. Em um forno com temperatura controlada, os referidos autores obtiveram uma cinza com alto teor de sílica amorfa e, portanto, altamente reativa através da combustão em temperaturas inferiores a 550°C.

BARTHA e HUPPERTZ (1977) estudaram o efeito da incineração da casca de arroz na estrutura da sílica resultante na cinza. Concluíram que a cristalização da sílica ocorre em torno de 725°C. Os resultados obtidos demonstraram que em temperaturas acima de 800°C apenas 30% da sílica permanece amorfa, sendo que os 70% restantes geram o aparecimento de cristobalita. Na opinião dos referidos autores as investigações sobre a temperatura, o tempo de queima e a formação de agentes mineralizadores na sílica durante o processo de queima da casca são extremamente necessárias uma vez que elas formam a base da otimização do processo de combustão, o qual pode ser realizado em um forno industrial.

Neste sentido, DASS (1983), analisando cinzas obtidas em temperaturas de queima que variaram de 500 a 1000°C e tempos de retenção que variaram de 1 a 5 horas, em um forno mufla, detectou que a atividade pozolânica² com a cal é afetada pelo aumento do tempo e temperatura de queima. Segundo o autor, a principal causa disto é o desenvolvimento do caráter cristalino da sílica contida na CCA que ficou claramente evidenciado nos difratogramas de raios-x, conforme Figura 3.4.

AL-KHALAF e YOUSIFT (1984) constataram o mesmo em testes com cinzas obtidas por temperaturas de queima que variaram de 450°C a 700°C, em um tempo fixo de 2 horas. Para cada temperatura de queima as amostras foram moídas, em um moinho do tipo utilizado no ensaio de abrasão-moinho Los Angeles-por tempos que variaram de 1 a 6 horas, com o incremento de 1 hora. Na análise da difração de raios-x, os autores não detectaram o desenvolvimento de fases cristalinas de sílica nas temperaturas entre 450°C e 700°C por 3 e 4 horas. Os resultados da cinza queimada a 850°C por 2 horas, por outro lado, indicaram a presença de quartzo. O estudo revelou ainda que a finura da cinza aumentou com o aumento

² Medida em cubos de 2,5 cm conforme IS: 1727-1967

do tempo de moagem, cujos valores máximos corresponderam às temperaturas de 450 e 500°C, de acordo com a Figura 3.5.

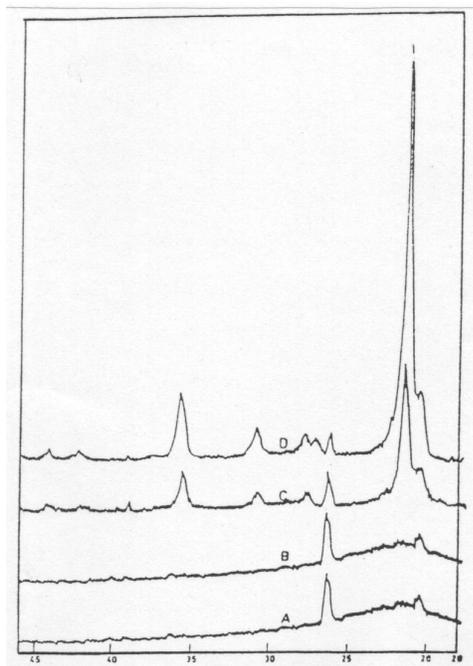


Figura 3.4 - Difratomogramas de raios-x de cinza da casca de arroz queimada a (A) 500°C;(B) 700°C; (C)900°C;(D) 1000°C; (DASS, 1983)

Com base neste teste prévio, foi investigada a atividade pozolânica com o cimento³. Os resultados indicaram que, em geral, a atividade pozolânica cresce com o aumento da superfície específica e com a diminuição da temperatura de queima. Além disso, a atividade pozolânica mínima requerida pela ASTM C 618/78 pode ser obtida quando a superfície da CCA corresponde a 11,50 m²/g, que corresponde a um tempo de moagem de 1 hora e 30 minutos.

SMITH (1984), citado por SALAS et al. (1986), coloca que deve-se limitar a temperatura de combustão em 700°C para se obter uma cinza amorfa, porém, em contrapartida, o tempo de moagem requerido é maior (3 a 5 horas). Segundo o autor, a explicação para isso baseia-se no fato de que as cinzas queimadas em temperaturas elevadas são mais brandas e portanto necessitam de menos tempo de moagem para a obtenção da mesma superfície específica.

³ Índice de atividade pozolânica com o cimento (ASTM C 311)

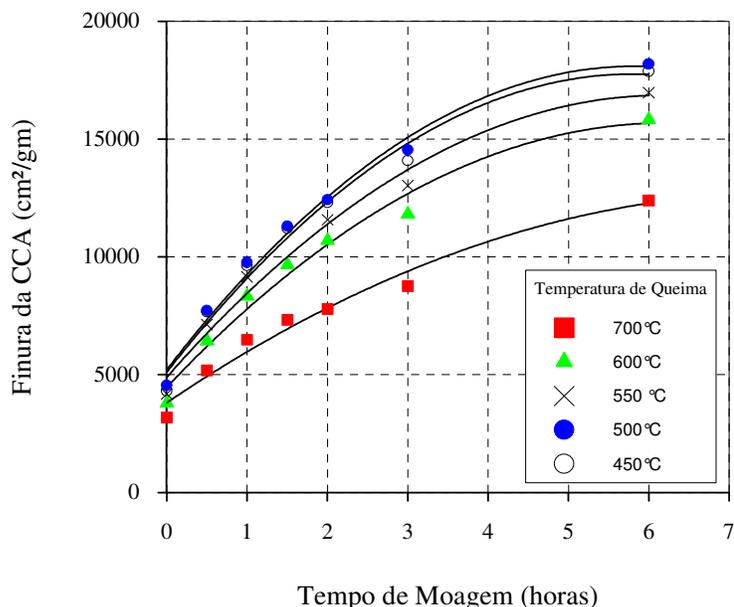


Figura 3.5 - Relação entre tempo de moagem e finura de cinza de casca de arroz, queimada a várias temperaturas por 2 horas (AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984).

GUEDERT (1989) avaliou a eficiência do processo de moagem através da medida da área específica, obtida em cinza queimada sem controle de temperatura. Os resultados mostraram claramente o crescimento da área superficial com o aumento do tempo de moagem correspondentes a 1, 2, 4 e 8 horas. Para esses tempos de moagem, as amostras de cinza foram submetidas ao ensaio de pozolanicidade com a cal⁴, que indicou também um crescimento da resistência à compressão aos 7 dias com o aumento da área específica.

Resultados semelhantes foram obtidos por FARIAS (1990). Amostras de cinza de casca de arroz foram submetidas a diferentes tempos de moagem, num intervalo de 3 a 70 minutos, em um moinho de anéis, sendo após medida a superfície específica de cada amostra. Os tempos de moagem superiores a 30 minutos conduziram a uma diminuição da superfície específica, sendo que para o intervalo de 30 minutos foi obtido o maior valor, correspondente a 19,75 m²/g.

BOATENG e SKEETE (1990), analisando cinzas queimadas a 550°C e 700°C, salientam que as mudanças estruturais provocadas pela temperatura de queima na cinza da casca de arroz afetam de forma significativa a moagem do material e a reatividade, uma vez que quanto maior a sua área superficial, maior a extensão das reações químicas com a cal.

⁴ NBR 5751

SILVEIRA e RUARO (1995), analisando cinzas de casca de arroz proveniente de processos de queima distintos, constataram variações nas suas características físicas. Submetidas ao mesmo tempo de moagem (1 hora e 30 minutos) as cinzas queimadas a 560°C e 800°C apresentaram diâmetro médio e superfície específica diferentes. Aquela queimada a 560°C apresentou diâmetro médio menor e superfície específica maior em relação à queimada a 800°C. Os resultados evidenciaram a influência da temperatura de queima na finura e superfície específica da cinza em concordância com os resultados obtidos por AL-KHALAF e YOUSIFT (1984).

No entanto, CINCOTTO et al. (1990), avaliando distintos processos de queima, alertam que cinzas queimadas a temperaturas baixas (inferior a 800°C), contém maior conteúdo de carbono, e o alto conteúdo de carbono pode ser a razão de altas superfícies específicas.

FERREIRA (1996), em trabalho recente, constatou que existe uma significativa influência da temperatura de queima sobre o diâmetro médio sobre a superfície específica e sobre a atividade pozolânica⁵ da cinza de casca de arroz com o cimento Portland. Avaliando amostras de cinza da casca de arroz queimadas à 800°C e 1100°C e moídas em tempos de 1,5 e 3 horas, a autora observou um crescimento da superfície específica, com o aumento do tempo de moagem e com a diminuição da temperatura de queima.

A Figura 3.6 mostra a influência do tempo de moagem de cinzas queimadas em distintas temperaturas, na superfície específica, segundo diversos autores. As cinzas obtidas em temperaturas mais baixas (560°C e 700°C) apresentaram teores de carbono de 12% e 1,3%, respectivamente. Nota-se que existe uma tendência do crescimento da superfície específica com o aumento do tempo de moagem e a diminuição da temperatura.

Contrariamente à opinião de SMITH (1984), citado por SALAS et al. (1986), os resultados indicam que as cinzas obtidas em baixas temperaturas são mais brandas, uma vez que, para um mesmo tempo de moagem, apresentam maior superfície específica, quando comparadas com as cinzas obtidas em temperaturas mais elevadas.

O objetivo da combustão da casca é a remoção da celulose e da lignina, preservando a estrutura celular. No entanto, a microporosidade da cinza da casca de arroz é extremamente dependente dos parâmetros de combustão. Alguns autores (BARTHA e HUPPERTZ, 1977; CINCOTTO, 1990; FERREIRA, 1996) têm constatado, através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários, significativas diferenças na

⁵ NBR 5752.

microestrutura de cinzas queimadas à temperaturas distintas. Observa-se, de acordo com os resultados obtidos, que as cinzas queimadas a temperaturas inferiores a 800°C apresentam uma estrutura mais porosa, enquanto que em temperaturas na faixa de 800 a 1100°C apresentam uma estrutura mais densa, compacta.

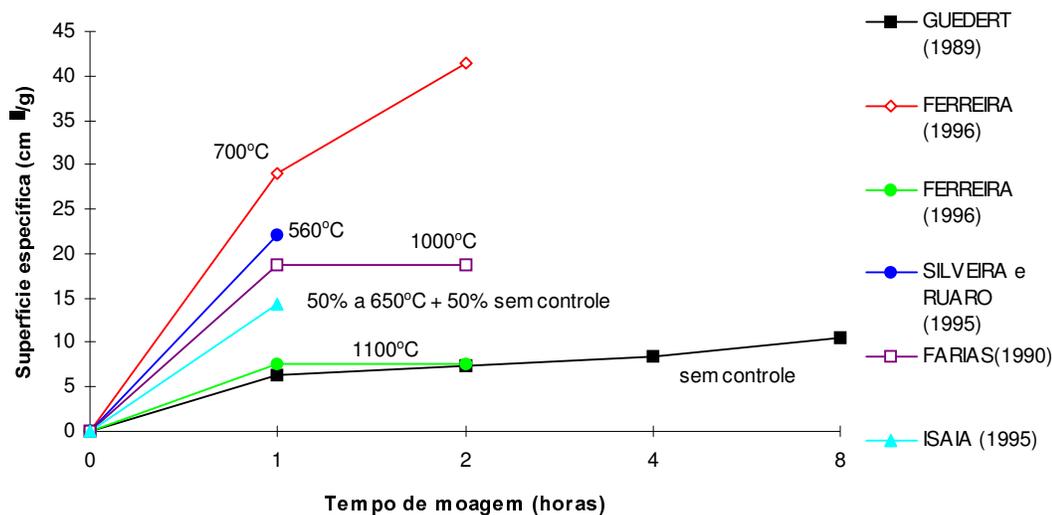


Figura 3.6 - Influência do tempo de moagem na superfície específica da cinza da casca de arroz.

BARTHA e HUPPERTZ (1977) constataram, inclusive, a formação de uma lâmina de sílica orientada, causada pela mudança de volume durante a cristalização.

Fica evidente, ao se observar a Figura 3.7, que a temperatura de queima provoca uma aglomeração dos poros internos da CCA, reduzindo a microporosidade e a superfície específica.

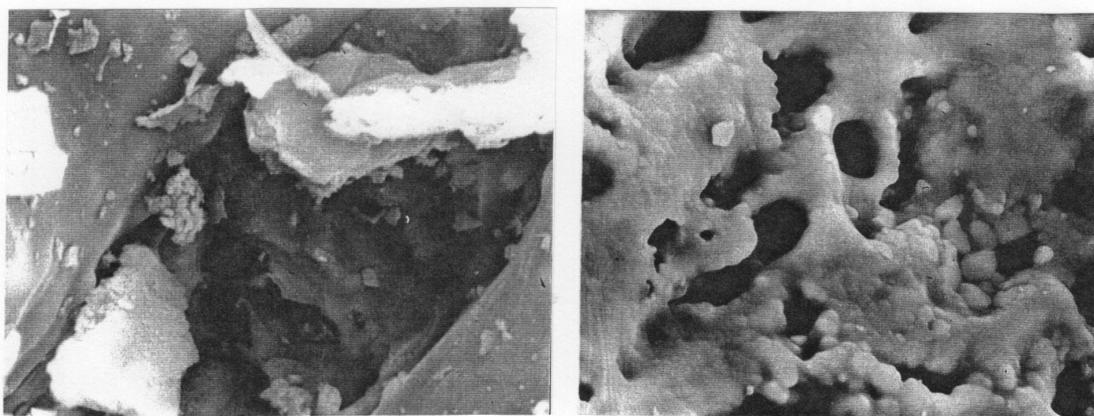


Figura 3.7 - Micrografia eletrônica de varredura de cinza da casca de arroz: à esquerda, queimada a 700°C, e à direita, a 1100°C (FERREIRA, 1996).

Nota-se que praticamente todos os autores pesquisados apresentam um consenso com relação ao aparecimento de fases cristalinas na sílica contida na cinza da casca de arroz em temperaturas elevadas de queima, especialmente acima de 500°C, o que é evidente se analisarmos os difratogramas de raios-x dessas amostras. Além disso, os resultados apontam também para a influência do tratamento térmico nas características físicas da CCA, principalmente em relação à finura e área superficial.

Quanto a influência da temperatura de queima na atividade pozolânica da cinza, muitas questões ainda são levantadas. NEVILLE (1982) coloca que a pozolanicidade ainda não foi perfeitamente compreendida, pois tanto a área superficial específica como a composição química têm um papel importante e estão relacionadas entre si, o que torna o problema mais complexo.

Em recente trabalho de doutorado, ISAIA (1995) critica a linha de raciocínio que converge no sentido de discriminar a cinza da casca de arroz queimada a altas temperaturas, a começar pela própria classificação de material altamente pozolânico adotada pelo Comitê 73-SBC da RILEM (1988), quando se refere à cinza obtida por um processo de queima controlada. Segundo ele, existe um certo preconceito no meio técnico quanto à cinza da casca de arroz queimada a temperaturas elevadas, principalmente pelo estigma das mesmas serem consideradas de baixa pozolanicidade, pela presença marcante de fases cristalinas, sem que tenham sido apresentadas evidências de mau desempenho quando adicionadas a concretos e argamassas. Quase toda a literatura, investigada pelo autor, versa sobre cinza da casca de arroz queimada à temperatura controlada, tendo sido encontrado apenas um trabalho, com cinza queimada a céu aberto (NIMITYONGSKUL, 1981).

Neste sentido, o autor questiona: *“quão importante é a presença dessas fases cristalinas nas pozolanas, analisadas isoladamente, para o desempenho de concretos ou argamassas? Na realidade, continua, o que interessa é o resultado final que a pozolana específica ou a mistura com outra pozolana pode fornecer quando estudados um ou vários teores de substituição, em relação à mistura de referência.”*

Tal afirmativa está consubstanciada nos resultados que obteve no programa experimental. Utilizando-se de uma cinza composta de metades iguais, uma queimada em um forno de laboratório, com temperatura controlada, e outra proveniente de um forno de olaria, obtida a temperaturas elevadas, o autor evidenciou que o índice de atividade pozolânica⁶ não foi significativamente baixo quando comparada com o da sílica ativa ou com o obtido com a

⁶ Ensaio de acordo com a NBR 5753.

cinza volante. Porém, esse índice foi crescendo quanto maior o teor de cinza da casca de arroz utilizado e mais elevado ainda nas misturas conjugadas de altos teores de cinza volante com sílica ativa e com cinza da casca de arroz.

Diante de tal fato, concluiu que a reatividade do material não está relacionada apenas com o grau de amorfismo do mesmo mas, principalmente, com a quantidade de pozolana e o teor de partículas finas que podem atuar sinergicamente, por efeito físico, em conjunto com as reações pozolânicas.

3.4.4 Fatores Influentes na Reação Pozolânica

A correlação ou não entre a atividade pozolânica com a cal ou cimento, e o seu real desempenho em concretos e argamassas, tanto com relação a resistência mecânica quanto a outras propriedades, têm sido um questionamento constante no meio técnico (MEHTA, 1983; SWAMY, 1993; ISAIA, 1995; MEHTA e MALHOTRA, 1996).

Por definição, já comentada anteriormente no item 3.1, alguns materiais quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, e desenvolvem, a partir dessa reação, produtos com propriedades cimentíceas e insolúveis em água. Essa reação é chamada de *reação pozolânica*. Em concretos, a reação pozolânica se desenvolve geralmente entre os componentes silicosos e aluminosos da pozolana com o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento, processando-se lentamente. A forma como se dá a reação é muito complexa, e ainda não está completamente definida.

A determinação da atividade pozolânica de uma pozolana é essencial quando se quer empregá-la como um produto ativo e, segundo SANTAMARIA (1983), esta é a principal razão para as diversas propostas e estudos sobre o tema. A variedade de métodos de ensaio para quantificar a atividade pozolânica demonstra a dificuldade de encontrar um meio que sirva para todos os tipos de pozolana, que seja rápido e preciso, e que possa ser relacionado com as características de emprego do material.

A diversidade de comportamento e a necessidade de qualificar os vários materiais justificaram a introdução de uma medida que evidenciasse com fidelidade a reatividade e a eficácia de cada pozolana. Introduziu-se desta forma o conceito de *atividade pozolânica*. Os materiais com melhor atividade pozolânica seriam, neste sentido, aqueles mais reativos e, portanto mais adequados ao uso com o cimento Portland. Porém, ZAMPIERE (1993) alerta que, embora de concepção simples, a determinação e a validade dos índices de atividade pozolânica ainda constituem motivos de controvérsia.

Os métodos existentes fazem alusão tanto a pozolana isoladamente quanto a misturas de pozolana com cimento e/ou cal, e baseiam-se, essencialmente na quantidade de hidróxido de cálcio que o material consegue fixar (métodos químicos, como o de Fratini - NBR 5753/80) ou através da medida da resistência mecânica de misturas de agregado miúdo, cimento ou cal e pozolana, como os métodos descritos pelas NBR5752/92 e NBR 5751/77.

De acordo com ZAMPIERE (1993), esta última forma tem sido preferida, visto que, considerada de maneira isolada, a capacidade de reação e fixação do hidróxido de cálcio não constitui garantia de formação de produtos de propriedades cimentíceas. A manifestação da resistência mecânica, por outro lado, relaciona-se diretamente com a quantidade, tipo e microtextura desses produtos de reação. Porém, segundo o referido autor, a determinação da atividade pozolânica através de ensaios mecânicos pode, diferir grandemente na medida em que se empregam misturas com cal ou cimento Portland.

Destaca-se, face às limitações apresentadas pelos atuais métodos de determinação da atividade pozolânica, a metodologia alternativa proposta por ZAMPIERE (1993), onde se investiga o comportamento da pozolana em misturas com proporções variadas e crescentes de hidróxido de cálcio e tempo de cura. A proposta possibilita o conhecimento da exata proporção de hidróxido de cálcio que cada pozolana consegue combinar, após um determinado período de hidratação. Através dos pontos de máxima resistência obtida pode-se verificar o equilíbrio potencial de reação da pozolana e teor de hidróxido de cálcio disponível.

URHAN (1986), examinando detalhadamente as reações que envolvem os produtos de hidratação e pozolanas, concluiu que para misturas de cimento ou cal e pozolana, a temperatura de cura, a finura do material, o pH da solução e a relação água/material cimentante são considerados fatores influentes nas reações pozolânicas.

No caso da cinza da casca de arroz parece, segundo diversos autores (DASS, 1983; COOK, 1986; JAMES e RAO, 1986, SUGITA et al.,1992), que a atividade pozolânica é fortemente influenciada tanto pelas condições de queima utilizada na obtenção da cinza, quanto pela heterogeneidade das composições físicas (finura) e químicas (teor de SiO_2 amorfa) da cinza.

SALAS (1986) afirma que das características mineralógicas e cristalográficas da sílica dependerá a maior ou menor habilidade para combinar-se com a cal e formar silicatos cálcicos hidratados em meio aquoso, com capacidade de desenvolver propriedades cimentíceas.

Como a sílica é o componente principal das pozolanas, LUXAN e VAZQUEZ (1975), avaliaram a influência do tratamento térmico sobre a estrutura de uma amostra de sílica e sobre a atividade pozolânica. Através de ensaios de espectroscopia de raios

infravermelhos nas amostras tratadas termicamente (105°C a 150°C, 260°C a 485°C e 985°C) por duas horas, constataram que com o incremento da temperatura ocorre uma progressiva polimerização dos tetraedros SiO₄, o que indica um aparecimento sucessivo de uma ordenação estrutural e portanto de cristalinidade. Avaliando a atividade pozolânica⁷ das amostras em distintas idades (7, 28 e 90 dias), os autores observaram, de forma geral, o decréscimo da atividade pozolânica com o aumento da temperatura de queima. A ação pozolânica ou a absorção de cal pelo gel de sílica está diretamente relacionada ao tratamento térmico e ao tempo de permanência com a solução saturada de cal. Para os referidos autores, os efeitos que o tratamento térmico provoca na atividade pozolânica são reflexos de uma crescente desativação das amostras, ao ponto da amostra queimada a 985°C apresentar aos 28 dias, ainda que em menor escala, a mesma atividade pozolânica constatada aos 7 dias.

DASS (1983) detectou que a atividade pozolânica⁸ da cinza da casca de arroz com a cal é afetada pelo aumento do tempo e temperatura de queima, conforme ilustra a Figura 3.6. Ao se observar, a Figura 3.8, pode-se inferir que a temperatura de 700°C pode ser tomada como o ponto de inflexão entre os dois trechos da curva, determinando a modificação na atividade pozolânica. Considerando tal fato, o referido autor concluiu que a queima da cinza a uma temperatura inferior a 700°C resulta na máxima atividade pozolânica.

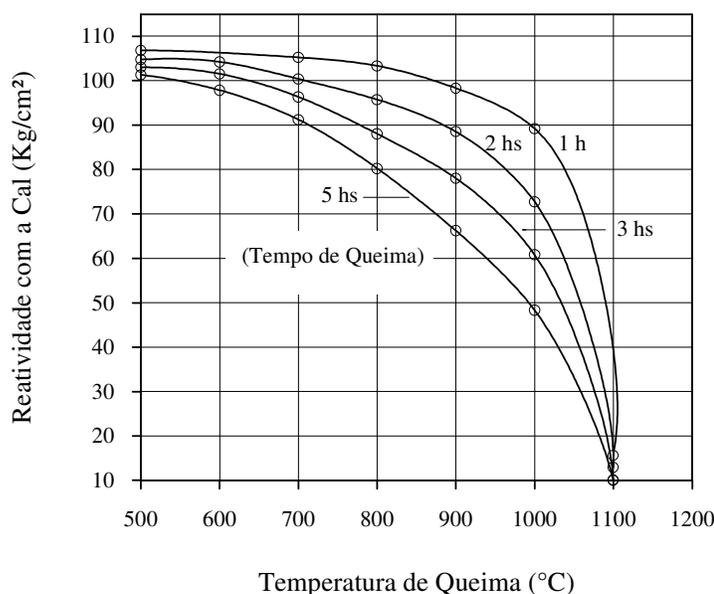


Figura 3.8 - Reatividade, com a cal, de cinza da casca de arroz produzida em diferentes tempos e temperaturas de queima. (DASS, 1983).

⁷ Concentração de íons nas fases líquidas em contato com as amostras (semelhante ao ensaio de Fratini).

⁸ Medida em cubos de 2,5 cm conforme IS: 1727-1967

Da mesma forma, JAMES e RAO (1986), avaliando a reatividade⁹ com a cal, de amostras de cinza da casca de arroz preparadas a várias temperaturas (400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C) e, portanto com diferentes características físico-químicas, concluíram que a reatividade da cinza com a cal é fortemente dependente da temperatura na qual a cinza é produzida. Além da temperatura de queima, os autores avaliaram também a influência do tempo de moagem sobre a reatividade, e quanto a este fato observaram um efeito pouco significativo, conforme ilustra a Figura 3.9. Nesta, constata-se que as amostras queimadas a baixas temperaturas (em torno de 500°C) mostraram uma reatividade mais elevada em relação às outras temperaturas de queima, e que, de fato, o tempo de moagem não influenciou este efeito.

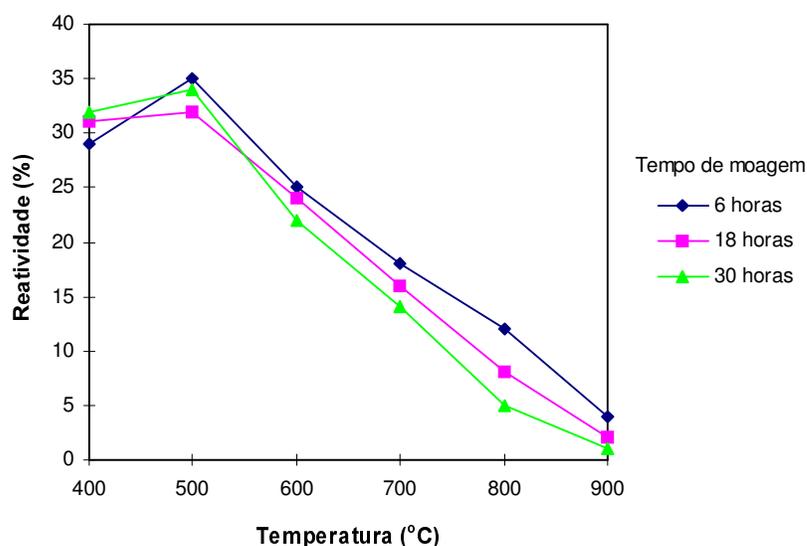


Figura 3.9 - Reatividade com a cal, da cinza da casca de arroz produzida em diferentes tempos e temperaturas de queima (JAMES e RAO, 1986).

Utilizando o método de Fratini (NBR 5753), CINCOTTO (1988) e ISAIA (1995) avaliaram a atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz queimadas em diferentes temperaturas. Este ensaio é empregado na avaliação de cimentos pozolânicos, e baseia-se na comparação entre uma solução saturada de hidróxido de cálcio onde adiciona-se cimento Portland e pozolana, e outra solução apenas com cimento Portland. Enquanto que a solução que banha o cimento Portland comum ou clínquer (sem adição de pozolana) apresenta-se supersaturada de Ca(OH)_2 , aquela onde se utilizou a pozolana, exibe, em decorrência da fixação da cal pela pozolana, uma concentração de Ca(OH)_2 inferior ao limite de saturação.

⁹ Relação entre a quantidade de cinza que reage com mesma massa de cal, em relação a sílica aerogel

Dessa forma, a concentração do hidróxido de cálcio, na fase aquosa, em contato com o cimento, pode servir como indicador da eficiência da pozolana.

Os resultados obtidos pelos autores, e os obtidos por MOHANTY (1974), estão representados na Figura 3.10.

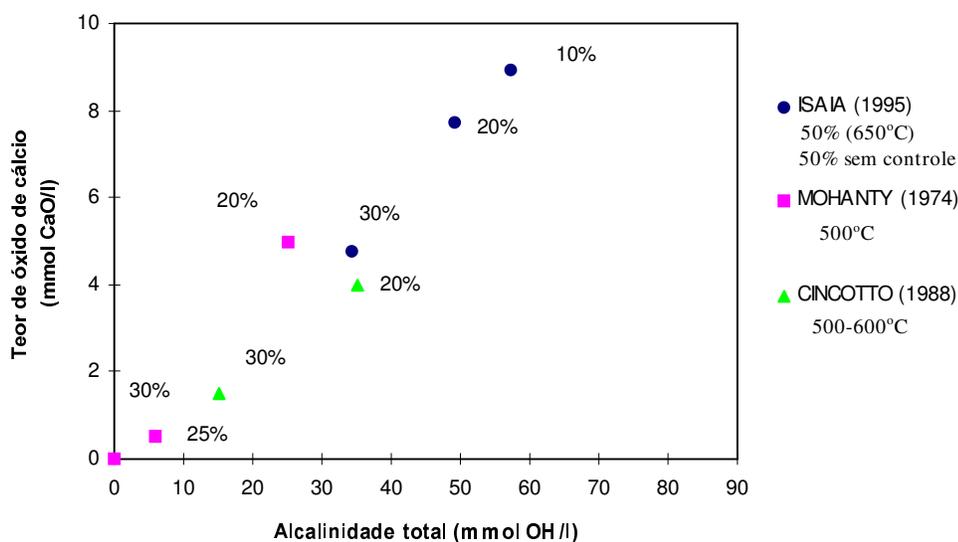


Figura 3.10 - Atividade pozolânica da cinza da casca de arroz com o cimento, resultados obtidos por MOHANTY (1974), CINCOTTO (1988) e ISAIA (1995).

Na Figura 3.10, nota-se a influência da temperatura de queima e da quantidade de CCA sobre a atividade pozolânica. Segundo a NBR 5753, o índice de atividade pozolânica é calculado através do inverso da distância que separa os pontos do gráfico com a origem das ordenadas. Quanto mais próximo da origem, maior a atividade pozolânica da mistura considerada, o que significa um maior consumo de hidróxido de cálcio e uma menor alcalinidade.

LUXAN (1989) propõe a determinação da atividade pozolânica através da variação da condutividade elétrica¹⁰ em uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Segundo o autor, a variação da condutividade elétrica indica a quantidade de CCA não cristalina presente na amostra, sendo que a atividade pozolânica aparece quando a condutividade elétrica excede a 4ms/cm.

¹⁰ Medida da variação da condutividade elétrica em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (200ml a 40°C) com a adição de 5 gramas da pozolana a ser avaliada. Este ensaio encontra-se detalhado em LUXAN (1989).

SUGITA et al. (1992), com base no método desenvolvido por LUXAN (1989), constataram também a influência da temperatura de queima na atividade pozolânica de amostras de CCA queimadas a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e tempos de retenção que variaram em 10, 40 e 80 minutos. As amostras obtidas por temperaturas abaixo de 600°C, por 80 minutos, apresentaram uma alta atividade pozolânica.

O efeito pozolânico está relacionado com a atividade pozolânica, ou seja, com a capacidade da pozolana reagir com a cal. Tanto o mecanismo desse processo como a forma da sua determinação não estão ainda bem definidos. A atividade pozolânica deve ser vista e avaliada em sentido mais amplo, levando-se em consideração as características químicas, morfológicas e físicas do material e a resistência mecânica dos produtos da reação da pozolana com a cal e/ou o cimento. No caso da CCA, parece que este efeito é influenciado não só pelas condições de formação da cinza (tempo e temperatura de queima) e pela quantidade de cinza e cal ou cimento, mas também pelas suas características físicas, em particular pela sua finura.

3.4.5 - A influência da Adição de Cinza da Casca de Arroz na Durabilidade do Concreto

Conforme já discutido no capítulo 2, as adições minerais têm influência benéfica sobre os aspectos relacionados com a durabilidade do concreto, principalmente com relação a porosidade e permeabilidade. Diversos autores (SANTAMARIA, 1983; MEHTA, 1983; BERKOVITCH, 1988; MALHOTRA, 1993; ISAIA, 1995; entre outros) têm relatado os benefícios que a utilização de adições minerais promovem na resistência mecânica e na durabilidade do concreto.

De acordo com MEHTA (1983), a adição de pozolanas influencia muitos aspectos do concreto. Alguns destes aspectos são favorecidos pelos efeitos físicos associados com o tamanho das partículas, geralmente mais finas que a do cimento Portland, e outros pelas reações pozolânicas e cimentíceas.

Segundo MEHTA (1994), do ponto de vista da impermeabilidade e durabilidade, os efeitos da reação pozolânica são, provavelmente, mais importantes em concreto do que na pasta endurecida de cimento, pois a permeabilidade do concreto é muito maior do que a da pasta de cimento devido às microfissuras da zona de transição.

ISAIA (1995) comenta que a ação química via reações pozolânicas reforça a ação física, segmentando em maior grau os poros e refinando, à medida que a idade aumenta, os grãos de hidróxido de cálcio.

No concreto, a zona de transição entre a pasta e o agregado tornou-se uma parte importante na determinação das propriedades mecânicas e na durabilidade. Em concretos de cimento Portland, a zona de transição é geralmente mais porosa do que a pasta e contém uma larga quantidade de cristais de hidróxido de cálcio com os eixos-c aproximadamente perpendiculares à superfície do agregado. Isto faz com que a zona de transição se torne uma zona frágil, e quando sujeita a tensões, facilmente ocorrerão microfissuras (MEHTA, 1994). A incorporação de adições minerais, portanto, assume um papel importante, uma vez que são capazes de alterar e melhorar as características da zona de transição.

As microfissuras na zona de transição, segundo MEHTA e MALHOTRA (1996), são parte importante na determinação não só da resistência mecânica, mas também na impermeabilidade e durabilidade do concreto exposto a condições ambientais severas. Isto porque a taxa de transporte de fluidos no concreto pode ser muito maior por percolação entre as microfissuras interconectadas do que por difusão ou sucção capilar. A heterogeneidade da microestrutura da pasta de cimento hidratada, especialmente a existência de poros largos e produtos cristalinos largos na zona de transição, pode ser reduzida pela introdução de partículas pozolânicas ou adições cimentíceas. Com o progresso das reações pozolânicas e cimentíceas, ocorre uma diminuição gradual do tamanho dos poros e produtos cristalinos de hidratação. Na zona de interface as condições para a formação das reações pozolânicas são mais favoráveis porque as partículas de cimento e de adições minerais tendem a se manter em pasta de alta relação água/cimento.

A permeabilidade da pasta de cimento endurecida influencia a durabilidade do concreto aos ataques químicos. Tanto a resistência como a impermeabilidade são inversamente proporcionais ao volume de poros largos (maiores que 100nm) na pasta de cimento hidratado. Em recente investigação MEHTA e MALHOTRA (1994) mostram que adições minerais tais como a cinza da casca de arroz, causam considerável refinamento de poros, isto é, transformam poros largos em menores, processo que promove um decréscimo substancial na permeabilidade, conforme ilustra a Figura 3.11.

O exato mecanismo pelo qual ocorre o refinamento dos poros não está claramente compreendido. Entretanto, MEHTA(1990) comenta que comparadas com a fase C-S-H das pastas de cimento Portland comum, as pastas de cimento pozolânico apresentam C-S-H menos compacto.

Com relação às pozolanas altamente reativas, como a cinza da casca de arroz, parece que, mesmo em baixas quantidades (ordem de 30%), estes materiais são capazes de consumir quase completamente o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento, sendo por isso excelentes não só por melhorar a resistência do concreto ao ataque ácido como também ao ataque por sulfatos (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

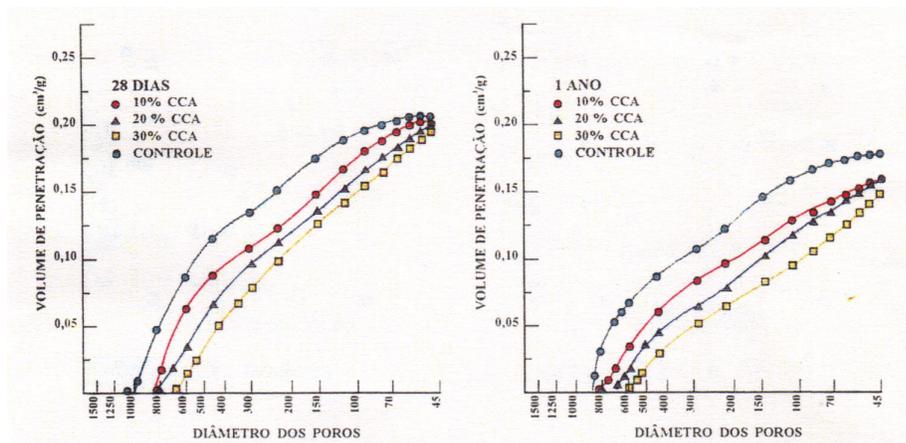


Figura 3.11 - Refinamento da pasta de cimento hidratado contendo CCA.
(MEHTA e MALHOTRA, 1994)

No caso da cinza da casca de arroz, o efeito químico está relacionado com o fato do material ser altamente pozolânico, combinando-se rapidamente com o hidróxido de cálcio e formando C-S-H secundário, o efeito físico está relacionado com o tamanho das partículas (menores que 45 µm em média), ocasionando um refinamento da estrutura dos poros, agindo como ponto de nucleação para os produtos de hidratação e restringindo o crescimento dos cristais gerados no processo de hidratação.

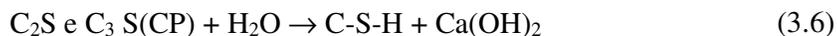
De acordo com JAMES e RAO (1986), os silicatos formados pela reação da CCA com o hidróxido de cálcio são do tipo C-S-H-I e C-S-H-II, componentes do cimento primariamente responsáveis pela resistência, e segundo COOK (1987), de baixa cristalinidade e relação C/S inferior a 1,3. A reação pode ser ilustrada como :



onde:



Como a resistência do cimento é atribuída ao componente C-S-H, a conversão de cal liberada em C-S-H, confere também ganho de resistência a mistura de cimento e CCA. A equação 3.2 pode explicar o processo de endurecimento que conduz tanto ao desenvolvimento da resistência quanto ao seu incremento (JAMES e RAO, 1986):



JAMES e RAO (1986) comentam que a formação de silicatos hidratados de cálcio pela reação da CCA com a cal e sua dependência na concentração de cal e propriedades físico-químicas da cinza não estão, ainda, muito claras.

Segundo GREENBERG, citado por URHAN (1987), diferentes estudos confirmam que a sílica, presente nos materiais pozolânicos, se dissolve por causa do alto pH da solução e reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar uma camada hidratada sobre a superfície da sílica.

A cinza da casca de arroz reage relativamente rápido, e segundo KHAN et al. (1985), cerca de 52% de sílica encontra-se consumida em 28 dias. A alta reatividade da CCA pode ser demonstrada através dos resultados obtidos por difração de raios-x e TGA¹¹, onde o conteúdo de hidróxido de cálcio nunca excedeu a 3%. Além disso, os autores constataram também, por difração de raios-x, que o produto resultante da reação entre a CCA e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é um C-S-H de baixa cristalinidade.

BOATENG e SKEETE (1990) colocam que, no caso da mistura da cinza de casca de arroz com o cimento Portland, a reação química envolve basicamente a sílica amorfa contida na CCA com a cal extra do cimento Portland a qual, em alguns casos, pode alcançar valores maiores que 60%.

MEHTA (1990) salienta que a taxa de reação da CCA com o hidróxido de cálcio é levemente mais rápida que a da sílica ativa, devido talvez, à alta área superficial que a CCA apresenta comparada com a densa textura superficial da sílica ativa, mas ambas são capazes de desenvolver elevadas resistências finais.

Segundo ISAIA (1995), a reatividade da cinza da casca de arroz é similar ou até superior à da sílica ativa. Isto deve-se ao fato de que a maioria das pozolanas é obtida por resfriamento rápido de gotas fundidas a elevadas temperaturas que conferem maior impermeabilidade à superfície dos grãos, necessitando um período de indução maior para que a sílica amorfa seja atacada pelos compostos alcalinos. No caso da cinza da casca de arroz,

¹¹Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)

por ser formada em baixas temperaturas (em alguns casos), a superfície é microporosa, não sendo necessário período de indução para que ocorram as reações superficiais para a formação de C-S-H e de sílica hidratada.

Assim como a sílica ativa, a cinza da casca de arroz também modifica a microestrutura da zona de transição com o agregado pela redução do teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinado com a sílica, formando C-S-H e resultando em interface mais uniforme e menos porosa. Estudos feitos por NIELSEN et al. (1993), em pastas de cimento com substituição de 20% de cinza da casca de arroz, mostraram uma diminuição da concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na zona de transição, conforme ilustra a Figura 3. 12. Os autores atribuem tal fato à rápida reação da sílica amorfa contida na cinza da casca de arroz com o hidróxido de cálcio, de maneira similar à sílica ativa.

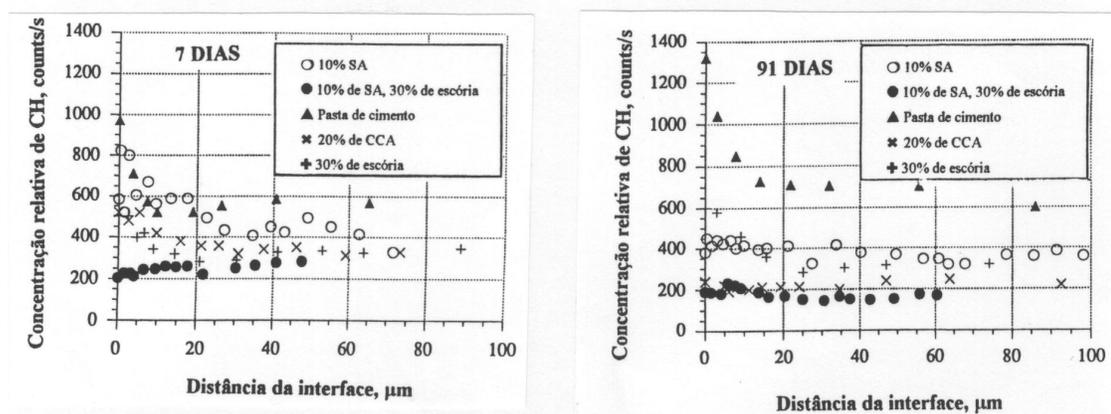


Figura 3.12. - Concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em pastas de cimento com diversas adições minerais (NIELSEN, et al. 1993).

KAYYALI (1989) salienta a importância da redução da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conseguida através da introdução de materiais pozolânicos, e que contribui para evitar os efeitos deletérios do ataque selenitoso, pois a transformação $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em gesso é minorada.

Ensaio de laboratório e de campo têm mostrado que a adição de minerais ativos ao cimento Portland melhoram a resistência a sulfatos (IRASSAR, 1990). Este ganho de durabilidade é atribuído aos seguintes fatores:

a) redução da permeabilidade da matriz, a qual é devida ao refinamento do tamanho dos poros produzido pela reação pozolânica, e uma conseqüente diminuição na razão da difusão dos íons agressivos.

b) remoção do hidróxido de cálcio formado durante a hidratação dos silicatos de cálcio

c) condições desfavoráveis para a formação de etringita

d) efeito de refinamento (presença física da adição) que estimula a hidratação do cimento

e) redução do C_3A (efeito de diluição) quando parte do teor de C_3A é substituído pela pozolana.

MEHTA (1977) comenta que uma importante característica das argamassas e concretos feitos com cimentos de cinza da casca de arroz é a sua superior durabilidade em ambientes ácidos. Isto deve-se ao fato de que as pastas com cimento Portland contêm cerca de 60% a 65% de CaO , e seus produtos de hidratação geram cerca de 25% de $Ca(OH)_2$, que é responsável pela baixa resistência dos concretos feitos com cimento Portland expostos a ambientes ácidos. Contrariamente, o cimento feito com CCA contém cerca de 20% a 40% de CaO e praticamente nenhum $Ca(OH)_2$ em seus produtos de hidratação.

Submetendo corpos-de-prova cilíndricos de concretos, com relação água/aglomerante de 0,4 e feitos com cimento de CCA (contendo 35% de CCA em peso), a um período de 1500 horas em solução de 5% de HCl e H_2SO_4 , o referido autor verificou significativas diferenças no comportamento dos concretos feitos com ambos materiais. Os corpos-de-prova com cimento Portland Tipo II¹² registraram 35% de perda de peso em solução de HCl e 27% em solução de H_2SO_4 , enquanto que os corpos-de-prova feitos com cimento de CCA apresentaram 8% de perda de peso em solução de HCl e 13% em solução de H_2SO_4 .

SUGITA et al. (1992) constataram uma perda menor de peso em argamassas com 15% de CCA (400°C) em comparação às argamassas de controle, quando submetidas a imersão por 28 dias em solução de 25% de HCl .

ANDRADE et al. (1993) realizaram ensaios de reatividade potencial pelo método acelerado da NBR 12651 (1992), de maneira a verificar a atuação de uma cinza de casca de arroz (82% de SiO_2) sobre a expansão álcali-agregado. Os teores de cinza analisados foram de 20% e 30% em reposição ao cimento de alto-forno com 35% de escória e 0,34% de equivalente alcalino, combinado com o quartzito. A incorporação de 30% de CCA, minimizou de maneira significativa a expansão média, conforme indica a Figura 3.12.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), a literatura publicada contém evidências suficientes de que, em geral, a incorporação de aditivos minerais ao concreto melhora a resistência do material a águas ácidas, sulfatadas e de mar.

¹² Cimento com moderada resistência a sulfatos, equivalente no Brasil ao CP I RS.

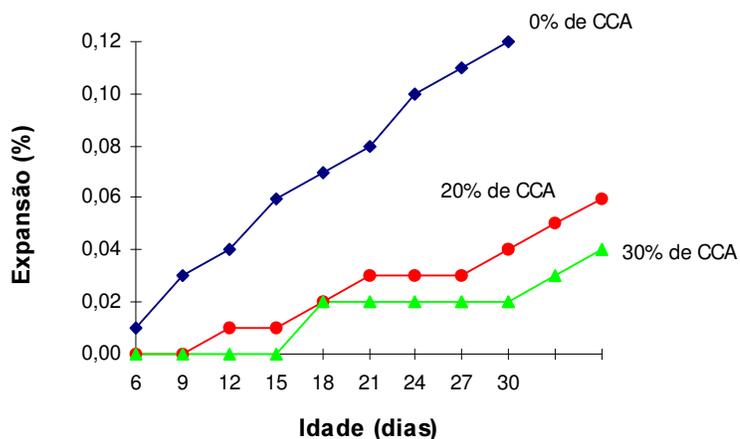


Figura 3.13 - Expansão média em função do tempo e da porcentagem de substituição de CCA. (ANDRADE et al., 1993)

SILVA FILHO (1994) comenta que diversos mecanismos de degradação estão associados a alterações químicas do concreto ou da armadura, sendo que a cinética desses processos é governada diretamente pela possibilidade de acesso e movimentação de água carreando agentes agressivos ao interior do material.

Admitindo-se a premissa de que a facilidade de ingresso e movimentação da água é o principal parâmetro a considerar na determinação da intensidade dos processos de degradação química do concreto, a incorporação de materiais cimentícios e/ou pozolânicos que causem refinamento dos poros reduzindo a permeabilidade, mostra-se positiva no sentido de incrementar a durabilidade de concretos. Prova disto são os resultados obtidos por MEHTA e MALHOTRA (1994) na determinação da permeabilidade de pastas de cimento contendo 10% a 30% de cinza de casca de arroz onde, segundo os autores, as pastas mostraram-se quase que impermeáveis.

Segundo CALLEJA (1989), as matrizes de concreto originadas pela incorporação de sílica ativa ou cinza da casca de arroz, apresentam uma estrutura menos porosa e, portanto, menos permeável, o que diminui a chance do ataque por sulfatos.

Como uma pozolana altamente reativa, conforme já discutido no item 3.4.3, o efeito da incorporação de CCA está relacionado não só com o tamanho das partículas, que promovem o refinamento dos poros, mas também com a atividade pozolânica do material, ou seja, com consumo quase que completo do hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento.

Conforme já discutido no capítulo 2, o hidróxido de cálcio é um elemento extremamente vulnerável ao ataque por sulfatos, e a sua reação com o íon sulfato é que promove a expansão e deterioração da pasta seguido por um processo de perda de rigidez e resistência do material.

Além de consumir o hidróxido de cálcio, a incorporação de CCA, assim como a sílica ativa produz o refinamento dos poros, reduzindo a porosidade e conseqüentemente a permeabilidade. Se a permeabilidade é um fator que afeta diretamente a durabilidade, a baixa permeabilidade, concede automaticamente resistência ao ataque de agentes agressivos como sulfatos, cloretos e ácidos.

Sendo assim, a cinza da casca de arroz utilizada como adição mineral ou em conjugação com cimentos especiais, visando a confecção de um concreto resistente à ação de agentes deletérios, assume um papel importante na busca da na produção de concretos mais duráveis.

CAPÍTULO 4

PROGRAMA EXPERIMENTAL

4.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Conforme discutido no capítulo 2, os ensaios existentes que avaliam o ataque de sulfatos possuem muitas fontes de variabilidade, tais como: geometria e tamanho dos corpos-de-prova, forma de ataque (imersão ou incorporação), forma de medir a resistência do material, tipo e concentração da solução de sulfato utilizada, relação entre volume ou superfície do corpo-de-prova e quantidade de solução. Além de todas essas variações, existe ainda a possibilidade dos ensaios serem feitos em concreto, argamassa ou pasta, o que modifica a forma e a intensidade de agressão.

A diversidade das condições dos ensaios existentes, juntamente com a complexidade do fenômeno envolvido, dificultam a análise comparativa dos resultados obtidos nos testes. Por este motivo existem autores (PRUDÊNCIO, 1993; SILVA FILHO, 1994; ISAIÁ, 1995) que questionam a confiabilidade destes testes, principalmente quando se deseja correlacioná-los com o que ocorre em estruturas reais.

PRUDÊNCIO (1993) salienta que a tendência é a implantação de uma nova filosofia de avaliação da durabilidade do concreto onde deve-se pressupor o desenvolvimento de metodologias específicas para a modelagem dos meios agressivos, e de ensaios que melhor representem o desempenho do material, além de modelos matemáticos de previsão da vida útil.

No intuito de orientar essas divergências a ASTM C1012 (1989) apresenta uma revisão de alguns métodos, entre eles o Mehta Test (MEHTA e GJØRV, 1975) e o Koch-Steinegger Test (KOCH e STEINEGGER, 1960), que são utilizados na avaliação da resistência a sulfatos de aglomerantes com e sem adições. E sugere a utilização de uma solução agressiva obtida pela diluição de 5% de sulfato de sódio, correspondente a um teor de SO_3 de 2,8% e o controle do pH da solução agressiva.

COLLEPARDI (1996)¹ coloca que não deve existir uma preocupação quanto ao tipo de ensaio empregado, mas sim em seguir algumas recomendações quando se pretende medir o ataque de sulfatos, tais como:

- o ataque de SO_4 em Laboratório é bem mais lento do que na realidade,
- deve existir um controle do pH da solução, pois o mesmo aumenta com a liberação de cal,
- não esquecer que a velocidade de agressão é lenta

Apesar de não existir um consenso no meio técnico quanto ao tipo e forma de se avaliar a agressão por sulfatos, deve-se levar em conta que o fenômeno é complexo e não existem ensaios que forneçam respostas rápidas. Logo, parece que os resultados obtidos na avaliação do ataque por sulfatos servem como parâmetros para o entendimento do funcionamento do material que está sendo avaliado, sob o enfoque da ciência dos materiais, e não visando o comportamento do mesmo em condições reais de agressão.

Sob este ponto de vista foi definido o programa experimental, de forma a cumprir com os seguintes objetivos propostos:

a) Avaliar a influência da adição de cinza de casca de arroz, em corpos-de-prova de concreto e argamassa, na evolução da resistência à compressão e à flexão frente ao ataque de sulfatos;

b) Comparar o desempenho de corpos-de-prova de argamassa moldados com cinza de casca de arroz e corpos-de-prova com sílica ativa, frente ao ataque de sulfatos;

c) Avaliar a utilização de métodos baseados na evolução de mudanças na resistência, para testar a resistência potencial a sulfatos de concretos e argamassas;

d) Analisar, através do estudo da microestrutura, a influência da incorporação de cinza de casca de arroz sobre algumas propriedades dos concretos e argamassas.

¹ Palestra proferida no International Congress on High-Performance Concrete, and Performance and Quality of Concrete Structures, realizado nos dias 5 a 7 de junho de 1996, Florianópolis, S.C.

4.2 - PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado de acordo com a metodologia de projeto de experimentos (MONTGOMERY, 1976; NANNI e RIBEIRO, 1992). O projeto foi definido como um projeto fatorial cruzado, com fatores a níveis fixos.

4.2.1 - Variáveis Estudadas

a) Variáveis de resposta

A avaliação do comportamento do material estudado frente ao ataque de sulfatos foi feita, basicamente, a partir da medição das seguintes variáveis de resposta:

- Resistência à Compressão Simples, **(fc)**
- Resistência à Tração na Flexão, **(ft)**
- Resistência à Flexão, **(f)**

Posteriormente, com base nestas medições, outros parâmetros da ação dos sulfatos, como por exemplo o coeficiente de corrosão **(R)**, foram determinados.

b) Fatores Investigados

Conforme visto no capítulo 2 e já descrito em diversos trabalhos, como o realizado por SILVA FILHO (1994), vários são os fatores influentes no desenvolvimento e evolução do ataque por sulfatos, entre os quais: (1) fatores ligados à produção como tipo de cimento, tipo de agregado, relação água/cimento, tempo e forma de cura e (2) fatores ambientais como concentração da solução agressiva, temperatura da solução, constância e fluxo de solução.

Embora todos os fatores citados sejam muito importantes, o presente trabalho restringiu-se ao estudo da influência da relação água/aglomerante, porcentagem e tipo de adição, e tempo de imersão em solução agressiva, conforme ilustram as Tabelas 4.1 e 4.2.

A escolha destas variáveis, bem como dos seus níveis de variação, decorreu, além da necessidade de delimitação do trabalho, do estudo realizado por SILVA FILHO (1994), o qual originou este trabalho.

Tabela 4.1 - Fatores investigados nos corpos-de-prova de concreto

Fatores Investigados	Níveis
Relação água/aglomerante	0,42; 0,51 0,60
% de adição	0, 5 e 10%
Tipo de adição	Cinza de casca de arroz
Idade	28 e 148 dias
Cura	água e sulfato

Tabela 4.2 - Fatores investigados nos corpos-de-prova de argamassa

Fatores Investigados	Níveis
Relação água/aglomerante	0,41; 0,50; 0,59
% de adição	0, 5 e 10%
Tipo de adição	Cinza de casca de arroz Sílica Ativa
Idade	21, 35, 77 e 141 dias
Cura	água e sulfato

A moldagem dos corpos-de-prova foi planejada de acordo com algumas limitações impostas pela própria execução, como capacidade da betoneira, quantidade de formas disponíveis, capacidade dos tanques de imersão e quantidade de cinza de casca de arroz coletada.

Para cada combinação de variáveis foram moldados três corpos-de-prova de concreto e quatro corpos-de-prova de argamassa, totalizando respectivamente 123 e 252 corpos-de-prova.

Foi estabelecida uma aleatorização da moldagem dos corpos-de-prova com o objetivo de eliminar o efeito de fatores que não se consegue controlar e que podem interferir nos resultados. Assim a moldagem, tanto dos corpos-de-prova de argamassa quanto dos corpos-de-prova de concreto, obedeceu a ordem ilustrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Ordem de moldagem dos corpos-de-prova.

Relação água/aglomerante	Teor de adição		
	0%	5%	10%
0,42 / 0,41	1	8	6
0,51 / 0,50	4	2	9
0,60 / 0,59	7	5	3

4.2.2 - Programa de Ensaios

Inicialmente foram realizados ensaios de caracterização física e química dos materiais utilizados, apresentados no item 4.4.

O experimento principal consistiu na realização de ensaios de resistência à compressão e à flexão, em diferentes idades, em corpos-de-prova de concreto e argamassa submetidos à imersão em solução de sulfato de sódio, cujos resultados estão apresentados no capítulo 5.

Realizou-se também ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários para avaliar o efeito da incorporação das adições na microestrutura dos concretos e argamassas estudados, frente ao ataque de sulfatos. Ressalta-se que este método proporciona apenas uma avaliação qualitativa, conforme discutido no capítulo 5.

Todas as atividades, com exceção daquelas especificadas no decorrer do texto, foram desenvolvidas no Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CPGEC/UFRGS), no período de agosto de 1994 a abril de 1995.

4.3 - ENSAIOS REALIZADOS

4.3.1 - Ensaios Realizados na Avaliação do Ataque por Sulfatos

Os métodos utilizados para testar a resistência potencial a sulfatos de concretos e argamassas são baseados na evolução de mudanças na resistência mecânica, nas dimensões e na massa dos corpos-de-prova. No presente trabalho, a avaliação da agressão por sulfatos foi monitorada através de ensaios de resistência à compressão, à tração na flexão e à flexão, em concretos e argamassas de mesmo traço.

A maioria dos testes de resistência à sulfatos, de aglomerantes, com e sem adições, são realizados em corpos-de-prova de argamassa ou pasta. Neste trabalho foram realizados ensaios em concretos e argamassas de mesmo traço, com o objetivo de identificar, não só, as diferenças existentes no efeito das adições frente ao ataque por sulfatos, mas também, as diferenças no comportamento de ambos os materiais frente à agressão.

Os ensaios de resistência mecânica tiveram embasamento na metodologia empregada por SILVA FILHO (1994), em recente trabalho de mestrado, e nas metodologias propostas por KOCH e STEINEGGER (1960) e IRASSAR (1990). O tempo de exposição em solução agressiva obedeceu as recomendações de SILVA FILHO (1994) e IRASSAR (1990). Assim, tanto os corpos-de-prova de argamassa, quanto os de concreto sofreram, após a moldagem, uma cura em câmara úmida até respectivamente, 21 e 28 dias. Depois disso foram divididos em dois grupos, onde um permaneceu imerso em água (testemunhos) e outro imerso em solução de sulfato de sódio (agredidos), até as datas de ruptura, estabelecidas pelos métodos adotados, de 148 dias para os corpos-de-prova de concreto e 35, 77 e 141 dias para os corpos-de-prova de argamassa.

Nos itens subseqüentes são descritos os métodos de ensaio utilizados no programa experimental:

a) Resistência à Compressão Simples

Foram medidas as resistências à compressão simples, de acordo com as prescrições da NBR 5739 (ABNT 1980), em corpos-de-prova cilíndricos, de concreto, de dimensões 10x20cm. A ruptura foi realizada numa prensa hidráulica WPM, com controle manual.

As medições ocorreram aos 28 dias e após 120 dias de imersão em solução agressiva. Nas duas situações de cura os corpos-de-prova eram retirados com quatro horas de antecedência da câmara úmida e capeados conforme as recomendações da NBR 5738 (ABNT 1984).

b) Resistência à Tração na Flexão

Foram medidas as resistências à tração na flexão de corpos-de-prova prismáticos de concreto, de dimensões 4x4x16 cm, de acordo com as recomendações da NBR 12142 (ABNT 1994).

c) Resistência à Flexão

A resistência à flexão dos corpos-de-prova de argamassa, de dimensões 1x1x6 cm, foi obtida com base nas recomendações de IRASSAR (1990), em equipamento desenvolvido e utilizado por SILVA FILHO (1994).

As medições nos corpos-de-prova de concreto foram realizadas aos 28 dias e após 120 dias de imersão em solução. A resistência à flexão dos corpos-de-prova de argamassa foi medida com base no trabalho de IRASSAR (1990) aos 21 dias e após 14, 56 e 99 dias de imersão em solução.

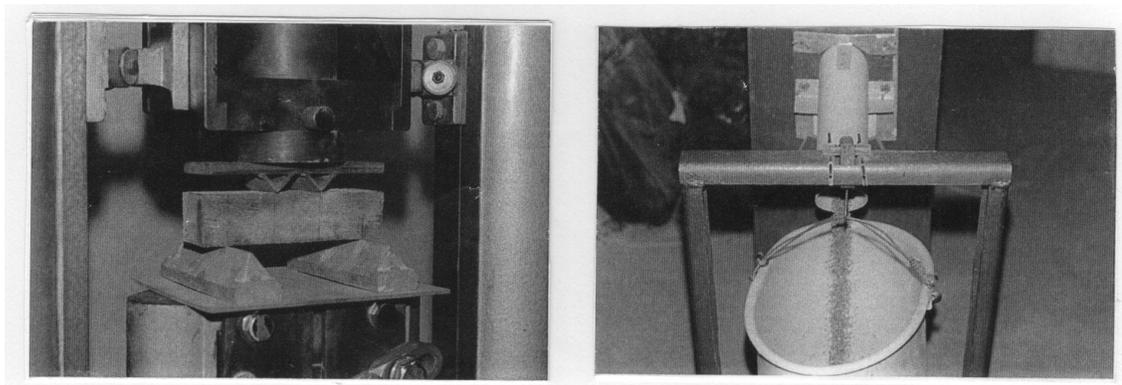


Figura 4.1 - Equipamentos utilizados nos ensaios de tração na flexão e flexão, à esquerda em corpos-de-prova de concreto e à direita em corpos-de-prova de argamassa.

4.3.2 - Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura

Das diversas técnicas de investigação microestrutural, optou-se pela utilização da técnica de observação direta por microscópio eletrônico de varredura (MEV), por elétrons secundários (*secondary electron mode*).

A análise, propriamente dita, foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Estado do Rio Grande do Sul (MCN/FZB), a partir da obtenção de imagens primárias em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL JSM-5200.

A análise da microestrutura foi realizada em amostras selecionadas, de forma que caracterizassem tanto o efeito da incorporação de adições, como a influência da relação água/aglomerante na resistência a sulfatos. Desta forma optou-se pelas variáveis apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Relação das variáveis analisadas no MEV

Relação água/aglomerante	Teor de adição (%)	Tipo de Adição	Idade (dias)	Tipo de Cura	Tipo de Corpo-de-prova
0,41	0 e 10	CCA e SA	141	Água e Sulfato	Argamassa
0,59	0 e 10	CCA e SA	141	Água e Sulfato	Argamassa
0,42	0 e 10	CCA	148	Água e Sulfato	Concreto
0,60	0 e 10	CCA	148	Água e Sulfato	Concreto

As amostras foram extraídas de corpos-de-prova rompidos em ensaios de flexão e preparadas de acordo com os procedimentos gerais descritos por REIMSCHUESSEL (1988).

Segundo REIMSCHUESSEL (1988), o MEV por elétrons secundários tem sido utilizado no estudo de materiais fibrosos, cerâmicos, compostos, metais, polímeros e biológicos. Informações podem ser obtidas, de qualquer fratura ou seção do material, tais como: características da topografia, conteúdo de vazios, aglomerações de partículas e diferentes fases da composição do material.

Apesar do modo de operação utilizado não possibilitar uma análise quantitativa e detalhada das amostras ensaiadas, as micrografias obtidas permitem que algumas observações, de caráter qualitativo, sejam feitas. Os resultados obtidos no exame da microestrutura estão apresentados no capítulo 5.

4.4 - MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados na confecção dos corpos-de-prova são descritos a seguir.

4.4.1 - Agregados

a) Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado é de origem quartzosa disponível comercialmente. As características físicas e a distribuição granulométrica da areia, estão relacionadas na Tabela 4.5. Não se constatou a presença de impurezas orgânicas, determinadas de acordo com a NBR 7220 (ABNT 1987).

Tabela 4.5 - Distribuição granulométrica da areia, determinada de acordo com a NBR 7217 (ABNT 1987) e massa específica aparente.

Peneira (ABNT) abertura(mm)	% Média Retida	% Média Acumulada
4,8	0,01	0,01
2,4	0,64	4,65
1,2	7,38	12,03
0,6	12,47	24,50
0,3	52,35	76,85
0,15	21,72	98,57
< 0,15	1,43	100,00
Dimensão Máxima Característica		4,8 mm
Módulo de Finura		2,17
Graduação (zona)		2 (fina)
Massa Específica Aparente NBR 9776		2,61 g/cm ³

b) Agregado Graúdo

Utilizou-se, para a confecção dos corpos-de-prova de concreto, agregado graúdo de origem basáltica, classificado segundo a NBR 7211 (ABNT 1982) como brita 1 e com dimensão máxima característica de 19 mm. As características físicas do agregado graúdo, bem como a sua distribuição granulométrica, estão relacionadas nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo, determinada de acordo com a NBR 7217 (ABNT 1987).

Peneira (ABNT) abertura(mm)	% Média Retida	% Média Acumulada
19,0	0,17	0,17
12,5	36,00	36,17
9,5	41,56	77,73
6,3	19,32	97,05
4,8	1,89	98,94
<4,8	1,06	100,00
Dimensão Máxima Característica (mm)		19
Módulo de Finura		6,77

Tabela 4.7 - Características físicas do agregado graúdo

Índice de Forma NBR 7809	3,02
Massa Específica Seca NBR 9937	2,77 g/cm ³
Massa Específica Saturada NBR 9937	2,83 g/cm ³
Massa Unitária NBR 7810	1,53 g/cm ³
Absorção NBR 9937	2 %

4.4.2 - Água

Para a moldagem dos corpos-de-prova utilizou-se água proveniente da rede de abastecimento local. Para a cura em água e preparação da solução de sulfato de sódio utilizou-se água deionizada.

4.4.3 - Cimento

O cimento utilizado foi o Portland de alta resistência inicial CPV-ARI, pois não apresenta adições minerais em sua fabricação.

As análises do cimento foram realizadas pela *Fundação de Ciência e Tecnologia, CIENTEC*. Os principais testes e ensaios com o cimento apresentaram os seguintes resultados, que constam na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Características químicas do cimento.

Componentes	(%)
Perda ao fogo - NBR 5743	2,46
Dióxido de silício total - NBR 9203	19,67
Óxido de alumínio - NBR 9203	5,01
Óxido de ferro - NBR 9203	2,62
Óxido de cálcio - NBR 9203	64,02
Óxido de magnésio - NBR 9203	1,38
Anidro sulfúrico - NBR 5745	3,11
Óxido de sódio - NBR 5747	0,03
Óxido de potássio - NBR 5747	0,84
Enxofre - NBR 5746	-
Resíduo insolúvel - NBR 5744	0,56
Óxido de cálcio livre - NBR 7227	1,48
Equivalente alcalino em Na ₂ O	0,58

Tabela 4.9 - Características físicas e propriedades mecânicas do cimento.

Índice de Finura - NBR 11579	0,3%
Área Específica - NBR 7224	441m ² /kg
Massa Específica - NBR 6474	3110 kg/m ³
Água de pasta/consist. normal	28,5%
Tempos de pega - NBR 11581	
Início	2,75 h
Fim	-
Expansibilidade - NBR 11581	
A frio	0 cm
A quente	0 cm
Resistência à Compressão (MPa)	
NBR NBR 7215	
1 dia	23,3
3 dias	38,6
7 dias	44,0

4.4.4 - Aditivo Superplastificante

A escolha do aditivo teve como base os resultados obtidos em ensaios prévios de compatibilidade de diversos aditivos com o cimento CPV-ARI e adições (cinza de casca de arroz e sílica ativa) utilizados.

Foram analisados oito tipos de aditivos encontrados no mercado, sendo quatro a base de naftaleno sulfonado (**N**), três a base de melamina (**M**) e um a base de lignosulfonado (**L**).

A pré-qualificação dos aditivos foi feita através do ensaio de mini-abatimento, desenvolvido por KANTRO (1980). RAABE (1991) aponta este ensaio como efetivo na identificação do produto de maior ação fluidificante. Os resultados obtidos, para o aditivo selecionado, estão apresentados na Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

Com base no ensaio, escolheu-se o aditivo à base de naftaleno sulfonado pois o mesmo apresentou o melhor desempenho quanto ao poder fluidificante e alterações da fluidez com o tempo nas pastas ensaiadas.

A quantidade de aditivo superplastificante utilizada (em relação a massa de cimento) para cada traço variou de 0,44 a 2%. Utilizou-se aditivo nos corpos-de-prova de prova de argamassa afim de manter a mesma matriz, com o intuito de comparar posteriormente os resultados entre concretos e argamassas, com relação a resistência a sulfatos.

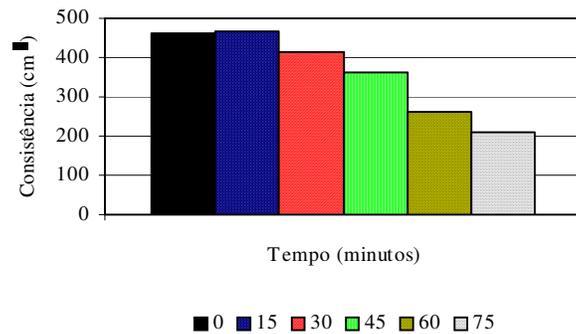


Figura 4.2 - Medida da Consistência (cm²) para o cimento ARI

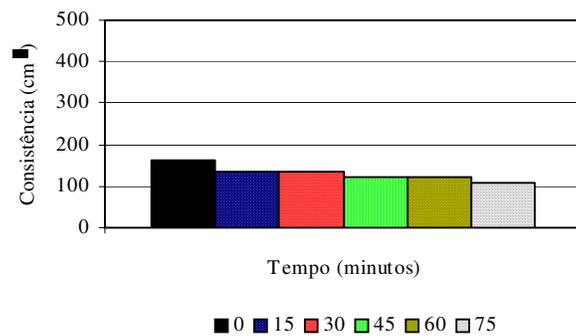


Figura 4.3 - Medida da Consistência (cm²) para o cimento ARI com adição de SA

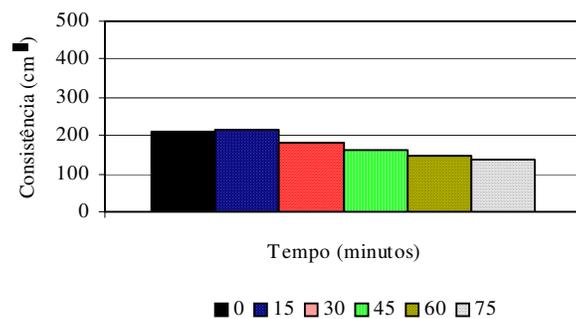


Figura 4.4 - Medida de Consistência (cm²) para o cimento ARI com adição de CCA

4.4.5 - Sulfato de Sódio

Para a preparação da solução agressiva utilizou-se sulfato de sódio anidro em teor de 5% de concentração em relação ao volume de solução. As características do sulfato, fornecidas pelo fabricante, estão relacionadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Características químicas do sulfato de sódio

Dosagem	mín.	99%
pH (5% a 25°C)	5,2	9,2
Perda na Ignição	máx.	0,5%
Insolúveis	máx.	0,01%
Cálcio, Magnésio e R ₂ O ₃	máx.	0,02%
Cloreto (Cl)	máx.	0,001%
Ferro (Fe)	máx.	0,001%
Arsênio (As)	máx.	0,0001%
Metais Pesados (como Pb)	máx.	0,0005%
Compostos Nitrogenados (N)	máx.	0,0005%

4.4.6 - Sílica Ativa

Foi empregada sílica ativa nacional, proveniente de uma fábrica de silício metálico, localizada em Tucuruí (PA).

As características físicas e químicas do material, obtidas em análises realizadas pela *Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC*, estão descritas nas Tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4.11 - Características físicas da sílica ativa

Umidade	0,80 %
Peso específico	2,20 g/cm ³
Superfície específica	16,20 m ² /g
Tamanho médio das partículas	0,16 µm

Tabela 4.12 - Características químicas da sílica ativa.

Características Óxido	Químicas Teor(%)
SiO ₂	95,00
Fe ₂ O ₃	0,040
CaO	0,170
Al ₂ O ₃	0,060
TiO ₂	0,011
MgO	0,412
Na ₂ O	0,511
K ₂ O	0,488

A Figura 4.5 ilustra a curva granulométrica do material, obtida através de um ensaio de composição granulométrica feito em um analisador de tamanho de partículas (a laser) marca Malvern Instruments (modelo 3601), realizado no *Laboratório de Tecnologia Mineral - UFRGS*.

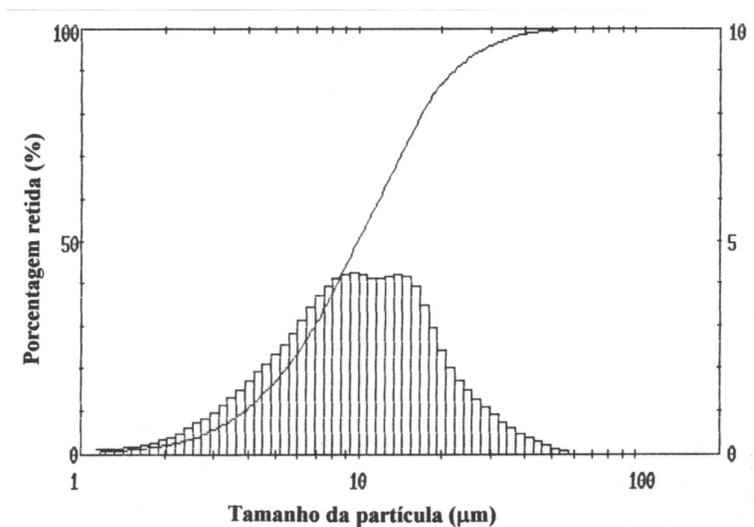


Figura 4.5 - Curva Granulométrica da sílica ativa.

4.4.7 - Cinza da Casca de Arroz

Vários são os fatores que influenciam a atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz. A temperatura de queima, no entanto, de acordo com diversos autores (MEHTA e PITT, 1976; DASS, 1983; AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984) é o principal fator na formação de uma cinza essencialmente amorfa.

Diante disso, a escolha entre as amostras coletadas foi feita através dos resultados obtidos nos ensaios de difração de raios-x. As amostras de cinza de casca de arroz (CCA), oriundas de três indústrias beneficiadoras de arroz de Pelotas/R.S., foram resultantes de processos e temperaturas de combustão distintos. A cinza CCA1 foi obtida através da queima da casca em uma “grelha” sem controle de temperatura, a CCA2 é resultante da queima da casca em uma caldeira com temperatura de 800°C, e a CCA3 foi obtida em um forno do tipo leito fluidizado com temperatura controlada de 560°C.

A fim de se verificar se as cinzas apresentavam formas amorfas ou cristalinas, procedeu-se a uma análise morfológica através de um ensaio de difração de raios-x, realizado pelos técnicos do *Laboratório de Difração de Raios-X*, do curso de Geociências - *UFRGS*, obtendo-se os resultados apresentados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8.

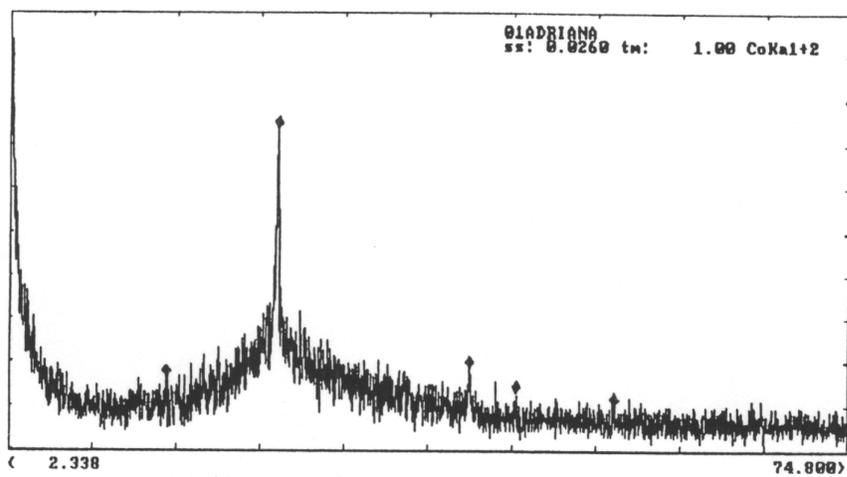


Figura 4.6 - Difratoograma de raios-x da CCA1.

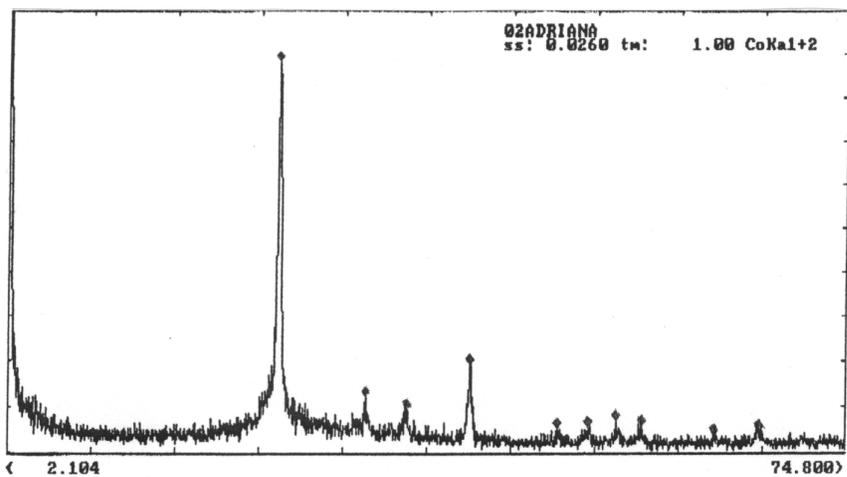


Figura 4.7 - Difratoograma de raios-x da CCA2.

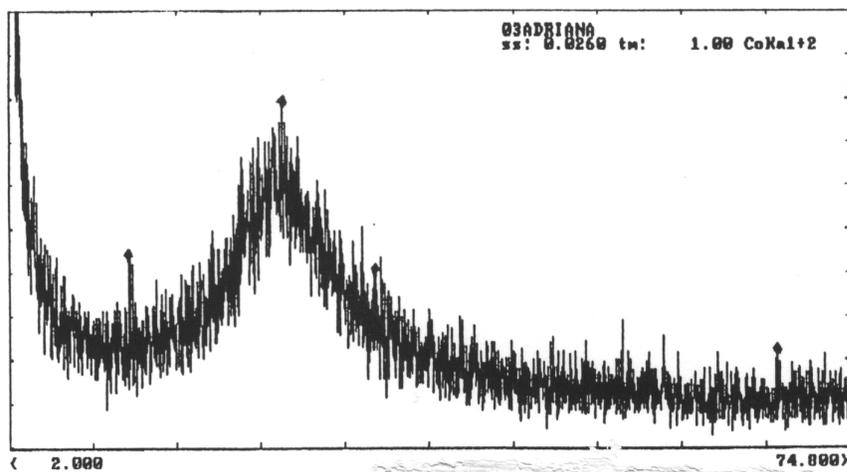


Figura 4.8 - Difratoograma de raios-x da CCA3.

A escala horizontal (ângulo de difração) fornece o espaçamento do arranjo cristalino, e a escala vertical (altura do pico) fornece a intensidade do raio. A intensidade de picos característicos de cada mineral é proporcional a sua quantidade.

Verifica-se nos difratogramas das Figuras 4.6 e 4.7 a presença de sílica em forma cristalina, representadas por ápices em torno de $25^{\circ}(2\theta)$. O material cristalino foi identificado basicamente como cristobalita e tridimita.

Na Figura 4.8 observa-se menor quantidade de material cristalino e uma apresentação de halos de amorfização, o que caracteriza o amorfismo do material.

A constatação de picos nos difratogramas de raios-x, que indicam a formação de sílica em forma cristalina, está de acordo com os estudos de COOK(1986) e AL-KHALAF e YOUSIFT, (1984) que evidenciam a influência da temperatura ou do processo de queima na obtenção de uma cinza com sílica mais ou menos amorfa.

FARIAS (1990), caracterizando cinzas de casca de arroz oriundas de regiões de maior produtividade do estado do Rio Grande do Sul, constatou que o mesmo material, apresentado na Figura 4.8, foi o que apresentou melhores características morfológicas, adequando-se às exigências do seu trabalho.

Com base nos resultados dos difratogramas, optou-se em trabalhar com a cinza de casca de arroz (CCA3) proveniente do forno de leito fluidizado. Segundo MEHTA² (1993), quando o difratograma do material analisado apresenta picos cristalinos, não se aconselha o seu uso, pois o mesmo provavelmente terá sua reatividade pozolânica diminuída.

As amostras de cinza, previamente quarteadas e embaladas, sofreram um processo de moagem. Diversos autores (AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984; COOK, 1986; GUEDERT, 1990) estudaram a influência do tempo de moagem na superfície específica das partículas de cinza. Segundo FARIAS (1990), com 30 minutos de moagem em moinho de anéis, consegue-se uma superfície específica de $19,75 \text{ m}^2/\text{g}$. ISAIA (1993), trabalhando com uma mistura de 50% de cinza resultante de queima em laboratório e 50% em forno de olaria, obteve uma superfície específica de $14,32 \text{ m}^2/\text{g}$ em 1 hora de moagem em moinho de bolas. AL-KHALAF e YOUSIFT, (1984), testando a reatividade pozolânica de diversas cinzas, obtiveram uma superfície específica de $11,50 \text{ m}^2/\text{g}$ com 1 hora e 30 minutos de moagem em um moinho Los

² Informação obtida durante o Seminário de Qualidade e Durabilidade das estruturas de Concreto, realizado nos dias 9 de dezembro de 1993, UFRGS/Porto Alegre/RS.

Angeles. Segundo o referido autor, a atividade pozolânica mínima, requerida pela ASTM C 618 (1991), é conseguida quando se obtém uma superfície específica em torno deste valor.

No presente trabalho, com o intuito de atender as exigências da NBR 12653 (ABNT, 1992), fixou-se o tempo de moagem em 1 hora e 30 minutos, que resultou em uma superfície específica (por adsorção de nitrogênio) de $18 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para o processo de moagem utilizou-se um moinho giratório de esferas. A moagem foi executada a seco, em um moinho de porcelana de diâmetro igual a 20 cm, como ilustra a Figura 4.9, carregado com 5kg de esferas de alumina e numa velocidade de 44 rpm. A quantidade de esferas foi determinada segundo as recomendações de MORI (1995) a fim de se obter a ocupação de 35% do volume do moinho pelas mesmas o que proporciona uma maior eficiência de moagem.

A velocidade adotada foi em função do tamanho do moinho, da potência do motor, e do meio de moagem considerado para que se desenvolvesse a máxima ação de moagem com o mínimo desgaste das esferas e do revestimento.

Comparado ao moinho de disco o processo de moagem utilizando o moinho giratório de esferas de alumina, largamente utilizado na Indústria Cerâmica, proporciona a moagem de cerca de 1 kg de material por vez (para o tamanho utilizado), e as esferas de alumina, além de sofrerem um menor desgaste, não contaminam o material.

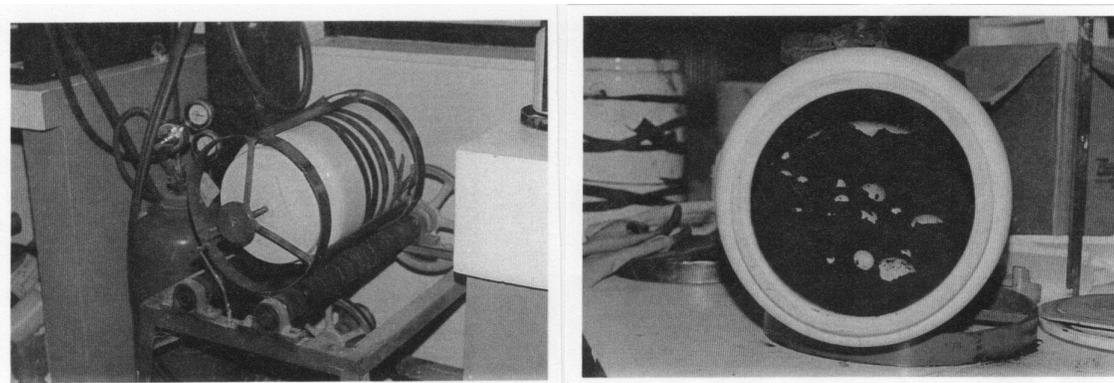


Figura 4.9 - Moinho giratório de porcelana carregado com esferas de alumina, utilizado na moagem da cinza da casca de arroz. À direita vista frontal, e à esquerda vista lateral durante a execução da moagem.

Os ensaios realizados, a fim de caracterizar o material, foram os seguintes:

- Finura # 0,044 mm - de acordo com a NBR 9202 (ABNT 1985), realizado no *CIENTEC*,
- Granulometria - analisador de tamanho de partículas (a laser), realizado no *LTM*³ /*UFRGS*,
- Atividade Pozolânica com o cimento - de acordo com a NBR 5752 (ABNT 1992), realizado no *CIENTEC*,
- Massa Específica - de acordo com a NBR 6474 (ABNT 1984), realizado no *CIENTEC*,
- Superfície Específica - por adsorção de nitrogênio, realizado no *LACER*⁴ /*UFRGS*
- Análise Química - por fluorescência de raios-x, realizado no Laboratório do curso de Geociências/*UFRGS*
- Teor de carbono - Termobalança, realizado no *LASID*⁵ /*UFRGS*.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14. A Figura 4.10 ilustra a distribuição das partículas de CCA3.

Tabela 4.13 - Características físicas da cinza

Resíduo # 0,044 mm	41,13%
Superfície específica	18 m ² /g
Massa específica	2,0 g/cm ³
Teor de carbono	12 %
Diâmetro Médio	31,25 µm
Atividade Pozolânica com o cimento**	66%

(**) % da resistência à compressão relativa ao cimento de referência aos 28 dias à 38 ± 2 °C

³ *LTM* - Laboratório de Tecnologia Mineral - UFRGS

⁴ *LACER* - Laboratório de Cerâmica - UFRGS

⁵ *LASID* - Laboratório de Siderurgia - UFRGS

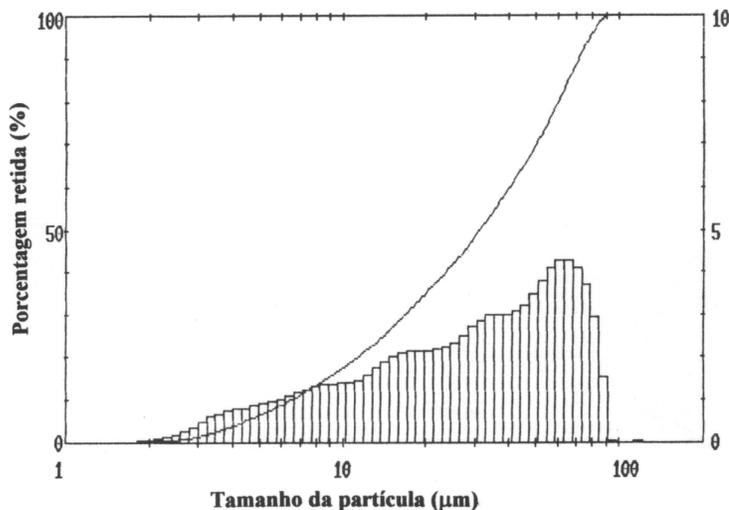


Figura 4.10- Curva Granulométrica da CCA3

Através do índice de atividade pozolânica, verifica-se que a argamassa com cinza apresentou 66% da resistência atingida com a argamassa padrão. Este valor indica que a cinza possui boa atividade pozolânica pois 22% do peso de cimento utilizado foi substituído por cinza.

Quanto ao conteúdo de matéria orgânica (CO_2), constatou-se, como era de se esperar, que a cinza queimada em forno de leito fluidizado e a 560°C apresentou um alto teor de anidrido carbônico, originário do próprio processo de queima. De acordo com COOK(1986), teores de carbono de até 20% não influem significativamente na resistência à compressão.

A análise química da CCA3 demonstrou um teor de 93% de SiO_2 , conforme indica a Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Composição química da cinza de casca de arroz (CCA3)

Composição Química (Óxido)	Teor (%)
SiO_2	93,00
CaO	0,59
MgO	1,90
Na_2O	0,62
K_2O	3,40
SO_3	0,094
P_2O_5	0,45
Cl	0,23
MnO	0,136
Rb_2O	0,014
Fe_2O_3	0,050

4.5 - DOSAGEM

Os traços utilizados foram determinados levando em conta a relação água-aglomerante desejada e o teor de cinza. Utilizou-se a metodologia de dosagem do IPT/EPUSP, descrito por HELENE e TERZIAN (1992), sendo que os parâmetros de dosagem utilizados foram a obtenção de um abatimento de cone de 7 ± 1 cm e a manutenção de um teor de argamassa de 43%. A redução da trabalhabilidade, devida à incorporação da adição, foi compensada com a utilização de aditivo superplastificante em teores que variaram de 0,44 a 2% em relação a massa de cimento.

A fim de comparação, foram moldados corpos de prova de argamassa, partindo-se dos traços obtidos para o concreto e levando em consideração a diminuição de 2% na quantidade de água relativa à absorção do agregado graúdo.

A Tabela 4.15 apresenta os traços, em massa, resultantes da dosagem. O aditivo e a adição são dados em porcentagem sobre a massa de cimento. A quantidade de água foi calculada levando-se em consideração o fato de que aproximadamente 60% da quantidade do aditivo utilizado é constituído de água.

Tabela 4.15 - Traços utilizados na moldagem dos corpos-de-prova de argamassa e concreto.

Relação Äg/Agl.	Teor de adição (%)	Cimento	Agregado Graúdo	Agregado Miúdo	Aditivo (%)	Abatimento Flow-Table (mm)	Consumo Cimento (kg/m ³)
0,42	0	1	2,96	1,24	0,44	50	438,60
	5				0,65	50	
	10				2,00	60	
0,51	0	1	3,82	1,88	0,58	50	341,30
	5				1,05	50	
	10				1,48	60	
0,60	0	1	4,67	2,53	1,14	50	279,32
	5				1,07	50	
	10				1,40	50	
0,41	0	1	-	1,24	0,44	325,83	833,33
	5				0,65	313,00	
	10				2,00	390,83	
0,50	0	1	-	1,88	0,58	372,67	653,59
	5				1,05	369,70	
	10				1,48	376,67	
0,59	0	1	-	2,53	1,14	392,50	531,91
	5				1,07	382,50	
	10				1,40	385,70	

OBS: $\frac{ag}{agl} = \frac{agua + (0,6 \times aditivo)}{cimento + adicao}$

4.6 - MOLDAGEM

A moldagem dos corpos-de-prova de concreto, cilíndricos e prismáticos, obedeceu a aleatorização estabelecida no item 4.2 e execução de acordo com as recomendações da NBR 5738 (ABNT 1984).

Os corpos-de-prova de argamassa foram moldados adaptando-se as recomendações da NBR 7215 (ABNT 1991) e metodologia utilizada por SILVA FILHO (1994). A ordem de moldagem obedeceu a mesma aleatorização utilizada nos corpos-de-prova de concreto. Para cada combinação de variáveis foram moldados três corpos-de-prova de concreto e quatro de argamassa.

A mistura dos materiais, para a confecção dos corpos-de-prova de concreto, obedeceu a seguinte ordem:

- 100% de agregado graúdo
- 30% de água
- 100% de cimento + 30% de água + 100% de adição
- 40% de água + 80% de aditivo
- 100% de agregado miúdo
- 20% de aditivo

Após a execução de cada mistura foi medido o abatimento de tronco de cone segundo a NBR 7223 (ABNT 1992). Os valores estão apresentados na Tabela 4.15.

A mistura dos materiais para a confecção dos corpos-de-prova de argamassa obedeceu a seguinte ordem:

- 100% de cimento + 100% de adição
- 40% de água
- 20% de água + 80% de aditivo
- 100% de areia
- 40% de água + 20% de aditivo

Após a mistura foi medido o índice de consistência da argamassa, segundo NBR 7215 (ABNT 1991). Os resultados encontram-se na Tabela 4.15.

4.7 - CURA

Os corpos-de-prova, após a moldagem, foram mantidos em câmara úmida até a idade de 28 dias (concreto) e 21 dias (argamassa), com temperatura controlada de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 95%, conforme NBR 9479 (ABNT 1986).

4.7.1 - Cura em água

Após a cura inicial em câmara úmida, os corpos-de-prova foram divididos em dois lotes onde um permaneceu submerso em água deionizada, até a idade de ensaio.

Assim como na solução agressiva, considerou-se a relação de quatro unidades de volume de água deionizada para cada unidade de volume de corpos-de-prova.

4.7.2 - Imersão em Solução Agressiva de Sulfato de Sódio

Como discutido anteriormente (capítulo 2), os testes de resistência a sulfatos apresentam variações na natureza e concentração dos sais da solução agressiva, porém a ASTM C1012 (1989) recomenda a adoção de uma solução de concentração de 5% de sulfato de sódio, que corresponde a um teor de SO_3 de 2,8%.

A solução agressiva utilizada no experimento foi escolhida em função das prescrições da ASTM C 1012 (1989) e no trabalho de SILVA FILHO (1994). Utilizou-se uma solução agressiva de sulfato de sódio a uma concentração de 5%, sendo que cada unidade de volume de corpo-de-prova correspondia a quatro volumes de solução.

A manutenção do pH foi realizada através da titulação diária da solução com ácido sulfúrico de concentração igual a 1N. Para tanto utilizou-se papel indicador de pH e solução de azul de bromotimol.

O controle do pH da solução é extremamente necessário, uma vez que os íons sulfato se combinam com os elementos do concreto alterando a concentração da solução, no decorrer do tempo, causando variação em relação à agressividade da solução.

Após a retirada de cada lote de corpos-de-prova, para realização dos ensaios, retirava-se o volume de solução correspondente à relação estabelecida a fim de que se mantivesse a proporção de solução em relação ao volume dos corpos-de-prova imersos.

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste capítulo são apresentadas a análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios executados no programa experimental, descritos no Capítulo 4. A apresentação dos itens que constituem este capítulo é feita sob a forma de tabelas e gráficos, para cada ensaio, seguidos de uma análise de significância estatística. As tabelas apresentam os valores médios, assim como os gráficos, de forma a facilitar a visualização dos mesmos.

Os resultados obtidos no programa experimental foram estatisticamente avaliados por técnicas de análise de variância e regressão não-linear. A análise de variância (ANOVA), detalhada no item 5.2.1, permitiu a verificação da influência de cada fator estudado no experimento. Através de uma regressão não-linear, discutida no item 5.2.2 e apresentada no item 5.3.2.1, e com base em dados obtidos por outros pesquisadores, foi possível estabelecer curvas que ilustram o comportamento de argamassas frente ao ataque de sulfatos.

5.2 - ANÁLISES REALIZADAS

Os resultados obtidos no programa experimental, conforme citado anteriormente, foram analisados estatisticamente através da análise de variância, a fim de se identificar os efeitos mais significativos na resistência à sulfatos dos materiais investigados. No entanto, com o intuito de avaliar a evolução da resistência à sulfatos de concretos e argamassas algumas comparações entre os ensaios foram realizadas. Assim a Figura 5.15, apresentada no item 5.3.1, mostra a relação entre os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão e à tração do concreto, e a Figura 5.21, apresentada no item 5.3.2.1, mostra a relação existente entre o modelo proposto por IRASSAR (1990) e o proposto pelo presente trabalho.

A Tabela 5.1 apresenta, de forma resumida, o tipo de análise realizada para cada ensaio, bem como as variáveis investigadas e as comparações estabelecidas entre as variáveis de resposta.

Tabela 5.1 - Resumo do tipo de análise realizada para cada ensaio

Material	Variáveis Investigadas	Variáveis de Resposta	Análise Realizada
Concreto	Relação Ag/Aggl Teor de Adição Tipo de Cura	resistência à compressão (fc) resistência à tração na flexão(ft)	ANOVA ft x ft
Argamassa	Relação Ag/Aggl Teor de Adição Tipo de Adição Tipo de Cura Idade	resistência à flexão (f)	ANOVA Regressão não-linear Modelagem Coeficiente de Corrosão (R)

Conforme já descrito no capítulo 4, os ensaios de resistência à compressão e à tração foram escolhidos como variáveis de resposta. A resistência ao ataque de sulfatos, pode ser avaliada pelo efeito das interações entre as variáveis investigadas (relação água./aglomerante, tipo, teor de adição e idade) com o tipo de cura (água ou sulfato). Logo, a resistência à sulfatos é a comparação entre os resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfatos, comparativamente aos corpos-de-prova curados em água durante o mesmo período.

5.2.1 - Análise de Variância

Foi realizada uma análise de variância, para cada tipo de ensaio, a fim de comprovar estatisticamente a influência das variáveis investigadas (relação água/aglomerante, teor de adição, tipo de adição, idade e cura) sobre a resistência a sulfatos de concretos e argamassas, bem como a existência de possíveis interações entre estes fatores.

A técnica da análise de variância permite comparar grupos de observações através da comparação da variabilidade das médias entre os diferentes grupos com a variabilidade das observações dentro de cada grupo (NANNI e RIBEIRO, 1992).

A significância estatística da variabilidade das médias entre grupos, isto é, o efeito de um determinado fator sobre uma variável de resposta, é determinada através de um teste, que consiste na comparação entre os valores calculado e tabelado (para um determinado nível de significância) de uma função de distribuição de probabilidade F (distribuição de Fischer). Se

$F_{\text{calculado}}$ é maior do que F_{Tabelado} a hipótese de que o efeito do fator considerado não seja significativo é rejeitada. O valor de $F_{\text{calculado}}$ é determinado, para cada fator, pelo quociente entre a média quadrada (variância) correspondente ao fator e a média quadrada do termo de erro, ou seja, $F_{\text{calculado}} = MQ_{\text{fator}} / MQ_{\text{erro}}$. O valor de F_{Tabelado} é função do nível de significância adotado e dos graus de liberdade (GDL) do termo de erro e do fator analisado. O nível de significância adotado no presente trabalho para os testes estatísticos foram de 5% nos resultados de concreto e 1% nos resultados de argamassa. Maiores detalhes a cerca da análise de variância podem ser encontrados em MONTGOMERY (1986) e NANNI e RIBEIRO (1992).

5.2.2 - Regressão não-linear - Modelo Matemático

Com base nos modelos propostos por SOLACOLU et al. (1976); JASPERS (1977) e IRASSAR (1990), e na identificação dos fatores que têm influência significativa sobre a resistência a sulfatos, através da análise de variância, definiu-se uma expressão geral que representa a influência dos fatores estudados sobre a evolução da resistência mecânica dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfatos.

O modelo, apresentado no item 5.3.2.1, foi obtido através do método de regressão não-linear. Para os dados obtidos no programa experimental, o coeficiente de correlação foi de 89%, indicando um bom ajuste aos dados experimentais.

5.3 - ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A SULFATOS

5.3.1 - Concreto

a) Resistência à Compressão Simples

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, dos corpos-de-prova de concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA), curados em água e imersos em solução de sulfato de sódio por 120 dias. As Tabelas mostram a média, o desvio padrão e coeficiente de variação de três observações experimentais. A Figura 5.1 mostra a evolução da resistência à compressão, de 28 para 148 dias, dos corpos-de-prova curados em água. A Figura 5.2 ilustra a resistência à compressão aos 148 dias, dos corpos-de-prova imersos em solução agressiva, comparativamente aos corpos-de-prova curados em água.

Tabela 5.2 - Resistência à compressão de corpos-de-prova de concreto curados em água.

Relação ág/agl	Adição de CCA (%)	Idade (dias)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (%)
0,42	0	28	51,68	4,73	9,15
		148	65,28	2,15	3,29
	5	28	46,24	1,79	3,87
		148	58,55	1,93	3,30
	10	28	54,54	2,27	4,17
		148	63,13	2,27	3,60
0,51	0	28	35,79	3,87	10,80
		148	40,94	2,62	6,41
	5	28	42,94	2,97	6,93
		148	43,66	2,62	6,01
	10	28	44,38	1,98	4,46
		148	50,67	1,97	3,88
0,60	0	28	33,64	0,89	2,55
		148	35,07	5,86	17,4
	5	28	33,93	3,67	10,81
		148	34,07	1,79	5,25
	10	28	38,94	1,78	4,59
		148	40,37	2,27	5,63

Tabela 5.3 - Resistência à compressão de corpos-de-prova de concreto imersos em sulfato

Relação ág/agl	Adição de CCA (%)	Idade (dias)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (%)
0,42	0	148	62,84	4,41	7,01
	5		59,12	2,62	4,43
	10		56,54	5,40	9,56
0,51	0	148	46,67	2,76	5,91
	5		44,09	1,79	4,05
	10		54,25	1,74	3,20
0,60	0	148	32,92	1,31	3,98
	5		36,93	3,44	9,30
	10		42,37	2,62	6,18

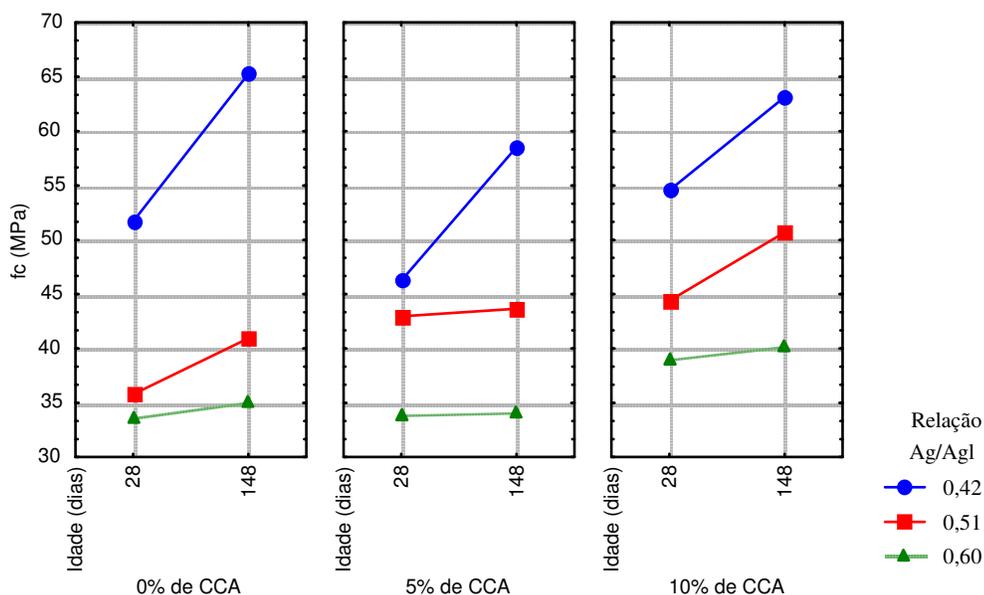


Figura 5.1 - Resistência à compressão do concreto curado em água, em função da relação água/aglomerante, da porcentagem de adição e da idade.

Observa-se na Figura 5.1, a influência do fator água/aglomerante na resistência à compressão. Nota-se, também, um aumento da resistência, quando se aumenta os teores de adição de cinza de casca de arroz de 0% para 10%, ficando clara a contribuição deste material no incremento da resistência do concreto. Além disso, observa-se aumentos maiores para as relações água/aglomerante menores, de 28 para 148 dias. A queda observada aos 28 dias na relação água/aglomerante de 0,42 e 5% de adição pode estar associada à problemas relacionados com a moldagem.

No entanto, a influência da relação água/aglomerante e do teor de adição na resistência à compressão após 120 dias de imersão em solução agressiva, não ocorre da mesma forma, conforme ilustra a Figura 5.2. Nota-se que a resistência à compressão é afetada tanto pela variação da relação água/aglomerante quanto do teor de adição, porém, esta variação é afetada pelo tipo de cura.

A partir dos resultados individuais, aos 148 dias, foi realizada uma análise de variância com o intuito de comprovar estatisticamente a influência dos fatores analisados e possíveis interações na resistência à sulfatos. Os resultados obtidos nesta análise estão apresentados na Tabela 5.4.

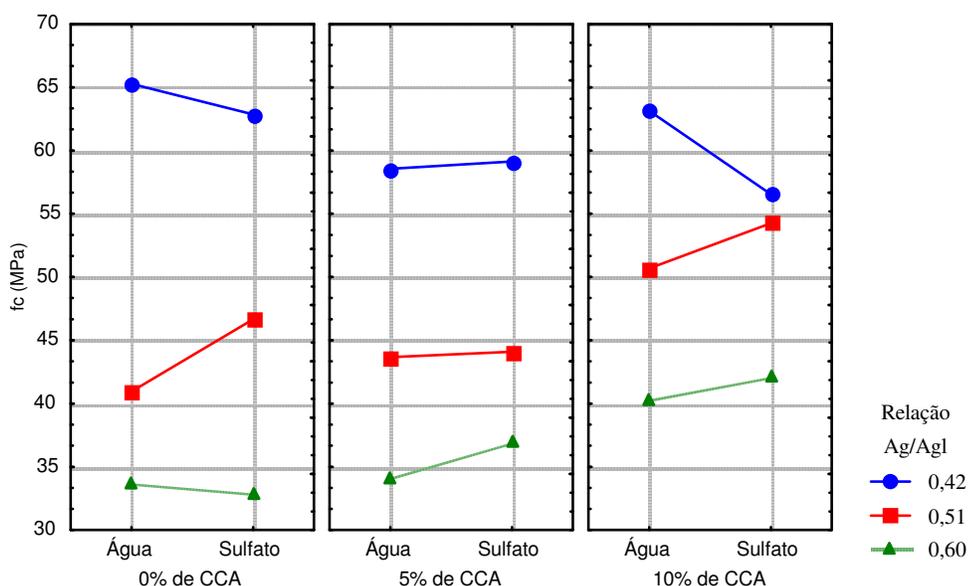


Figura 5.2 - Resistência à compressão do concreto aos 148 dias, em função da relação água/aglomerante, da porcentagem de adição e do tipo de cura.

Tabela 5.4-Resultados obtidos na análise de variância da resistência à compressão aos 148 dias

Fator	GDL	SQ	MQ	$F_{\text{calculado}}$	$F_{0,05}$	Significância*
A - Água/Aglom.	2	5154,2	2577,1	276,00	3,29	S
B - % adição	2	250,9	125,45	13,44	3,29	S
C - Cura	1	4,31	4,31	0,46	4,15	NS
AB	4	324,16	81,07	8,70	2,67	S
AC	2	85,90	42,95	4,60	3,29	S
BC	2	6,84	3,42	0,37	3,29	NS
ABC	4	62,16	15,54	1,66	2,67	NS
Erro	35	326,19	9,34			
Total	52	6215,37				

(*) nível de significância de 5%.

Onde:

MQ = Média Quadrada

NS = Efeito não significativo

SQ = Soma Quadrada

S = Efeito significativo

GDL = Graus de Liberdade

$F_{\text{calculado}}$ = Valor calculado de F

$F_{0,05}$ = Valor Tabelado de F para o nível de significância adotado de 5%

Através da análise de variância constatou-se que a relação água/aglomerante (A), a porcentagem de adição (B), a interação entre relação água/aglomerante e teor de adição (AB) e a interação entre cura e relação água/aglomerante (AC), apresentaram efeitos significativos sobre a resistência à compressão medida aos 148 dias dos corpos-de-prova imersos em água e no sulfato. No entanto, dentre os fatores principais, observa-se que a relação água/aglomerante (A) foi a variável mais significativa conforme valores apresentados na Tabela 5.4.

Na Figura 5.3, pode ser verificada esta influência. A relação água/aglomerante influenciou a resistência à compressão após 120 dias, tanto dos corpos-de-prova imersos em água quanto dos corpos-de-prova imersos em sulfatos. Tais resultados corroboram o que é consenso na literatura (CALLEJA, 1980; VINAYAKA, 1986; MEHTA, 1993, entre outros), e reforçam a importância da relação água/aglomerante na durabilidade de concretos.

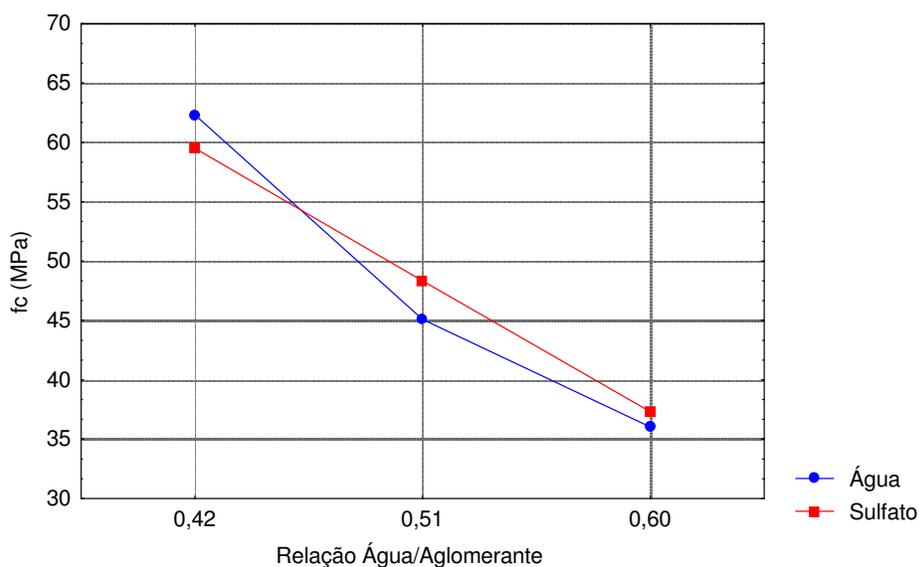


Figura 5.3 - Efeito da relação água/aglomerante na resistência à compressão, após 120 dias de imersão em água e sulfatos.

A Figura 5.4 mostra a inexistência de uma interação entre a porcentagem de adição (B), e o tipo de cura (C), constatada na análise de variância. Nota-se que o efeito do teor de adição sobre a resistência à compressão não foi afetado, de forma significativa, pelo tipo de cura.

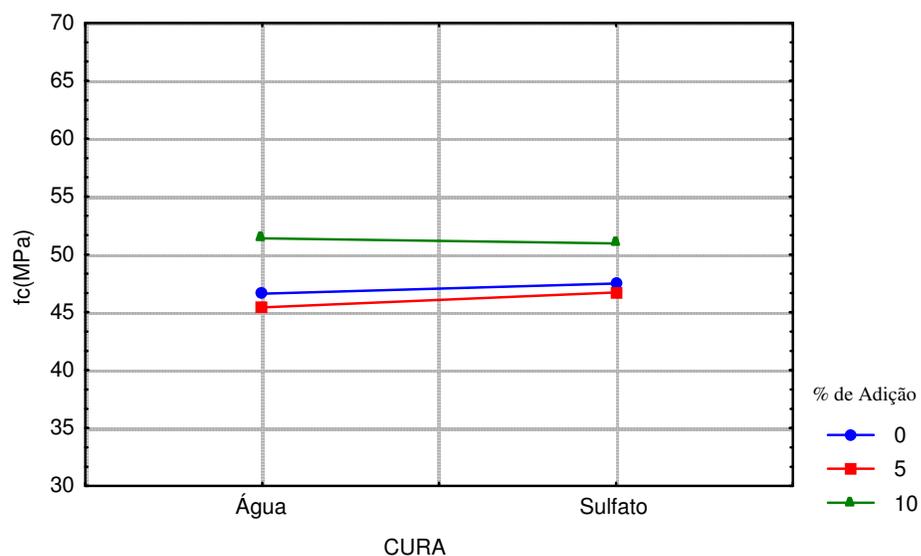


Figura 5.4 - Efeito médio da porcentagem de CCA sobre a resistência à compressão, após 120 dias de imersão em água e sulfato.

Das interações de segunda ordem, aquela entre a relação água/aglomerante e o teor de adição (fator AB) mostrou-se a mais significativa. Na Figura 5.5 observa-se tal fato, onde se constata que, a variação da resistência à compressão é afetada pela variação da relação água/aglomerante e teor de adição de CCA.

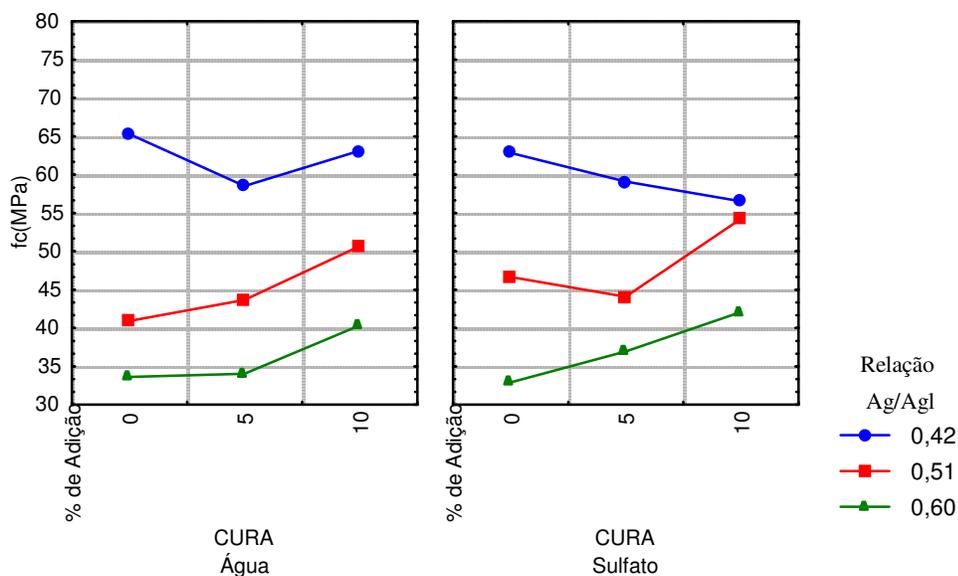


Figura 5.5 - Efeito da interação entre a relação água/aglomerante e porcentagem de adição de CCA, sobre a resistência à compressão, após 120 dias de imersão em água e sulfatos.

No tocante à evolução da resistência mecânica, observa-se de forma geral, analisando-se os teores de adição estudados, um aumento efetivo na resistência à compressão com a incorporação de CCA, conforme mostra a Figura 5.6. Ainda, comparando-se os dados apresentados na Tabela 5.3, de resistência à compressão em água, observa-se um aumento maior na resistência, de 28 para 148 dias, nas relações água/aglomerante 0,42 e 0,50.

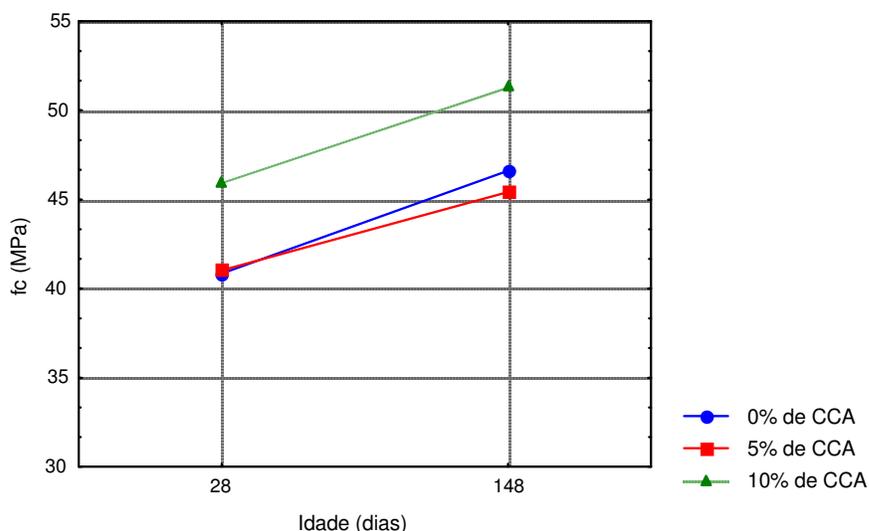


Figura 5.6 - Resistência média à compressão do concreto curado em água, em função da porcentagem de adição de CCA e da idade.

No entanto, a Figura 5.2 mostra que essa relação não existe quando comparamos os valores de resistência à compressão dos corpos-de-prova curados em água com os corpos-de-prova curados em sulfato, após 120 dias de imersão.

Este comportamento observado, pode ser explicado pelo efeito diferenciado das adições quando se comparam resistência mecânica e durabilidade. Na resistência mecânica, quanto menor a relação água/aglomerante, mais significativo é o efeito da adição, fato constatado por outros pesquisadores (WOLF, 1990; VIEIRA, 1994; DAL MOLIN, 1995; entre outros). Na durabilidade, este efeito é inverso, ou seja, quanto maior a relação água/aglomerante mais efetiva se torna a adição (WOLF, 1990; KULAKOWSKI, 1994; FORNASIER, 1995).

Resultados análogos foram obtidos por SILVA FILHO (1994). Para relações água/aglomerante de 0,43 e 0,67 (com 5 e 10% de sílica ativa), o referido autor constatou também um acréscimo na resistência após a imersão, e para a relação água/aglomerante de 0,28 (com 5 e 10% de sílica ativa), uma redução da ordem de 18%. Segundo o referido autor,

este fato pode estar relacionado com a possibilidade de ingresso da substância agressiva, por absorção, provavelmente associada ao aumento da sucção capilar em função do refinamento dos poros, ocasionado pela incorporação da adição.

A formação de produtos expansivos é um processo que ocorre em função da agressão, independente da relação água/aglomerante. No entanto, conforme se constata na Figura 5.2, este processo ocorre em tempos diferentes em função da relação água/aglomerante ou seja, em função da porosidade do material.

De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), as pastas com a maior quantidade de água terão o maior volume de espaço total disponível. Conseqüentemente, a pasta com o maior espaço total terminará com um volume de vazios maior. Assim, nas relações água/aglomerante baixas, onde a porosidade é menor, qualquer tensão provocada pelo efeito expansivo das reações entre os íons sulfato e os produtos de hidratação do cimento é suficiente para que ocorram a fissuração interna do material e a queda na resistência. Nas relações água/aglomerante mais elevadas, em função da maior porosidade, existe a possibilidade de acomodação dos produtos expansivos nos poros, densificando a matriz e provocando um aumento na resistência. A partir do momento em que os espaços vazios são preenchidos pelos produtos expansivos, surgem tensões de tração que provocam a queda da resistência, provavelmente será mais acentuada nas relações água/aglomerantes mais baixas.

Apesar de alguns autores não constatarem efeito significativo da adição de pozolanas no combate à agressão de sulfatos (WOODS, 1968; KALOUSEK et al, 1972, JOSHI, 1987), SILVA FILHO (1994) afirma que a conjunção adequada de adições com cimentos especiais pode se constituir numa excelente alternativa para a confecção de concretos altamente resistentes à ação deletéria de íons sulfatos. Da mesma forma, CALLEJA (1986) salienta que as matrizes de concretos originadas pela incorporação de sílica ativa ou cinza de casca de arroz, apresentam uma estrutura menos porosa e, portanto, menos permeável, diminuindo a chance do ataque.

A integridade dos corpos-de-prova que foram submetidos à ação de sulfatos foi verificada através de uma avaliação visual. Não se evidenciou diferenças significativas na aparência dos corpos-de-prova de concreto com e sem adição de CCA. A fissuração superficial, típica do ataque em questão, também não foi constatada. Já a degradação de pontos isolados localizados nas arestas, gerando um lascamento superficial, foi observada nos corpos-de-prova de relação água/aglomerante de 0,42 com adição de CCA, e de forma mais pronunciada nos corpos-de-prova de água/aglomerante 0,60 e sem adição de CCA, conforme ilustram as Figuras 5.7 e 5.8. O lascamento superficial das arestas ocorreu com maior intensidade nos corpos-de-prova prismáticos.

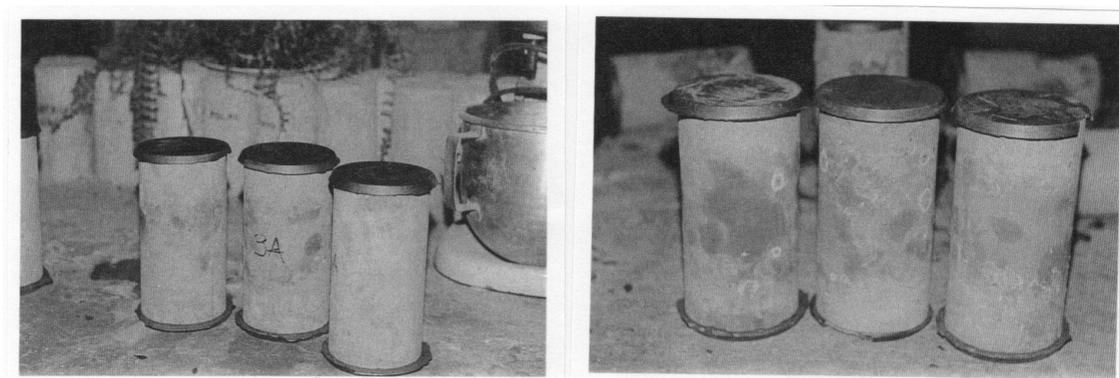


Figura 5.7 - Aspecto dos corpos-de-prova de concreto com 148 dias de idade: à esquerda, curados em água e, à direita, imersos em sulfato.



Figura 5.8 - Detalhe do lascamento superficial em um corpo-de-prova de concreto, de relação água/aglomerante de 0,42, com adição de CCA, após 120 dias de imersão em sulfato.

b) Resistência à Tração na Flexão

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 apresenta-se os valores da média, desvio padrão e coeficiente de variação obtidos nos ensaios de resistência à tração na flexão, resultantes de três observações experimentais em corpos-de-prova de concreto com adição de CCA, curados em água e imersos em sulfato.

Tabela 5.5 - Resistência à tração na flexão de corpos-de-prova de concreto curados em água

Relação ág/agl	Adição de CCA (%)	Idade (dias)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (%)
0,42	0	28	5,92	0,53	9,01
		148	7,30	0,56	7,63
	5	28	5,71	1,27	22,15
		148	6,26	2,40	38,3
	10	28	5,64	0,53	9,01
		148	8,84	0,88	9,95
0,51	0	28	4,61	0,28	6,13
		148	6,12	0,21	3,40
	5	28	4,51	0,76	16,83
		148	5,73	0,22	3,79
	10	28	5,23	0,49	9,30
		148	7,60	0,81	10,7
0,60	0	28	4,35	0,20	4,49
		148	5,26	0,30	5,75
	5	28	4,58	0,42	9,11
		148	5,23	0,72	13,94
	10	28	4,83	0,63	13,10
		148	6,26	0,77	12,30

Tabela 5.6 - Resistência à tração na flexão de corpos-de-prova de concreto imersos em sulfato.

Relação ág/agl	Adição de CCA (%)	Idade (dias)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (%)
0,42	0	148	7,83	0,54	6,90
	5		8,39	0,49	5,81
	10		9,21	1,12	12,16
0,51	0	148	6,66	1,17	17,57
	5		6,54	0,93	14,19
	10		7,90	0,48	6,02
0,60	0	148	5,45	1,71	31,38
	5		5,23	0,78	14,72
	10		7,01	1,02	14,65

As Figuras 5.9 e 5.10 ilustram a evolução da resistência à tração na flexão aos 28 e 148 dias, dos corpos-de-prova curados em água e imersos em solução agressiva, em função da relação água/aglomerante e dos teores de adição de CCA estudados.

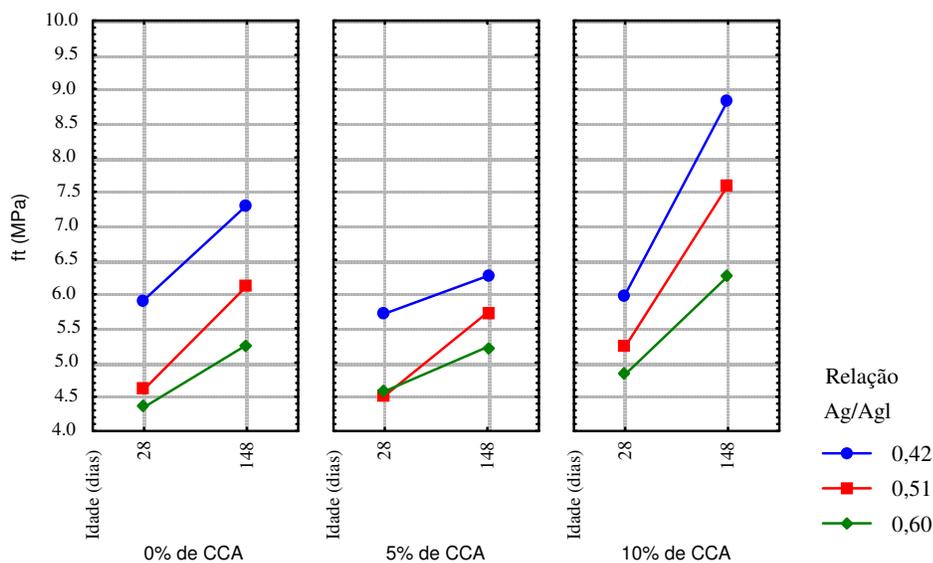


Figura 5.9 - Resistência à tração na flexão do concreto curado em água, em função da relação água/aglomerante, da porcentagem de adição e da idade.

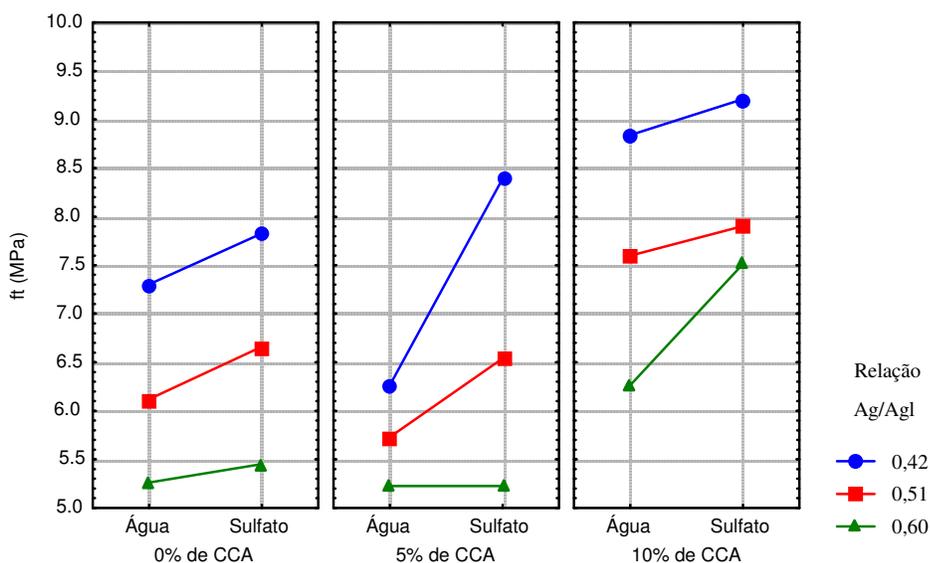


Figura 5.10 - Resistência à tração na flexão do concreto aos 148 dias, em função da relação água/aglomerante, da porcentagem de adição e do tipo de cura.

Da mesma forma que na resistência à compressão, constata-se, observando-se a Figura 5.9, que ocorre um incremento maior na resistência à tração para as relações água/aglomerante menores e para 10% de adição de CCA.

Observando-se os resultados dos corpos-de-prova curados em água, aos 28 e 148 dias, nota-se, da mesma forma que na resistência à compressão, um acréscimo maior da resistência com a incorporação da CCA nas relações água/aglomerante de 0,42 e 0,51, comparativamente à relação água/aglomerante 0,60. Verifica-se na resistência à flexão após 120 dias de imersão em sulfatos (148 dias) um efeito aleatório do aumento da resistência em função da incorporação de CCA e da relação água/aglomerante. Este efeito pode ser observado na Figura 5.10.

A resistência à tração na flexão mostrou-se, para todas as relações água/aglomerante analisadas, sempre crescente. A identificação de uma tendência ao paralelismo das retas da Figura 5.10, indica a inexistência de uma interação entre a relação água/aglomerante e o teor de adição, o que é confirmado pela análise de variância (Tabela 5.7). Ou seja, isto indica que, independente da relação água/aglomerante a resistência à tração cresce com o aumento do teor de adição.

Por outro lado, o fato da resistência se mostrar sempre positiva, indica que na idade em que os corpos-de-prova foram ensaiados (120 dias), provavelmente, os cristais gerados no processo de expansão, provocado pelos sulfatos, estão ainda preenchendo os vazios sem gerar tensões de tração, que no final do processo provocariam fissuração interna e, conseqüentemente, a redução da resistência à tração.

Alguns autores afirmam que a resistência à tração é mais sensível à evolução do ataque por sulfatos do que a resistência à compressão. SILVA FILHO (1994) constatou, da mesma forma, um incremento na resistência à tração na flexão. Segundo o autor este incremento mostra que a degradação da microestrutura ainda não foi suficiente para compensar o efeito densificador causado pela deposição dos produtos da reação expansiva. Observa-se, também, que no ensaio de tração na flexão, o coeficiente de variação foi mais elevado do que no ensaio de resistência à compressão, indicando que o primeiro ensaio é bem mais sensível às diferenças individuais dos corpos-de-prova.

Com o intuito de identificar estatisticamente as variáveis mais significativas e possíveis interações, foi realizada uma análise de variância dos valores individuais observados no ensaio de tração na flexão, em corpos-de-prova moldados com e sem adição de CCA, curados em água e submetidos ao ataque por sulfatos.

Tabela 5.7-Resultados obtidos na análise de variância da resistência à tração aos 148 dias

Fator	GDL	SQ	MQ	F _{calculado}	F _{0,05}	Significância*
A - Água/Aglom.	2	40,34	20,17	20,87	3,29	S
B - % adição	2	27,88	13,94	14,42	3,29	S
C - Cura	1	6,07	6,07	6,28	4,15	S
AB	4	0,04	0,01	0,014	2,67	NS
AC	2	0,72	0,36	0,38	3,29	NS
BC	2	0,72	0,36	0,37	3,29	NS
ABC	4	3,48	0,87	0,89	2,67	NS
Erro	35	33,95	0,97			
Total	52	113,20				

(*) nível de significância de 5%.

Onde:

MQ = Média Quadrada

NS = Efeito não significativo

SQ = Soma Quadrada

S = Efeito significativo

GDL = Graus de Liberdade

F_{calculado} = Valor calculado de F

F_{0,05} = Valor Tabelado de F para o nível de significância adotado de 5%

No ensaio de tração na flexão, os efeitos dos fatores relação água/aglomerante (A), porcentagem de adição (B) e tipo de cura (C) se mostraram significativos. Novamente, a relação água/aglomerante foi o fator mais forte. Praticamente os mesmos fatores principais, com exceção do tipo de cura, que se mostraram significativos, no ensaio de compressão uniaxial, mostraram-se também significativos no ensaio de tração na flexão. As Figuras 5.11 e 5.12 ilustram, respectivamente, o efeito da relação água/aglomerante e do teor de adição sobre a resistência à tração na flexão após 120 dias de cura em água e imersão em sulfatos.

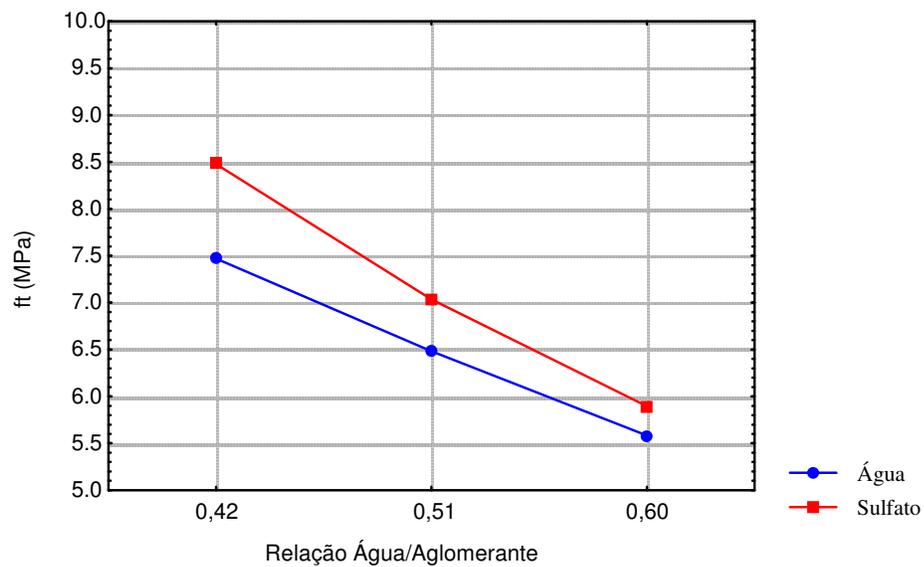


Figura 5.11 - Efeito médio da relação água/aglomerante sobre a resistência à tração na flexão, após 120 dias de imersão em água e sulfato

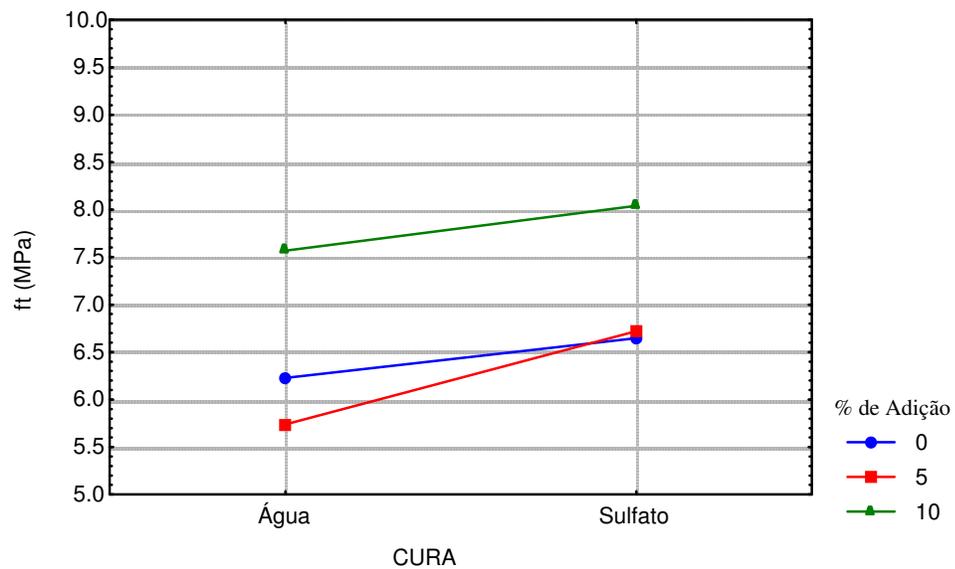


Figura 5.12 - Efeito médio da porcentagem de adição sobre a resistência à tração na flexão, após 120 dias de imersão em água e sulfato

Conforme é mostrado na Figura 5.13, e constatado pela análise de variância, não houve efeito significativo da interação entre a relação água/aglomerante e o teor de adição de CCA, na resistência à tração na flexão. Este fato fica evidenciado na Figura 5.13, pela tendência ao paralelismo entre as linhas que representam a variação do teor de adição e da relação água/aglomerante.

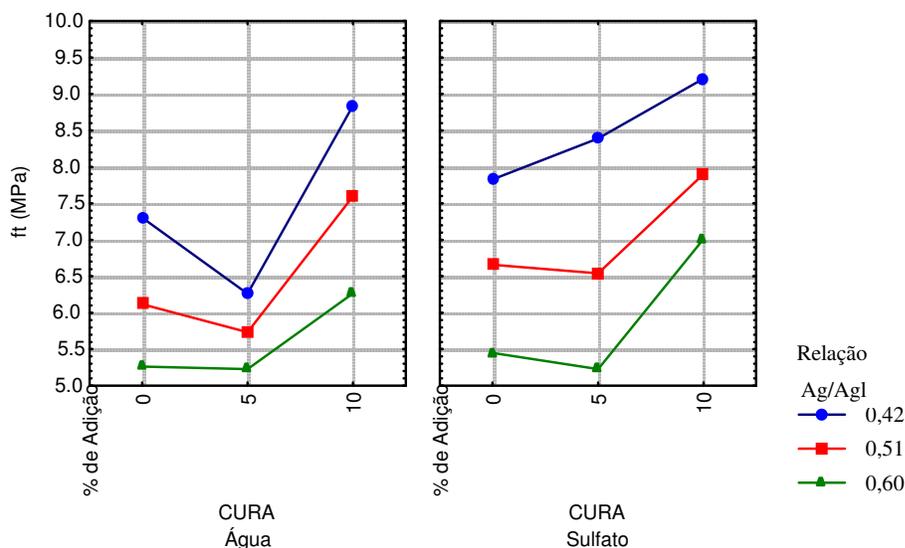


Figura 5.13 - Efeito da interação entre a relação água/aglomerante e porcentagem de adição de CCA, sobre a resistência à tração na flexão, após 120 dias de imersão em sulfato

Quanto ao aspecto visual, de forma geral, os corpos-de-prova apresentaram-se íntegros ao final do período de imersão na solução de sulfatos. Não se constatou a presença de fissuras e nem o desprendimento de lascas de argamassa que ocasionariam a degradação generalizada do corpo-de-prova. Isto pode estar relacionado ao fato de que, após 120 dias de imersão, os cristais gerados ainda não se desenvolveram o suficiente para provocar uma fissuração generalizada do material.

No entanto, observou-se a ocorrência do lascamento das arestas dos corpos-de-prova. Esta manifestação, típica do ataque por sulfatos, teoricamente consiste no início do processo de degradação do material. Comparando-se os exemplares estudados, constatou-se que o lascamento ocorreu de forma mais pronunciada nos corpos-de-prova de relação água/aglomerante 0,42 e com 10% de adição de CCA, conforme ilustra a Figura 5.14, nos quais, provavelmente, devido à baixa porosidade, já tenham surgido as tensões de tração geradas pela formação de cristais. Na Figura 5.14, constata-se também, comparando-se as fotos (a) e (b), a diferença no aspecto do corpo-de-prova de relação água/aglomerante 0,60, sem adição e com 10% de adição de CCA.

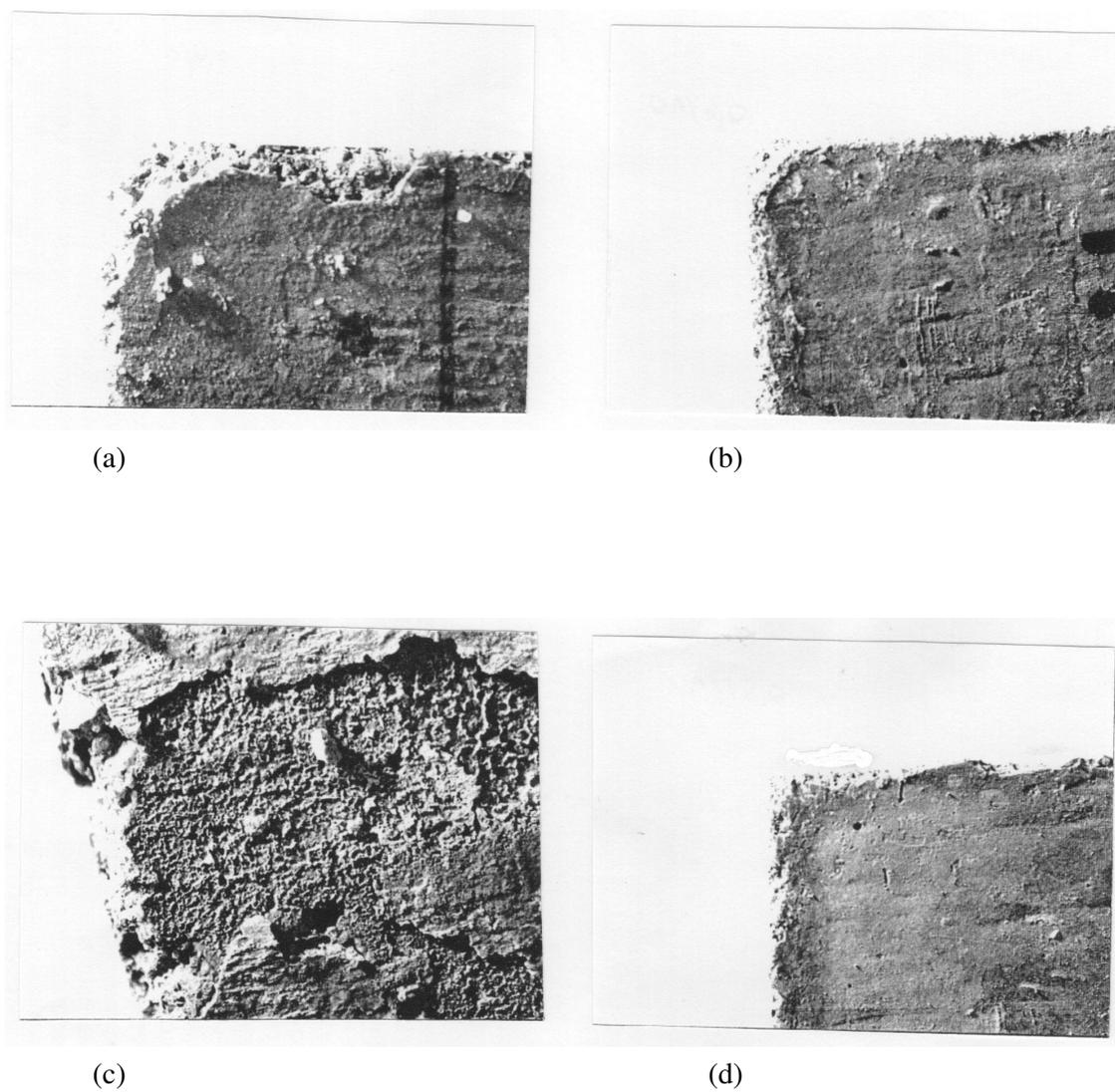


Figura 5.14 - Aspecto dos corpos-de-prova de concreto após 120 dias de imersão em sulfato; (a) sem adição e relação água/aglomerante de 0,60; (b) com 10% adição de CCA e relação água/aglomerante de 0,60; (c) sem adição e relação água/aglomerante de 0,42 (d) com 10% de adição de CCA e relação água/aglomerante de 0,51.

Após 120 dias de imersão em sulfato e água, constata-se, através da análise de variância, que praticamente todos os fatores principais, com exceção da cura, que mostraram uma influência significativa sobre a resistência à compressão, também se mostraram significativos na resistência à tração na flexão. O mesmo já não ocorreu com as interações. A interação entre a relação água/aglomerante e teor de adição apresentou-se significativa apenas na resistência à compressão. A Tabela 5.8 apresenta, de forma resumida, os fatores estatisticamente significativos, ao nível de 5% de significância, das resistências à compressão e à tração na flexão dos corpos-de-prova de concreto aos 148 dias de idade.

Tabela 5.8 - Resumo dos fatores estatisticamente significativos, na resistência à compressão e à tração, de corpos-de-prova de concreto, após 120 dias de imersão em água e sulfato.

Fatores Significativos			
Resistência à Compressão	Valor de F	Resistência à Tração na Flexão	Valor de F
A - Água/Aglomerante	276,00	A - Água/Aglomerante	20,87
B - % de Adição de CCA	13,44	B - % de Adição de CCA	14,42
Interação AB	8,70	C - Tipo de Cura	6,28
Interação AC (ag/agl x cura)	4,60		

Conforme constata-se na Tabela 5.8, a relação água/aglomerante foi o efeito mais significativo na resistência à compressão e na resistência à tração na flexão, quando se compara os resultados da cura em água com os da imersão em solução de sulfatos. Sendo que este fator se mostrou-se extremamente forte no ensaio de resistência à compressão.

O efeito do tipo de cura mostrou-se significativo no ensaio de resistência à tração, isto pode indicar que o ensaio é mais sensível ao efeito do ataque. Alguns autores afirmam que a resistência à tração é mais sensível que a resistência à compressão frente ao ataque de sulfatos, entretanto comparando-se os resultados obtidos no ensaio de tração na flexão e os de resistência à compressão, nota-se, conforme ilustra a Figura 5.15, que existe uma correlação entre os mesmos. Isto significa que, aparentemente, tanto na resistência à compressão quanto na resistência à tração, o comportamento do concreto frente ao ataque de sulfatos se manifestou de forma semelhante.

De acordo com CABRERA et al. (1989), citado por SILVA FILHO (1994), a resistência mecânica de um material não prediz adequadamente o seu desempenho quanto à durabilidade, pois a mesma está relacionada muito mais com a porosidade e a permeabilidade do que com a resistência, como já discutido no capítulo 2. Entretanto, SILVA FILHO (1994), comparando resultados obtidos no ensaio de absorção por imersão contra os resultados

obtidos no ensaio de resistência à compressão, verificou que existe uma certa relação, quase linear, que aponta para uma redução da absorção com o aumento da resistência. Segundo esta relação aproximada, para que a absorção fosse inferior a 0,4%, indicando um concreto impermeável, a resistência deveria ser superior a 55 MPa, aproximadamente. O próprio autor ainda comenta que, embora a resistência mecânica não seja o parâmetro mais adequado na avaliação da resistência a sulfatos, a mesma pode servir como indicativo das características de permeação do material, além de se tratar de um parâmetro obtido em um teste simples, e que pode ser aplicado em canteiros de obra.

Salienta-se, no entanto, que a utilização combinada de ensaios de variação da resistência mecânica e avaliação da perda de massa ou de mudanças na porosidade, parece constituir a forma mais adequada de avaliação do processo de agressão como um todo.

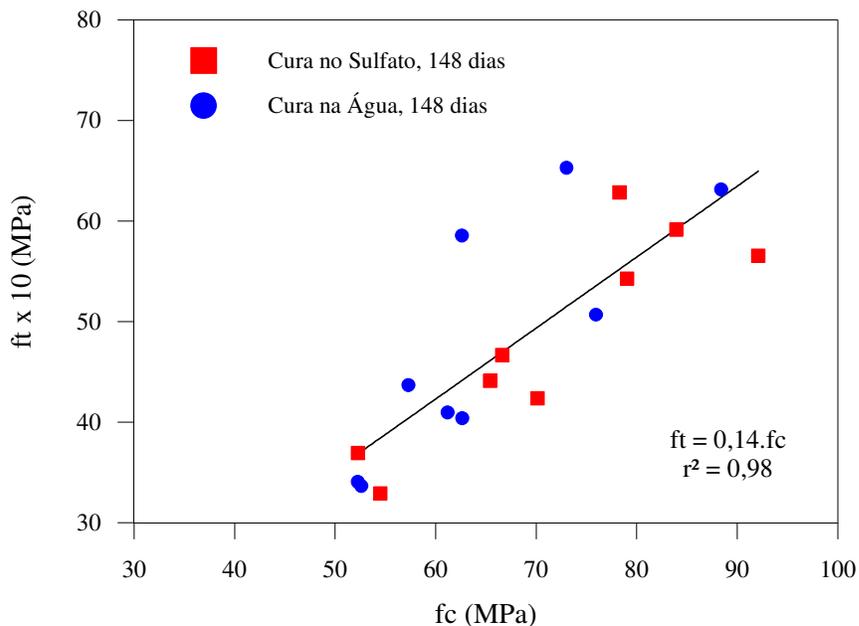


Figura 5.15 - Resistência à tração na flexão versus resistência à compressão, dos corpos-de-prova de concreto após 120 dias de imersão em água e sulfato.

5.3.2 - Argamassa

a) Resistência à Flexão

As Tabelas 5.9 e 5.10 apresentam a média, desvio padrão e coeficiente de variação resultantes de quatro observações experimentais, obtidas nos ensaios com corpos-de-prova de argamassa com adição de cinza de casca de arroz (CCA) e com adição de sílica ativa (SA), curados em água e submetidos ao ataque de sulfatos.

Tabela 5.9 - Resistência à flexão de corpos-de-prova de argamassa curados em água.

Relação ág/agl	Idade (dias)	Teor de adição (%)	CCA			SA		
			Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (MPa)
0,41	21	0	12,31	0,52	4,22	10,36	1,28	12,37
	35		10,95	1,54	14,12	13,97	0,58	4,13
	77		13,25	2,82	21,29	13,80	1,36	9,78
	141		13,25	0,00	0,00	13,25	0,00	0,00
	21	5	11,74	1,02	8,69	10,10	1,17	11,60
	35		10,47	0,76	7,28	8,57	0,44	5,19
	77		13,26	0,67	5,04	10,85	1,54	14,20
	141		13,69	1,30	9,52	11,99	2,27	18,96
	21	10	11,47	0,96	8,33	10,08	0,79	7,89
	35		9,63	0,68	7,05	12,52	2,05	16,41
	77		13,10	0,92	7,06	14,58	1,48	10,12
	141		11,41	0,71	6,26	12,58	0,43	3,44
0,50	21	0	11,67	1,08	9,23	10,49	2,34	22,31
	35		10,81	0,28	2,67	10,84	0,29	2,67
	77		12,10	1,06	8,79	11,06	0,99	8,91
	141		11,79	0,00	0,00	11,79	0,00	0,00
	21	5	11,32	0,96	8,48	9,73	1,44	14,8
	35		10,50	0,65	6,22	10,58	2,22	21,03
	77		11,94	2,31	19,36	10,05	3,89	38,66
	141		12,72	0,35	2,75	11,77	1,27	10,77
	21	10	12,13	1,17	9,67	8,37	1,51	18,05
	35		10,75	0,53	4,95	11,87	1,12	9,42
	77		11,53	0,50	4,34	11,34	0,36	3,15
	141		12,75	0,45	3,54	11,31	1,39	12,31
0,59	21	0	10,41	0,35	3,35	9,12	1,06	11,63
	35		9,90	0,48	4,84	9,90	0,48	4,84
	77		10,88	0,88	8,11	11,40	0,74	6,53
	141		11,31	0,00	0,00	11,31	0,00	0,00
	21	5	11,83	0,96	8,12	9,04	0,90	9,97
	35		9,76	0,83	8,47	10,05	1,02	10,22
	77		10,89	0,79	7,06	10,49	0,75	7,15
	141		11,20	0,21	1,83	10,71	1,25	11,64
	21	10	11,58	1,51	13,05	10,13	0,34	3,39
	35		10,64	0,97	9,11	8,81	1,39	15,86
	77		10,13	0,46	4,54	10,87	1,24	11,45
	141		11,62	0,96	8,29	10,02	0,92	9,21

Tabela 5.10 - Resistência à flexão de corpos-de-prova, imersos em sulfato.

Relação ág/agl	Idade (dias)	Teor de adição (%)	CCA			SA		
			Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (%)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. de Variação (%)
0,41	35	0	11,84	0,42	3,56	13,39	0,68	5,11
	77		14,24	1,17	8,24	16,07	1,19	7,42
	141		14,33	0,00	0,00	14,33	0,00	0,00
	35	5	11,10	1,01	9,12	12,91	1,42	10,97
	77		14,17	1,24	8,79	17,12	1,55	9,07
	141		14,57	0,90	6,16	16,59	1,31	7,90
	35	10	9,69	0,56	5,79	13,22	3,078	23,22
	77		11,69	2,97	25,41	14,66	1,42	9,66
	141		14,07	0,99	7,05	16,52	1,04	6,31
0,50	35	0	10,96	1,55	14,20	10,96	1,56	14,20
	77		12,49	1,31	10,54	11,12	1,12	10,00
	141		10,57	0,00	0,00	10,57	0,00	0,00
	35	5	11,07	1,49	13,51	10,44	1,23	11,78
	77		13,58	0,71	5,21	14,13	0,76	5,34
	141		13,21	0,34	2,54	11,45	1,77	15,74
	35	10	11,56	0,81	6,70	11,18	1,41	12,64
	77		13,18	0,78	5,92	14,94	0,95	6,39
	141		11,82	1,10	9,33	14,92	0,11	0,71
0,59	35	0	9,24	0,62	6,71	9,24	0,62	6,71
	77		9,43	0,74	7,87	12,02	1,84	15,31
	141		9,11	0,00	0,00	9,11	0,00	0,00
	35	5	8,99	1,08	12,05	10,04	0,66	6,56
	77		9,64	0,67	6,96	11,29	0,58	5,16
	141		9,35	0,67	7,16	6,82	1,74	25,56
	35	10	9,62	0,79	8,28	11,77	1,19	10,19
	77		11,27	1,35	11,95	12,49	0,78	6,27
	141		9,26	2,36	25,42	8,22	0,17	2,07

A partir dos resultados individuais obtidos, foi realizada uma análise de variância (Tabela 5.11) para comprovar estatisticamente a influência de cada fator estudado, bem como possíveis interações, sobre a resistência à tração na flexão dos corpos-de-prova com adição de CCA e SA, curados em água e submetidos ao ataque por sulfatos.

A identificação dos fatores principais e suas interações que influenciam de maneira significativa a resistência à tração serviu, também, de subsídio para a elaboração do modelo representativo do comportamento do material frente ao ataque de sulfatos, apresentado no item 5.3.2.1.

Em virtude do grande número de interações de terceira e quarta ordem, não significativas, aglutinou-se esses fatores no termo de erro para que a análise das interações significativas ficasse mais clara.

Tabela 5.11 - Resultados obtidos através da análise de variância, para o ensaio de flexão em micro-prismas de argamassa.

Fator	GDL	SQ	MQ	F _{calculado}	F _{0,01}	Significância
A - Água/Agl.	2	452,56	226,28	73,22	4,9	S
B - % adição	2	3,78	1,89	0,61	4,9	NS
C - Idade	2	186,78	93,39	30,22	4,9	S
D - Cura	1	23,12	23,12	7,48	7,04	S
E - Tipo	1	12,71	12,71	4,11	7,04	NS
AB	4	29,52	7,38	2,39	3,60	NS
AC	4	50,40	12,61	4,08	3,60	S
BC	4	7,88	1,97	0,63	4,9	NS
AD	2	74,78	37,39	12,10	4,9	S
BD	2	18,8	9,40	3,04	4,9	NS
CD	2	21,38	10,69	3,46	4,9	NS
AE	2	29,2	14,60	4,72	4,9	NS
BE	2	20,66	10,33	3,34	4,9	NS
CE	2	9,92	4,96	1,61	4,9	NS
DE	1	23,83	23,83	7,71	7,04	S
Erro	74	229,08	3,09			
Total	105	1194,40				

(*) nível de significância de 1%.

Onde:

MQ = Média Quadrada

S = Efeito significativo

SQ = Soma Quadrada

NS = Efeito não significativo

GDL = Graus de Liberdade

F_{calculado} = Valor calculado de F

F_{0,01} = Valor Tabelado de F para o nível de significância de 1%

Com base na análise de variância (Tabela 5.11), verifica-se que os fatores correspondentes à relação água/aglomerante (A), à idade (C), e à cura (D) se mostraram significativos na resistência de argamassas moldadas com CCA e SA, sendo que entre estes fatores, a relação água/aglomerante apresentou efeito preponderante sobre a resistência, conforme ilustra a Figura 5.16. O fato do tipo de cura e da idade mostrarem-se significativos, indica que, a variação da resistência dos micro-prismas de argamassa é afetada pelo efeito do tempo de exposição à sulfatos.

As interações água/aglomerante e idade (AC), água/aglomerante e cura (AD), cura e tipo de adição (DE), mostraram-se significativas, sendo que, destas interações de segunda ordem, àquela correspondente ao fator relação água/aglomerante e cura (AD), mostrou-se fortemente significativa em comparação às outras, evidenciando novamente a influência da relação água/aglomerante sobre a evolução do ataque.

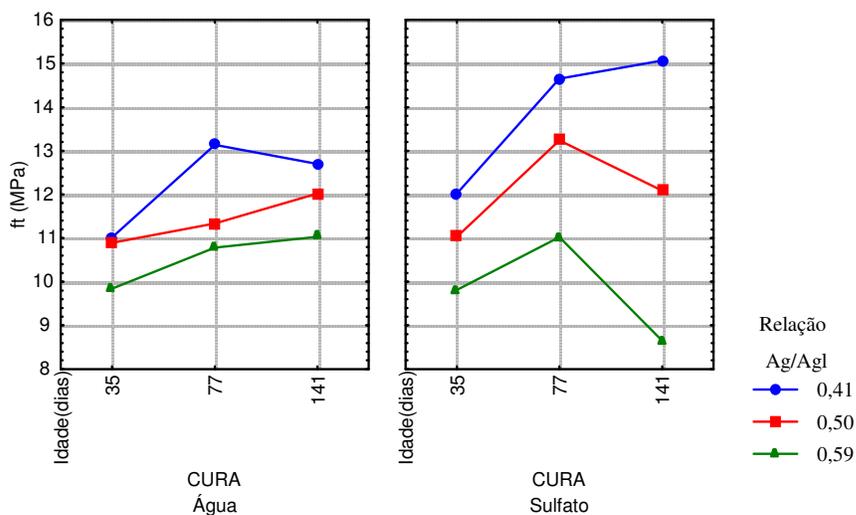


Figura 5.16 - Efeito médio da relação água/aglomerante, sobre a resistência de argamassas, após 120 dias de imersão em água e sulfato

Contrariamente aos resultados obtidos nos corpos-de-prova de concreto, analisados no item 5.3.1, o teor de adição mostrou-se um fator sem influência significativa. Este fato pode ser explicado pela ausência da zona de transição pasta/agregado, onde, de fato, a contribuição das adições é mais efetiva.

Na comparação dos resultados obtidos com os dois tipos de adição (CCA e SA), a análise de variância demonstrou também a influência não significativa deste fator. No entanto, tal fato pode indicar que ambas adições possuem igualmente o mesmo efeito sobre a resistência a sulfatos. Se analisarmos, contudo, a evolução da resistência à flexão, algumas observações interessantes podem ser feitas com relação à influência dos fatores relação água/aglomerante, teor e tipo de adição.

Nas Figuras 5.17 a 5.20, a evolução nas duas situações de cura (no sulfato e na água) são representadas separadamente. Como o que interessa é a evolução da resistência com o tempo, frente a agressão provocada por sulfatos, optou-se por representá-la através de ajustes não lineares dos pontos. A forma de representação escolhida deveu-se ao ruído apresentado nos resultados, os quais, dificultariam a análise da evolução do ataque se não fossem representados desta forma. Esta forma de apresentação permite, ainda, que se faça uma análise comparativa dos resultados obtidos com as adições estudadas em todas as idades, além da observação do comportamento frente à variação da relação água/aglomerante.

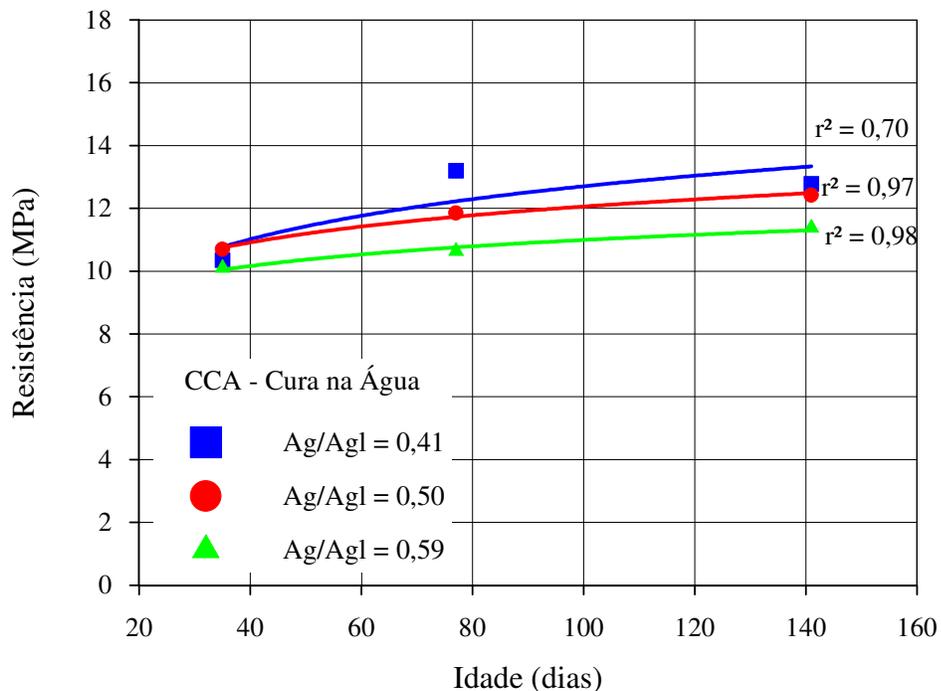


Figura 5.17 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em água, em função da relação água/aglomerante, considerando todos os teores de adição de CCA.

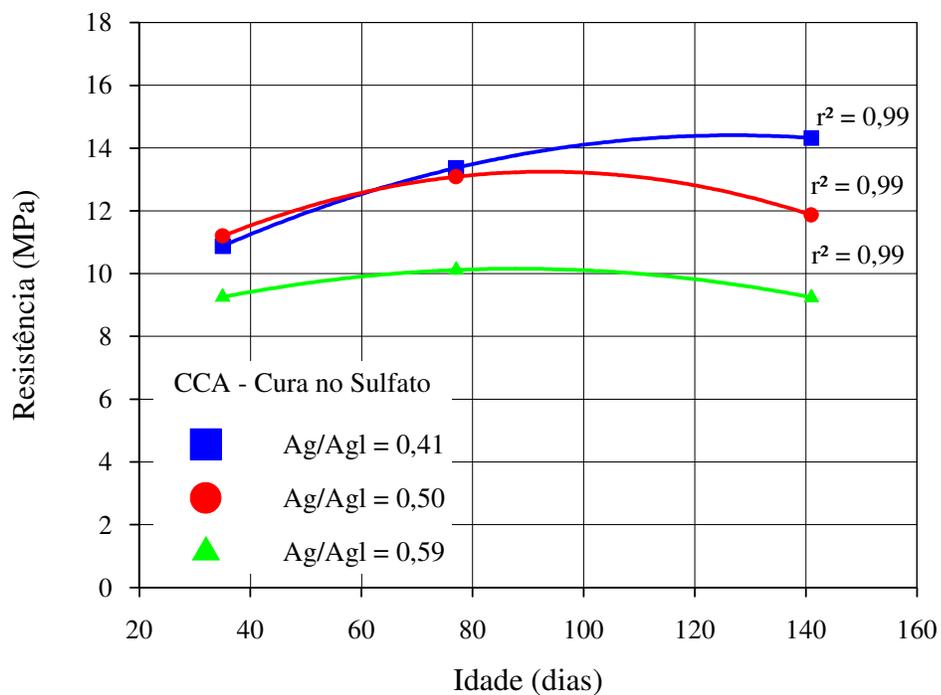


Figura 5.18 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em sulfato, em função da relação água/aglomerante, considerando todos os teores de adição de CCA.

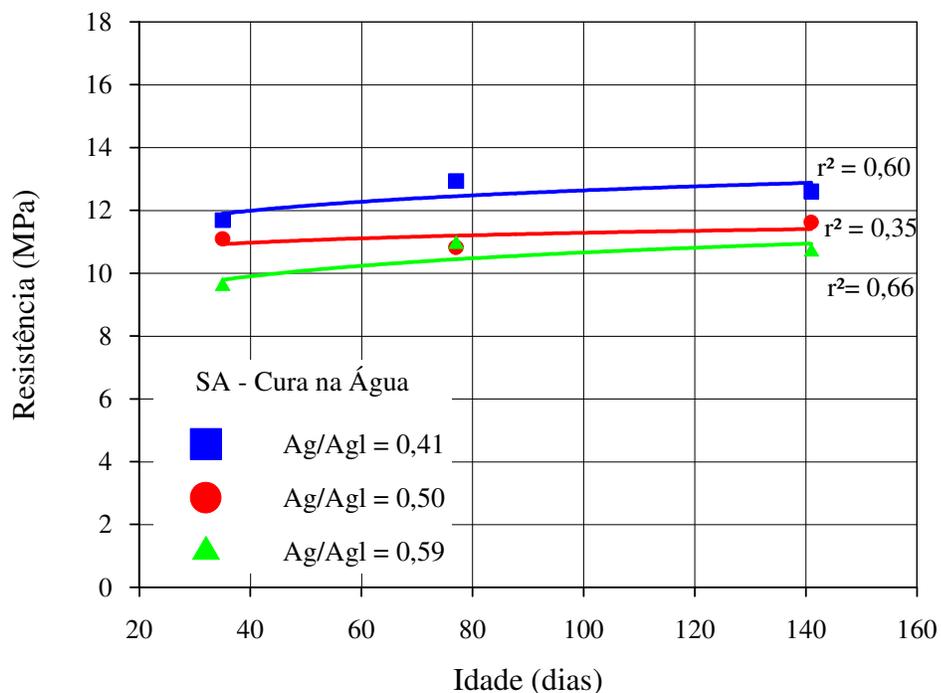


Figura 5.19 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em água, em função da relação água/aglomerante, considerando todos os teores de adição de SA.

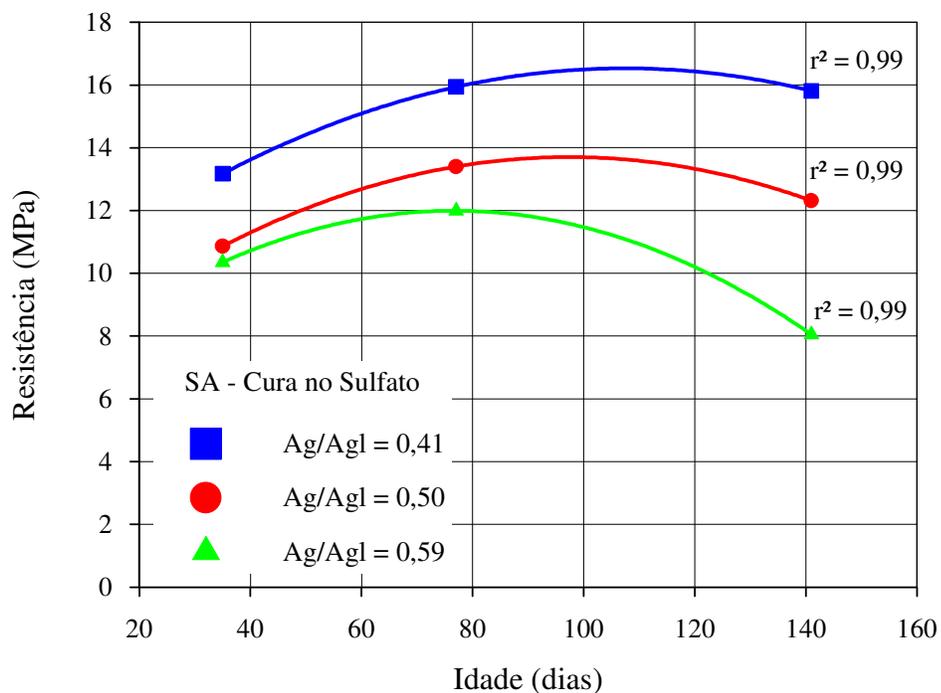


Figura 5.20 - Resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa curados em sulfato, em função da relação água/aglomerante, considerando todos os teores de adição de SA.

Como na análise de variância ficou constatado que o tipo e o teor de adição não exercem influência significativa sobre a resistência, utilizou-se na plotagem dos gráficos, as médias correspondentes aos teores de 5% e 10% de adição de CCA e SA.

Os corpos-de-prova curados em água, tanto com adição de CCA, quanto com adição de SA, mostraram uma tendência ao crescimento da resistência com o tempo e com a relação água/aglomerante.

As Figuras 5.18 e 5.20 mostram o comportamento, frente ao ataque por sulfatos, das adições analisadas. Nota-se que no início da exposição, a resistência à tração na flexão cresce até atingir o seu valor máximo, por volta dos 80 dias (59 dias de imersão em solução). Posteriormente, devido ao aparecimento de fissuras geradas pelas tensões de tração, oriundas da formação de produtos expansivos, ocorre uma queda acentuada no valor da resistência (141 dias). Tal comportamento foi igualmente verificado nos trabalhos de IRASSAR (1990) e SILVA FILHO (1994).

Segundo IRASSAR (1989), o incremento observado na resistência de argamassas expostas à ação de sulfatos, inicia por volta dos 35 dias de exposição, o que se verifica observando-se as Figura 5.18 e 5.20. Segundo o autor, este incremento está associado ao crescimento de cristais de etringita e à diminuição da porosidade. Depois de um certo tempo de exposição ocorre, então, que estes cristais excedem o espaço disponível e geram tensões internas que superam a resistência do material ocasionando a fissuração e a queda da resistência. A resistência máxima alcançada pelo material, que ocorre por volta dos 77 dias, depende das suas características e da resistência última (141 dias) em água.

Este comportamento, para o nível de significância e espaço de tempo considerados, mostrou-se semelhante nos corpos-de-prova com adição de CCA e nos corpos-de-prova com adição de SA, ou seja, observando-se as Figuras 5.18 e 5.20, nota-se que não existe diferença significativa na resistência em função do tipo de adição utilizada. No entanto, os corpos-de-prova com adição de sílica ativa mostraram uma tendência, dentro do mesmo grupo de relação água/aglomerante, a valores máximos de resistência próximo à 80 dias e a valores mínimos próximo à 140 dias, enquanto que os corpo-de-prova com adição de cinza de casca de arroz apresentaram valores máximos e mínimos inferiores. Para os corpos-de-prova com 10% de CCA e SA e relação água/aglomerante de 0,59 os valores máximos de resistência alcançados aos 77 dias, foram de 11,62 MPa e 12,49 MPa, respectivamente. Comparando-se estes valores com os observados aos 141 dias e curados em água, constata-se que aos 77 dias os corpos-de-prova com CCA alcançaram 96% da resistência aos 141 dias em água, e os corpos-de-prova com SA, 124%.

Este comportamento, segundo o autor indica que as tensões internas, geradas pelos compostos formados, superam a resistência do material antes que este alcance a sua resistência última. A fissuração da argamassa, determina a queda da resistência. O tempo para ocorrer esta fissuração, é a abcissa correspondente ao valor máximo de resistência, obtido em um gráfico de evolução da resistência em sulfatos com a idade.

Para os resultados obtidos no presente trabalho este tempo de fissuração corresponderia para a relação água/aglomerante de 0,59, a 80 dias para a SA e entre 80 e 100 dias para a CCA, conforme se verifica nas Figuras 5.18 e 5.20. No entanto nota-se que este tempo aumenta com a diminuição da relação água/aglomerante.

IRASSAR (1990) sugere, também, a utilização do fator R (coeficiente de corrosão) para avaliar a evolução do ataque. O coeficiente de corrosão é a relação entre a resistência dos corpos-de-prova imersos em sulfatos e a resistência dos corpos-de-prova curados em água, em todas as idades. Segundo IRASSAR (1990), se o valor de R aos 77 dias for maior que 0,7, a amostra é considerada como resistente a sulfatos. As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam o coeficiente R, aos 77 dias, para as variáveis estudadas. Para os dados obtidos no programa experimental, constata-se que, todos os traços estudados podem ser considerados como resistente a sulfatos, pois satisfazem o critério proposto por IRASSAR (1990).

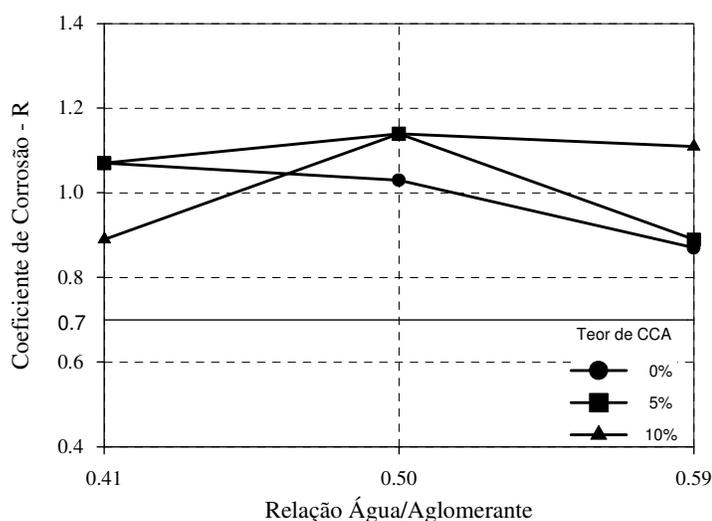


Figura 5.21 - Coeficientes de corrosão (R), aos 77 dias, obtidos para os corpos-de-prova com adição de CCA

Quanto ao aspecto visual, os micro-prismas de argamassa apresentaram fissuração generalizada e de forma acentuada, entre os 77 e 100 dias de imersão em solução agressiva. A fissuração foi comum às arestas sendo que algumas vezes os micro-prismas apresentaram uma

leve curvatura. Não se constatou diferenças significativas entre os corpos-de-prova com adição de SA ou CCA.

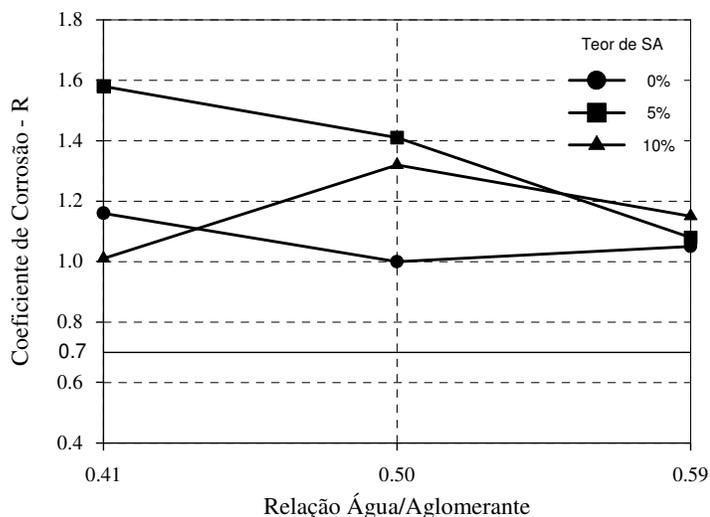


Figura 5.22 - Coeficientes de corrosão (R), aos 77 dias, obtidos para os corpos-de-prova com adição de SA

b) Modelo Matemático para a Estimativa da Resistência a Sulfatos.

Vários autores, entre eles, SOLACOLU et al. (1976), JASPERS (1977) e IRASSAR (1990), analisando o mecanismo do ataque por sulfatos, através do método de imersão de micro-prismas de argamassa, propuseram modelos matemáticos que permitem avaliar a evolução da resistência em todos os estágios do ataque.

Através da identificação dos principais fatores e suas interações, que têm influência significativa sobre a resistência dos corpos-de-prova de argamassas, e com base no modelo proposto por IRASSAR (1990), foi possível definir um modelo de regressão múltipla que representasse a evolução do ataque por sulfatos com o tempo, com um ajuste satisfatório aos dados experimentais.

O modelo matemático para a estimativa da resistência a sulfatos, resultou na seguinte expressão:

$$f = K_0 + K_1 \cdot e^{-k_2 \cdot g/c} \cdot \ln(t) + K_3 \cdot e^{-k_2 \cdot g/c} \cdot [\ln(t)]^2 \quad (5.1)$$

Onde t é o tempo de exposição a solução de sulfatos; a/c a relação água/aglomerante e K_0 , K_1 , K_2 e K_3 são constantes a serem determinadas.

Ressalta-se que o modelo proposto inclui todos os efeitos principais que se mostraram significativos na análise de variância, apresentados na Tabela 5.11. O efeito da relação água/aglomerante aparece na forma exponencial, reproduzindo a evolução da resistência com o inverso do expoente da relação água/aglomerante, e o efeito do tempo apresenta-se sobre forma quadrática.

As constantes K_0 , K_1 , K_2 e K_3 foram determinadas através de estimativas iniciais. Os valores encontrados foram o resultado de sucessivas interações até a convergência do sistema. Para os dados obtidos no programa experimental, os valores destas constantes resultaram:

$$K_0 = -33,47$$

$$K_1 = 26,80$$

$$K_2 = 0,51$$

$$K_3 = -3,03$$

Na Figura 5.23 são apresentadas as curvas de variação da resistência a tração na flexão com os diferentes fatores analisados, onde os pontos isolados representam os valores experimentais.

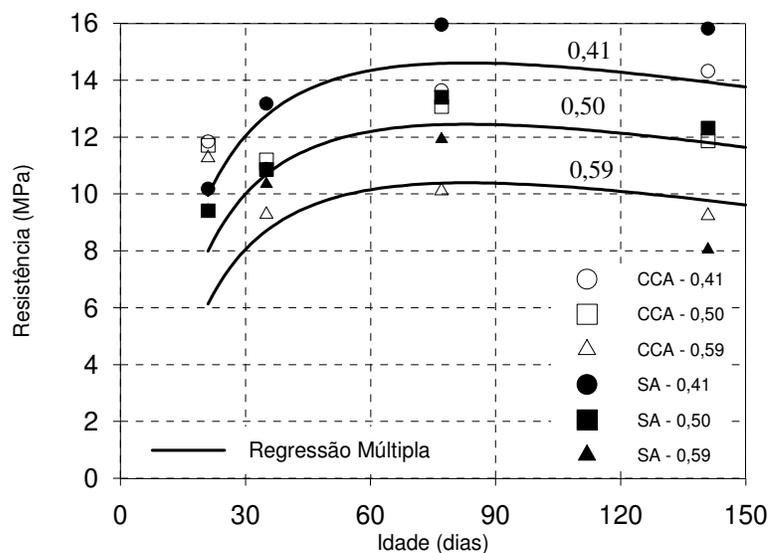


Figura 5.23 - Curvas representativas da evolução da resistência à flexão dos micro-prismas de argamassa, para os fatores analisados.

Observa-se na Figura 5.23 que a dispersão dos dados é bem equilibrada em relação ao modelo, indicando que a expressão proposta ajusta-se bem aos dados experimentais. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,89.

A adoção de diferentes relações água/aglomerante, contrariamente ao que preconiza o ensaio Koch e Steinegger, evidenciou a importância deste fator na avaliação da resistência frente ao ataque por sulfatos. Esta constatação é consubstanciada pelos relatos encontrados na literatura, que indicam que a relação água/aglomerante é a variável mais significativa frente a agressão por sulfatos.

Da mesma forma que foi constatada por IRASSAR (1990), a variação da resistência em sulfatos para os dados experimentais analisados apresentou também o seu valor máximo em torno de 80 dias. Este modelo pode servir de referência na estimativa de valores de resistência a tração, de cimentos com adições de sílica ativa e cinza de casca de arroz, para qualquer teor de adição em função do fator água/aglomerante, frente ao ataque de sulfatos. Comparado-se o modelo proposto, ao modelo estabelecido por IRASSAR (1990), constata-se a semelhança entre os dois, e observa-se que os pontos experimentais correspondentes às adições utilizadas apresentaram valores maiores.

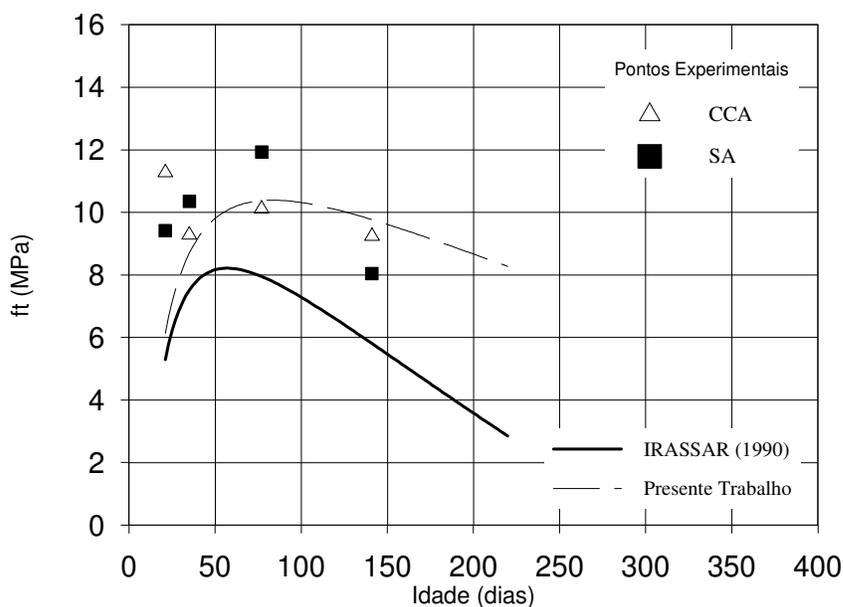


Figura 5.24 - Comparação entre o modelo proposto por IRASSAR (1990), e o modelo proposto no presente trabalho, para avaliação da resistência à flexão de micro-prismas de argamassa submetidos ao ataque de sulfatos.

5.4 - ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

O tipo, a quantidade, o tamanho, a forma, e a distribuição das fases presentes em um sólido constituem a sua *estrutura*. A *estrutura* visível à vista humana é chamada de *macroestrutura* e a porção da macroestrutura aumentada microscopicamente é chamada de *microestrutura*.

O progresso no campo dos materiais resultou principalmente do reconhecimento do princípio de que as propriedades de um material tem origem na estrutura interna, em outras palavras, as propriedades podem ser modificadas por mudanças adequadas na *estrutura* do material (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A análise da microestrutura foi realizada no presente trabalho com o objetivo de avaliar, de forma qualitativa, as alterações causadas pelos sulfatos na microestrutura do concreto e da argamassa e a influência da adição de pozolanas sobre estas alterações.

O modo de operação do microscópio utilizado, por elétrons secundários (*secondary electron mode*), produz imagens com a impressão virtual de tridimensionalidade, nas quais os contrastes derivam predominantemente da topografia superficial da amostra. De acordo com SARKAR (1992), a imagem do MEV por elétrons secundários é fácil de ser interpretada, especialmente em combinação com EXDA (análise de energia dispersiva de raios-x), e uma das grandes vantagens no seu uso é possibilitar o exame de espécimes do material fraturado.

No modo de operação retro-espalhado (*back-scatter mode*), mais utilizado para análise da microestrutura de concretos e pastas (SARKAR, 1992), não disponível no equipamento utilizado, além da topografia superficial, é possível se discriminar áreas de diferentes composições químicas.

STUTZMAN (1994) afirma que o MEV por elétrons retro-espalhado (*back-scatter mode*) é a técnica ideal para se distinguir fases da microestrutura, além de possibilitar uma análise química quantitativa e qualitativa.

Esta técnica foi utilizada com sucesso por DAL MOLIN (1994) ao estudar a microestrutura de concretos de alta resistência moldados com adição de sílica ativa. Nas fotografias apresentadas pela referida autora pode ser identificada facilmente a influência da adição de sílica ativa na microestrutura das misturas analisadas. Nas misturas com sílica ativa a estrutura interna apresenta-se mais densa e homogênea, o que justifica o incremento normalmente obtido com a adição.

Na tentativa de avaliar a influência da incorporação de adições minerais e da relação água/aglomerante, fatores mais significativos na resistência a sulfatos, escolheu-se para a análise da microestrutura as amostras equivalentes aos níveis mais altos e mais baixos destes fatores. Assim a influência da relação água/aglomerante foi feita entre a comparação de micrografias de corpos-de-prova de relações 0,41 e 0,69. Da mesma forma a influência da adição da cinza de casca de arroz foi feita através da comparação entre as micrografias com 0% e 10 % de CCA.

Foram descartadas as micrografias correspondentes aos corpos-de-prova de argamassa com adição de sílica ativa e aos corpos-de-prova de concreto com adição de cinza de casca de arroz, por não apresentarem definição suficiente para que pudessem ser analisadas.

Cabe salientar que a análise da microestrutura consiste em uma tarefa complexa pois vários fatores, como por exemplo, o período de hidratação, a relação água/aglomerante, a quantidade de aditivo utilizada na moldagem influenciam na formação de determinados compostos. Portanto a análise das micrografias apresentadas consistiu apenas de uma identificação visual de alguns elementos com base em características e referências encontradas em outros trabalhos como os de MONTEIRO et al. (1985), SARKAR (1992) e MEHTA e MONTEIRO (1994).

Utilizou-se as letras (A) para indicar o agregado graúdo, (P) para indicar poros, (H) para os cristais hexagonais de hidróxido de cálcio e (E) para a presença de etringita.

As Figuras 5.25 a 5.27, apresentam as fotografias das amostras, obtidas a partir de imagens de elétrons secundários de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), onde pode-se observar os seguintes aspectos:

a) Quanto a relação água/aglomerante

Comparando-se a Figura 5.25 com a Figura 5.26 pode-se perceber a diferença existente na microestrutura de misturas de relação água/aglomerante mais elevada, em comparação com as misturas de menor relação água/aglomerante.

Observa-se nos corpos-de-prova de maior relação água/aglomerante, a formação de áreas com maior porosidade (Figura 5.26 a) contrariamente às amostras com menor relação água/aglomerante (Figura 5.25 a) onde a matriz mostra-se bem mais densa.

b) Quanto a incorporação de cinza de casca de arroz

Embora as micrografias analisadas sejam relativas a corpos-de-prova de argamassa, onde a incorporação de adições minerais não se dá de forma tão efetiva, pela inexistência da zona de transição, pode-se observar que a microestrutura dos corpos-de-prova com adição de CCA (Figuras 5.25 (c) e 5.26 (c)) apresentam-se mais homogêneas. Nota-se, também um maior cobrimento do agregado miúdo por produtos de hidratação, provavelmente em função da presença da adição, provocando uma forte aderência entre a pasta e o agregado.

c) Quanto a agressão por sulfatos

O fenômeno de reação expansiva provocado pela presença de sulfatos pode ser observado nas Figuras 5.25 (b) e (d), e 5.26 (b) e (d). Observa-se, a formação de fissuras de aspecto esbranquiçado (1), provavelmente oriundas do fenômeno de reação expansiva devido à presença de sulfatos, principalmente nos corpos-de-prova sem adição de CCA, Figuras 5.25 (d) e 5.26 (d).

Segundo MEHTA, (1983) as expansões que ocorrem no material devido a presença de sulfatos, estão associadas a formação de etringita. Além da formação de etringita, observa-se também a formação de gipsita como resultado de reações por troca de cátions. MEHTA e MONTEIRO (1994) afirmam que tanto o C-S-H da pasta de cimento Portland, quanto o hidróxido de cálcio podem ser convertidos em gipsita pelo ataque de sulfatos, dependendo do tipo de cátion presente na solução (Na^+ ou Mg_2^+).

GOLLOP e TAYLOR (1992), analisando pastas de cimento Portland, estocadas durante 6 meses em solução de sulfato de sódio, através do MEV, detectaram a formação de etringita, o desaparecimento do hidróxido de cálcio, uma parcial descalcificação do C-S-H e a precipitação de gesso. A precipitação de gesso (comprovada pelo EXDA¹) foi detectada através da formação de nervuras claras, que ocorreram de forma sub-paralela a superfície, com a qual foi associado o aparecimento de fissuras.

Observando-se as Figuras 5.25 (b) e 5.26 (b) nota-se da mesma forma descrita pelos referidos autores, o aparecimento de pontos claros também sub-paralelos a superfície da amostra, que podem indicar a formação de gesso. Uma análise de difração de raios-x seria necessária a fim de confirmar a identificação dos elementos.

¹ Energia dispersiva de raios-x

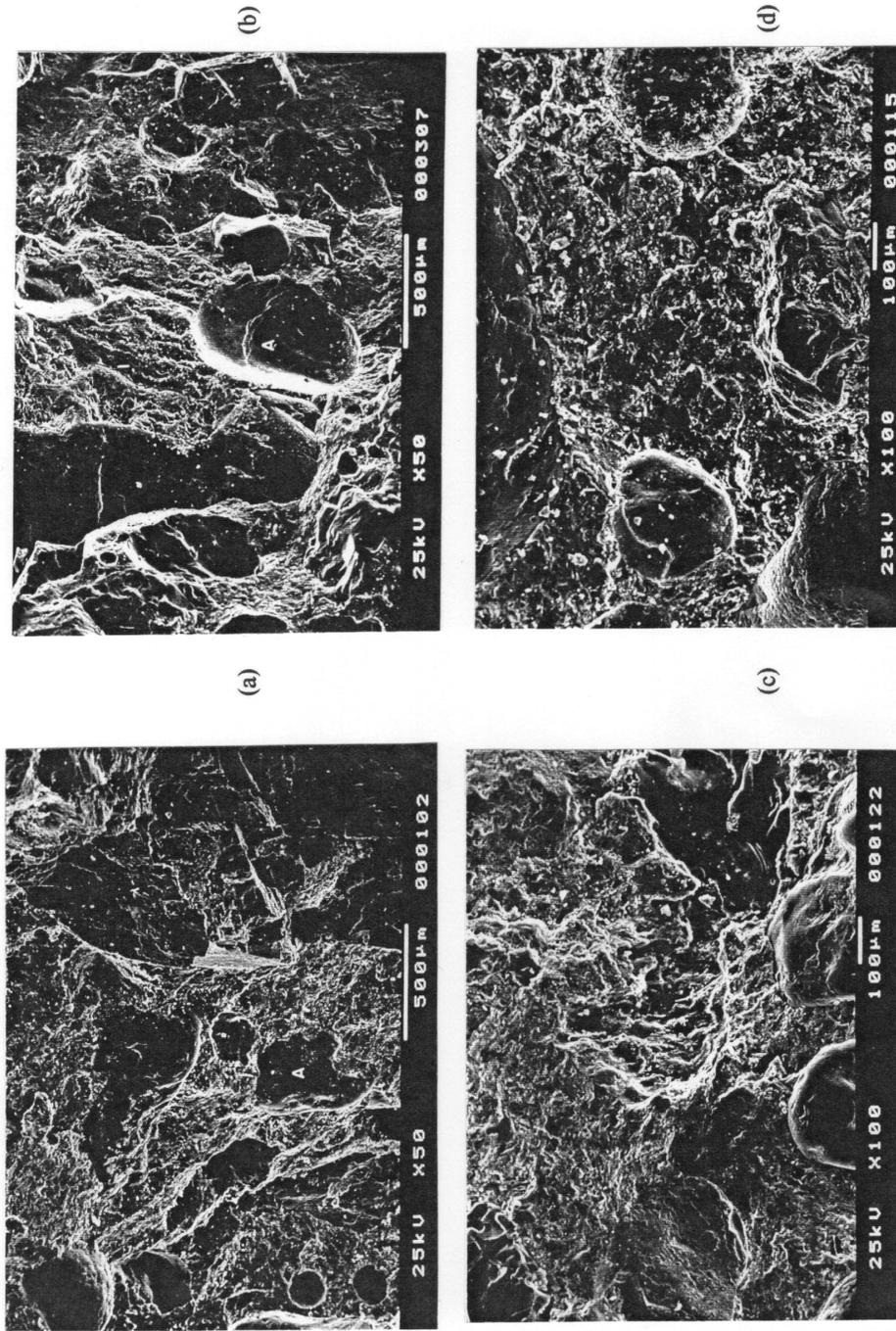


Figura 5.25 - Microscopia de Eletrônica de Varredura; amostras de argamassas com CCA, aos 141 dias de imersão em sulfatos) e relação água/aglomerante de 0,41; (a) sem adição, testemunho; (b) sem adição, agressão; (c) com 10% de adição, testemunho; (d) com 10% de adição, agressão.

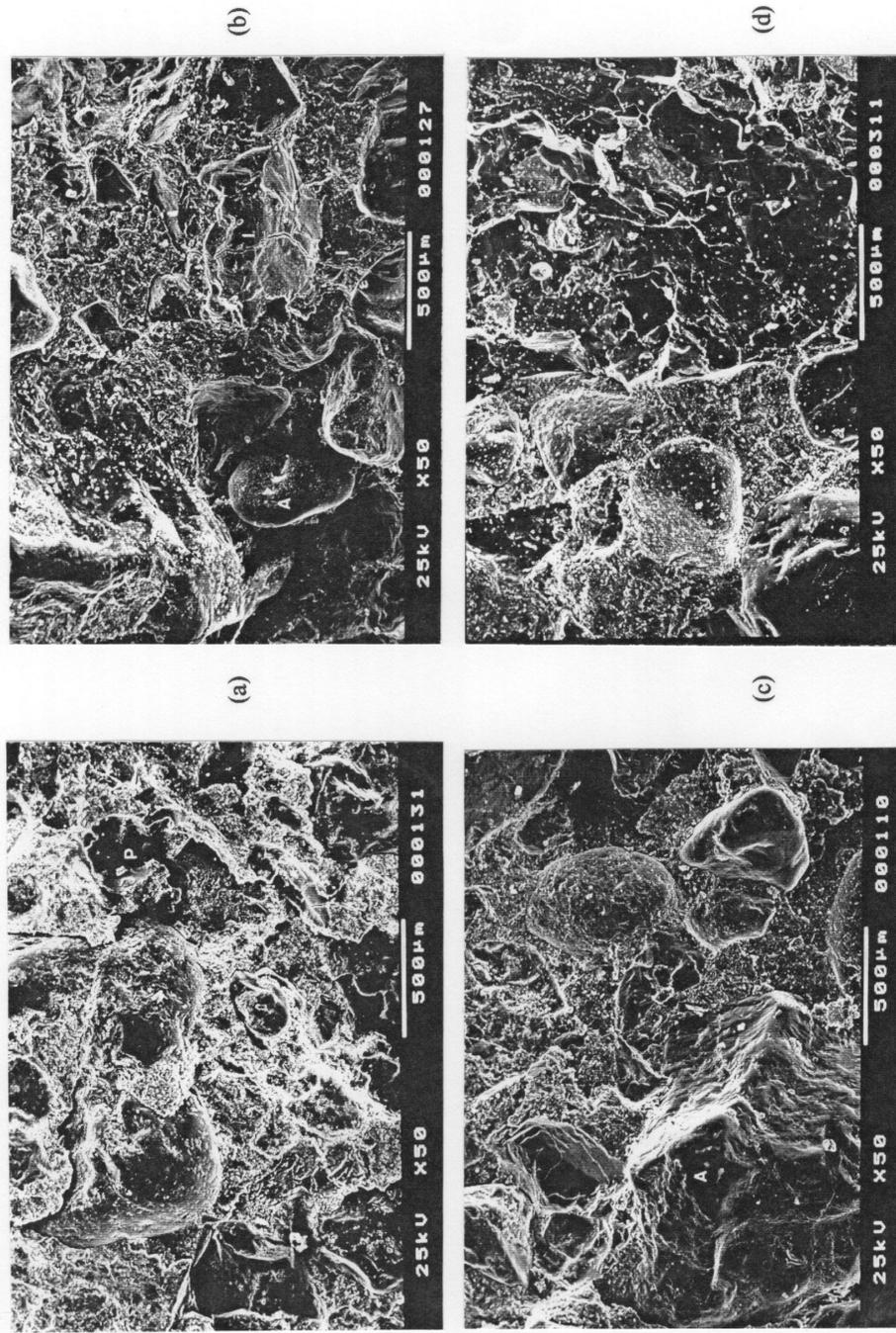


Figura 5.26 - Microscopia de Eletrônica de Varredura, amostras de argamassas com CCA, aos 141 dias de imersão em sulfatos) e relação água/aglomerante de 0,59; (a) sem adição, testemunho; (b) sem adição, agressão; (c) com 10% de adição, testemunho; (d) com 10% de adição, agressão.

Na Figura 5.27 constata-se a presença intensa de cristais aciculares, possivelmente etringita, em amostra sem adição e relação água/aglomerante de 0,59. Tal fato confirma a presença dos produtos resultantes da agressão por sulfatos.

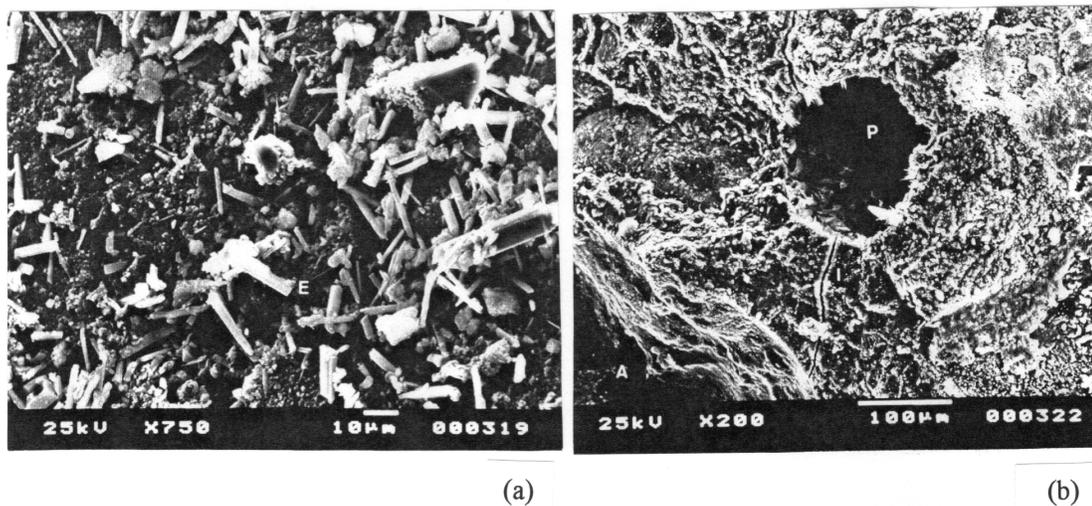


Figura 5.27 - Cristais aciculares observados em amostra de relação água/aglomerante 0,59 sem adição de CCA: (a) vista da lateral do corpo-de-prova, (b) detalhe de um poro

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da análise e discussão dos resultados experimentais, apresentadas no Capítulo 5, são apresentadas neste capítulo algumas conclusões, válidas dentro das condições e limites específicos do estudo realizado. Posteriormente, a título de prosseguimento no estudo da utilização da cinza de casca de arroz como adição mineral, faz-se sugestões de alguns aspectos que necessitam ser estudados.

6.1 - Conclusões

O presente trabalho abordou a questão da utilização da cinza da casca de arroz, em concretos como adição mineral com vistas à durabilidade, em especial a ação agressiva de íons sulfatos. Analisando-se os resultados obtidos no programa experimental, e com base na revisão bibliográfica, as seguintes conclusões podem ser feitas:

a) Quanto a utilização da cinza da casca de arroz como adição mineral

A cinza de casca de arroz, queimada a temperatura controlada, apresenta características físicas e químicas que lhe conferem propriedades importantes para a sua utilização como adição mineral. Através dos resultados obtidos no presente trabalho, concluiu-se que, o material apresenta efeito significativo sobre a resistência à compressão e à tração de concretos. Para a resistência à compressão, foram identificados aumentos médios acima de 10% para adições de 10% de CCA, enquanto que para a resistência à tração estes ganhos foram da ordem de 17%.

b) Quanto à utilização da cinza de casca de arroz em concretos submetidos a agentes agressivos do tipo íons sulfato.

De forma geral a adição de cinza de casca de arroz apresentou uma influência significativa na resistência à tração e à compressão após 120 dias de imersão em solução de

sulfatos. Constatou-se uma influência estatisticamente significativa da incorporação de cinza de casca de arroz na resistência a sulfatos, tanto medida por compressão como por tração. O aumento médio verificado foi de 12% e 30% respectivamente na compressão e tração.

c) Quanto aos ensaios utilizados na avaliação da resistência a sulfatos

Em função dos resultados obtidos constatou-se que a ordem de influência dos efeitos estatisticamente significativos, no ataque por sulfatos, sobre a resistência à tração e à compressão, dos diferentes fatores estudados foi a mesma. Sendo que, para os dois ensaios a relação água/aglomerante revelou-se a variável mais significativa na evolução do ataque por sulfatos.

Constatou-se uma correlação do tipo $f_t = 0,14 f_c$ ($r^2 = 0,98$), entre a resistência à tração e à compressão do concreto frente ao ataque por sulfatos, indicando que ambas representam de forma adequada o comportamento do concreto frente ao agente agressivo. No entanto a utilização combinada de ensaios de variação da resistência mecânica e avaliação da perda de massa ou de mudanças na porosidade, parece constituir a forma mais adequada de avaliação do processo de agressão como um todo. Além disso, parece conveniente prolongar o espaço de tempo do ensaio, visto que a evolução do ataque por sulfatos em concreto se dá de forma lenta.

d) Quanto a utilização de ensaios de micro-prismas de argamassa para a avaliação da resistência a sulfatos de adições minerais.

Entre os diferentes fatores estudados a relação água/aglomerante, a idade e o tipo de cura mostraram efeito estatisticamente significativo na resistência à flexão medida em micro-prismas de argamassa, sendo que, a relação água/aglomerante, foi a variável mais significativa

O comportamento apresentado pelos micro-prismas de argamassa com adição de cinza de casca de arroz e sílica ativa, frente ao ataque de sulfatos, mostrou-se semelhante, para o nível de significância adotado. Os corpos-de-prova com adição de sílica ativa mostraram uma tendência, dentro do mesmo grupo de relação água/aglomerante, a valores máximos de resistência próximo à 80 dias e a valores mínimos próximo à 140 dias, enquanto que os corpos-de-prova com adição de cinza de casca de arroz apresentaram valores máximos e mínimos inferiores. O comportamento frente ao ataque por sulfatos de argamassas com adição de sílica ativa e cinza de casca de arroz pode ser representado pelo seguinte modelo matemático obtido por uma regressão não-linear múltipla:

$$f = K_0 + K_1 \cdot e^{-k_2 \cdot g/c} \cdot \ln(t) + K_3 \cdot e^{-k_2 \cdot g/c} \cdot [\ln(t)]^2$$

Onde t é o tempo de exposição a solução de sulfatos; a/c a relação água/aglomerante e K_0 , K_1 , K_2 e K_3 são constantes a serem determinadas.

Para os dados obtidos no programa experimental, os valores destas constantes resultaram: $K_0 = -33,47$; $K_1 = 26,8$; $K_2 = 0,51$ e $K_3 = -3,03$.

O método proposto mostrou-se apropriado para a avaliação da resistência à sulfatos e evidenciou a importância da relação água/aglomerante.

e) Quanto à microestrutura

A análise da microestrutura permitiu a visualização de alguns dos fatores influentes no ataque por sulfatos bem, como dos efeitos gerados através das reações expansivas responsáveis pelas mudanças nas propriedades mecânicas do material.

6.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

No desenvolvimento do trabalho surgiram muitos aspectos que necessitam ser estudados, e que devido às limitações do programa experimental não puderam ser abrangidos. A título de sugestões para a ampliação e prosseguimento do estudo da utilização da cinza da casca de arroz como adição mineral, visando aspectos de durabilidade, propõe-se as seguintes questões:

- A verificação do comportamento da adição de cinza de casca de arroz quanto à permeabilidade e movimentação da água.
- A verificação do comportamento de concretos com adição da cinza de casca de arroz em relação a outros aspectos da durabilidade, como a penetração de cloretos e a carbonatação.
- A avaliação da resistência a sulfatos em concretos e argamassas em idades superiores a 120 dias.
- O acompanhamento na mudança da microestrutura provocada pela agressão de sulfatos através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x e análise de energia dispersiva, na tentativa de identificar as transformações físico-químicas ocorridas durante todos os estágios do processo de degradação.
- A ampliação dos estudos com relação a atividade pozolânica da cinza de casca de arroz, tomando como ponto de partida as metodologias sugeridas por LUXAN (1989) e ZAMPIERE (1993).
- A verificação da correlação entre atividade pozolânica e resistência à compressão, de concretos, com cinzas de casca de arroz queimadas a diferentes temperaturas.
- O estudo da determinação da influência do tempo de moagem, nas características físicas e atividade pozolânica da CCA, com o intuito de obter uma otimização deste processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M.F.; SALLA, J.M. **Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón**. IETCC, Madrid, 1996. 285p.
- AL-KHALAF, M.N. & YOUSIFT, H.A. Use of rice husk ash in concrete. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 6, n.4, 1984, p. 241-248.
- AMARAL, C. K.; TEIXEIRA FILHO, F.J. Influência do Tipo de Cimento na Porosidade, Capilaridade e Permeabilidade das Pastas, Argamassas e Concretos. **Seminário FS-585**. Programa de Pós-Graduação em Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. Junho, 1987, 39p.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Admixtures for Concrete, ACI Comitee 212. **American Concrete Institute** (ACI 212.1 R-81), Detroit, 1981.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. **Annual Book of ASTM Standards** Standard Specification for Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. ASTM C 618. Philadelphia, 1978.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. **Annual Book of ASTM Standards**. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. ASTM C 1012. Philadelphia, 1989.
- ANDRADE, W. P.de; SANTOS, M.C.; FONTOURA, J.T.F. **Estudo da Atividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz**. Furnas Centrais Elétricas S.A. Relatório DCT. T. 1.055.93-R0, Laboratório de Concreto, Goiânia, 1993.

ASLAM, M.; SRIVASTAVA, R.S.; MINOCHA, A.K. Durability of Concrete in Sulphurous Atmosphere. **Indian Concrete Journal**, 1987. p. 135-138.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados para concreto: NBR 7211**. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado-determinação da composição granulométrica: NBR 7217**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado-determinação de impurezas orgânicas húmicas em agregado miúdo: NBR 7220**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **Agregado graúdo-determinação do índice de forma pelo método do paquímetro: NBR 7809**. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **Agregado-determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do Frasco de Chapman: NBR 9776**. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **Agregado-determinação da absorção e da massa específica de agregado graúdo: NBR 9937**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado em estado compactado e seco-determinação da massa unitária: NBR 7810**. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimentos-método da determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico: NBR 5753**. Rio de Janeiro, 1980.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó-determinação da massa específica: NBR 6474**. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland-determinação da resistência à compressão: NBR 7215**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó-determinação da finura por meio da peneira 0,044 mm (Número 325):** NBR 9202, Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland-determinação da finura por meio da peneira número 200:** NBR 11579, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland-determinação dos tempos de pega:** NBR 11581, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó-determinação da área específica:** NBR 7224, Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto- Procedimento:** NBR 5738. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto:** NBR 5739. Rio de Janeiro, 1974.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto-determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone:** NBR 7223. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto-determinação da resistência à tração na flexão em corpos-de-prova prismáticos:** NBR 12142. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos-determinação de atividade pozolânica-índice de atividade pozolânica com cal:** NBR 5751. Rio de Janeiro, 1977.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos-determinação de atividade pozolânica com cimento Portland-índice de atividade pozolânica com cimento:** NBR 5752. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos-determinação da eficiência de materiais pozolânicos em evitar a expansão do concreto devido a reação álcali-agregado - Método de Ensaio:** NBR 12651. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Câmaras úmidas para a cura de corpos-de-prova de cimento e concreto:** NBR 9479. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos-especificação:** NBR 12653. Rio de Janeiro, 1992.

BARTHA, P.; HUPPERTZ, E.A. Structure and Crystallization of Sílica in Rice Husk. In: **Internacional Conference on the Utilization of Rice By-Products**, Valencia, Spain, 1974. Proceedings...Valencia: IATA, 1977, p.89-98.

BERRY, E.E.; MALHOTRA, V.M. Fly Ash in Concrete. In: **Supplementary Cementing Materials for Concrete**, CANMET, Canadá, 1987, p. 37-144. (SP 86-8E)

BOATENG, A.A.; SKEETE, D.A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience. **Cement and Concrete Research**, Vol.20, 1990, p. 795-802.

CALLEJA, M. Durability of Concrete. In: **International Congress of the Chemistry the Cement. 7th**. Paris, 1980,2 v, v.1.

CALLEJA, M. Adiciones y cementos con adiciones. **Materiales de Construcción**, N^o190-191, 1983, p. 25-52.

CALLEJA, M. Future Trends in the Research of the Structure, Properties and Behaviour of Blended Cements. In: **International Congress of the Chemistry the Cement.8th**. Rio de Janeiro, 1986, v.1, p 233-248.

CAMPITELI, V.C. **Porosidade do concreto**. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1987. 13p. (BT-09/87)

- CÁNOVAS, M.F. **Patologia e Terapia do Concreto Armado**. São Paulo. Ed. Pini, 1988. 522p.
- CINCOTTO, M. A.; KAUPATEZ, R.M.Z. Seleção de materiais quanto à atividade pozolânica. **Tecnologia de Edificações**, Pini, São Paulo, 1988, p.23-26.
- CINCOTTO, M. A.; AGOPYAN, V.; JOHN, V.M. Optimization of Rice Husk ash Production. In: **Vegetable Plants and their Fibres as Building Materials**. RILEM SYMPOSIUM. Salvador, Bahia, Brasil, 1990. Proceedings...: H.S.SOBRAL, 1990, p.334-342.
- COHEN, M.D.; MATHER, B. Sulfate Attack on Concrete-Research Needs. **ACI Materials Journal**, 1991, p. 62-69.
- COOK, D.J. Rice Husk Ash. **Concrete Technology and Design**, Vol 3, Surrey University Press, London, 1986, p 171-196.
- COOK, D.J.; PAMA, R.P.; DAMER, S.A. The behaviour of concrete and cement containing rice husk ash. Proceedings: **Conference on Hydraulic Cement Pastes**. Cement and Concrete Association., London, 1976, p. 268-282.
- COLLEPARDI, M. Concrete Deterioration from Sulfate and Acid Attacks. Course on Durability of Concrete. In: **International Congress High-Performance Concrete-Performance and Quality of Concrete Structures**, Santa Catarina, Brasil, 1990. Proceedings... Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina, 1996, 2v, v.1.
- COMITE EURO-INTERNACIONAL DU BETON (CEB). **Durable Concrete Structures** CEB, Design Guide. Bulletin D'information 182. paris, 1989. 268p.
- COMPANHIA ESTADUAL DE TRATAMENTO DE ESGOTOS E SANEAMENTO BÁSICO (CETESB)-**Agressividade do Meio ao Concreto-Classificação**. Norma Interna L1.007. São Paulo.

- DAL MOLIN, D.C.C. **Contribuição ao Estudo das Propriedades Mecânicas de Concreto de Alta Resistência com Adições de Microssilica**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- DASS, A. Pozzolanicity of rice husk ash. In: **CIB Congress. 9th. To build and take care of what we have built with limited resources - Building Materials and Components**. Stockolm, CIB 83, vol 4, 1983, p.85-96.
- FARIAS, J.A. **Cimento para alvenaria utilizando cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1990.
- FELDMAN, R.P. Pore Structure, Permeability and Diffusivity as related to Durability. In: **International Congress on the Chemistry of Cements. 8th**, Rio de Janeiro, 1986. p. 336-356.
- FERREIRA, A.A. **Influência da temperatura de queima da cinza de casca de arroz na pozolanicidade e microestrutura do concreto**. Seminário da disciplina de Novos Materiais, Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- FORNASIER, R. S. **Porosidade e permeabilidade do concreto de alto desempenho com microssilica**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- GUEDERT, L.O. **Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica do Aproveitamento da Cinza de Casca de Arroz como Material Pozolânico**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
- GJØRV, O.E.; SHAH, S.P. Testing Methods for Concrete Durability. **Matériaux et Constructions**. Paris, v.4 (23), 1971, p.295-304.

- GOLLOP, R.S.; TAYLOR, H.F.W. Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack. Ordinary Portland Cement Paste. **Cement and Concrete Research**, Vol.22, 1992, p.1027-1038.
- GONZÁLES, M.A. Ambito de Aplicacion de los ensayos ASTM para la determinacion de la resistencia a los sulfatos del cemento Portland. In: **XII Reunión Técnica Dra. Haydée V. Armándola**. Proceedings... Asociación Argentina de Tecnologia del Hormigón, Argentina, 1995, p. 271-285.
- HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto**, Ed. Pini, São Paulo, 1992, 349 p.
- HOOTON, R.D. The reactivity and Hydration products of blast-furnace slag. In: **Supplementary Cementing Materials for Concrete**, CANMET, Canadá, p. 247-280, 1987. (SP 86-8E)
- HOUSTON, D.F. Rice Hulls. In: **Rice: Chemistry and Technology**. American Association Cereal Chemists (AACC), USA, 1972, p. 301-352.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, Vol.7, N° 6, Rio de Janeiro, 1995, p. 1-80.
- IRASSAR, E.F. Sulfate Resistance of Blended Cement: Prediction and Relation with Flexural Strength. **Cement and Concrete Research**, Vol.20, 1990, p 209-218
- IRASSAR, E.F; BATIC, O. Resistencia a los sulfatos del cemento Portland normal con ceniza volante. **Materiales de Construccion**, Vol.39, 1989, p 11-20.
- IRASSAR, E.F; DI MAIO, A.; BATIC, O.R. Deterioro del Hormigón por cristalización de sales. In: **XII Reunión Técnica Dra. Haydée V. Armándola**. Proceedings... Asociación Argentina de Tecnologia del Hormigón, Argentina, 1995, p. 229-239.
- ISAIA, G.C.; HELENE, P.R.L. Durabilidade do concreto de alto desempenho com pozolanas. In: **Seminário sobre a Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto**. Porto Alegre, 1993, p.13-33.

ISAIA, G.C. **Metodologia de avaliação técnica-econômica de concreto de alta resistência com elevados teores de cinzas volantes**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

ISAIA, G.C. **Efeito de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um Estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

JAMES, J.; RAO, M.S. Reactivity of rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, Vol.16, 1986, p 296-302.

JASPERS, M.J. Contribution à l'étude expérimentale de la résistance chimique des ciments mesurée selon la méthode d'immersion de microprismes (MIM) en solution agressive. **Revue des Matériaux de Constuction**, n 701, v.1, 1977, p. 51-58.

JOHN, V.M.; AROZTEGUI, J.M. **Durabilidade e Vida Útil dos Edifícios**. Caderno de Engenharia. CE - 05. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, 1985, 30p.

JOLICOUER, C.; SIMARD, M.A.; TO, T.C.; SHARMAN, J.; ZAMOJSKA, Z.; DUPUIS, M.; SPIRATOS, N.; DOUGLAS, E.; MALHOTRA, V.M. Chemical activation of blast-furnace slag: An overview and systematic experimental investigation. In: **Advances in Concrete Technology**, CANMET, Canadá, 1994, p.483-499.

JOSHI, R.C. Effect of a Sub-bituminous Fly Ash and Its Fineness on Sulphate Resistance of Sand-Cement Mortars. **Durability of Building Materias**, v.4, 1987, p.271-286.

KALOUSEK, G.L.; PORTER, L.C.; BENTON, E.J. Concrete for Long-Time Service in Sulfate Environment. **Cement and Concrete Research**, v.2, n.1, 1972, p. 79-89.

KAYYALI, O.A. Porosity and Compressive Strength of Cement Paste in Sulphate Solution. **Cement and Concrete Research**, v.19, 1989, p.423-433.

- KHAN, M.H.; MOHAN, K.; TAYLOR, H.F.W. Pastes of Tricalcium Silicate with Rice Husk Ash. **Cement and Concrete Research**, v.15, 1985, p.89-92.
- KOCH, A.; STEINEGGER, H. Ein Schnellprüfverfahren für Zement auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. In: **Zement-Kalk-Gips**, n7, Jul., 1960, p.317- 324.
- KULAKOWSKI, M.P. **Argamassa com adição de microssílica para reparos estruturais: estudo da penetração de cloretos**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- LAWRENCE, C.D. Sulphate Attack on Concrete. **Magazine of Concrete Research**, n. 153, 1990. p. 249-264.
- LEA, F.M. The Chemistry of Cement and Concrete. **Chemical Publishing Company**, 1971, p 1-10
- LUXAN, M.P. Rapide evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v.19, 1989, p. 63-68.
- LUXAN, M.P; VAZQUEZ, T. El gel de sílice como puzolana - patron: su enérgica actividad y sus limitaciones. **Materiales de Construcción**, Nº 160, Madrid, 1975, p. 79-95.
- MALHOTRA, V.M. Fly Ash, Slag, Silica Fume, and Rice-Husk Ash in Concrete: A Review. **Concrete International**, 1993, p. 23-28.
- MALHOTRA, V.M.; CARETTE, G.G.; SIVASUNDARAM, V. Role of silica fume in concrete - a review. In: MALHOTRA, V.M. **Advances in Concrete Technology**. Ottawa: Energy Mines and Resources, 1992, p. 925-991.
- MATTA, Z.G. Deterioration of Concrete Structures in the Arabian Gulf. **Concrete International**, 1993. p. 33-36.
- MEHTA, P.K. Properties of Blended Cements Made from Rice Husk. **ACI Journal**, v.74, N.9, 1977, p. 440-442.

- MEHTA, P.K. **Performance of Concrete in Marine Environment**. ACI SP-65, 1980, p 1-20.
- MEHTA, P.K. Mechanism of Sulphate Attack on Portland Cement Concrete - Another Look. **Cement and Concrete Research**, v. 13, 1983, p. 401-406.
- MEHTA, P.K. Pozzolanic and cementitious byproducts as mineral for concrete - a critical review. In: **Fly Ash, silica fume, slag & other mineral by-products in concrete**. Detroit, v.1, 1983, p. 1-45. (SP-79)
- MEHTA, P.K. Hardened Cement Paste-Microstructure and Its Relationship to Properties. In : **International Congress on the Chemistry of Cements**. 8th, Rio de Janeiro, 1986, v.1, p.113-121.
- MEHTA, P.K. Natural Pozolans. In: **Supplementary Cementing Materials for Concrete**, CANMET, Canadá, 1987, p. 3-31. (SP 86-8E)
- MEHTA, P.K. Mineral Admixtures. **Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science, and Technology**. Ed. V.S. Ramachandran, Ottawa, Canadá, 1990, p.303-333.
- MEHTA, P.K. Rice Husk Ash - A unique supplementary cementing material. In: **Advances in Concrete Technology**, Athens, 1992. Proceedings...Ontario: CANMET, 2^a edição, 1992, p.419-443.
- MEHTA, P.K. Durability of concrete-Fifty years of progress? In: **Seminário sobre a Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto**. Porto Alegre, 1993. (Anexo aos anais)
- MEHTA, P.K.; POLIVKA, M. Sulfate Resistance of Cement Concretes. In: **Symposium on Durability of Concrete**. Proceedings... American Concrete Institute, Detroit, 1975, p.367-379. (SP 47-17)
- MEHTA, P.K.; GJØRV, O.E. A new test for sulfate resistance. **Journal of Testing and Evaluation**, v.2, n.6, Nov.1975. p.510-514.

- MEHTA, P.K.; PITT, N. A new process of rice husk utilization. In: **Internacional Conference on the Utilization of Rice By-Products**, Valencia, Spain, 1974. Proceedings...Valencia: IATA, 1977, p.45-58.
- MEHTA, P.K.; GERWICK, B.C.J. Cracking-Corrosion Interaction in Concrete Exposed to Marine Environment. **Concrete International**, 1982, p. 45-51.
- MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais**. Ed. Pini, São Paulo, 1994.
- MEHTA, P. K.; MALHOTRA, V.M. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. Advances in Concrete Technology, Vol 1, CANMET, Canadá, 1996.
- MIELNEZ, R.C. Mineral Admixtures - History and Background. **Concrete International**, Vol.5, N° 8, 1983, p. 34-42.
- MOHANTY, T.K. Use of Rice Husk Ash in the Manufacture of Portland Cement. **Cement**, N.1, v. 8, 1974, p. 13-15.
- MONTEIRO, P.J.M; MASO, J.C.; OLLIVER, J.P. The Aggregate-Mortar Interface. **Cement and Concrete Research**. Vol. 15, 1985, p. 953-958.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. New York: John Wiley and Sons, 1986.
- MORAES, M.F. **Algumas propriedades mecânicas do concreto com microsilica**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 1990.
- NAGATAKI, S. Mineral Admixtures in concrete: state of the art and trends. In: MEHTA, P. K. V. Mohan Malhotra Symposium-**Concrete Technology Past, Present, and Future**. Berkeley, 1994. Proceedings... Detroit, American Concrete Institute, 1994, p. 447-483. (SP-144)

- NANNI, L.F.; RIBEIRO, J.L. **Planejamento e Avaliação de Experimentos**, 2 ed. CPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 1992, 213p.(Caderno Técnico 30)
- NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. Ed. Pini, São Paulo, 1982.
- NEVILLE, A.M. Concrete in the Year 2000. In: MALHOTRA, V.M. **Advances in Concrete Research**. Ottawa, Energy and Mines Resources, 1992, p. 21-78.
- NIELSEN, U.; SANDBERG, P.; FOLLIARD, K. Influence of Mineral Admixtures on the Transition Zone in Concrete. In: **RILEM International Conference on Interfaces in Cementitious Composites**. Toulouse, 1992. Proceedings... London, E&FN SPON, 1993, p.65-70. (RILEM Proceedings 18).
- OLIVEIRA, L.F; BALTAR, P.M. Contaminação do Arroio Fragata. **Relatório Interno**. Universidade Católica de Pelotas, 1994.
- OSBORNE, G.J. The Effectiveness of a Carbonated outer layer to Concrete in the Prevention of Sulphate Attack. In: **International Conference Protection of Concrete**. Proceedings... University of Dundee, UK, 1990, p. 75-91.
- PERKINS, P.H. **Repair, Protection and Waterproofing of Concrete**. Elsevier Applied Science Publishers LTD. England, 1986. p. 34-60
- PRIETTO, P.D.M.; XAVIER, A.C.O.; NUÑEZ, W.P.; SILVEIRA, A.A. **Estudo da Influência da Adição de Cinza da Casca de Arroz na Perda da Resistência com a Demora na Compactação em um Solo Estabilizado com Cimento Portland**. In: 30^a Reunião Anual de Pavimentação. Salvador, Bahia, 1996.
- PRUDÊNCIO JR.,L.R. Durabilidade do Concreto frente ao ataque de sulfatos e cloretos. In: **Seminário sobre a Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto**, 1993, Porto Alegre, R.S. **Anais**: Porto Alegre, CPGEC/UFRGS, 1993, 1v., p 1-12.
- RAABE, A.L. **Aditivos Superplastificantes em Concretos de Cimento Portland Pozolânico**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

- RAMIRES, M.V.V. **Estudo da influência da cura na resistência à compressão em concretos de alta resistência**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- REGOURD, M.; HORNAIN, H.; MORTUREUX, B. Microstructure of Concrete in Agressive Environments. In: **International Conference Durability of Building Materials and Components**. Proceedings... Canada, ASTM, 1978, p. 253-281.
- REIMSCHUESSEL, A.C.; MACUR, J.E.; JODI, M. Microscopy. **A Guide to Material Characterization and Chemical Analysis**. VHC Publishers, Inc., New York, 1988, p.137-166.
- RILEM. Siliceous by-products for use in concrete. Final Report 73-SBC Committee. **Materials and Structures**, London, v.21, n.121, 1988, p. 60-80.
- SALAS, J.; GOMES, G.; VERAS, J. Hormigones com ceniza de cascara de arroz (R.H.A.): Influencia del curado y del água de amasado. **Informes de la Construcción**, IETCC, Madrid, v. 38, N° 385, 1986, p. 31-41.
- SALAS, J.; CASTILLO, P.; DE ROJAS, M.L.S.; VERAS, J. Empleo de cenizas de cáscara de arroz como adiciones em morteros. **Materiales de Construcción**, V. 36, N° 203, 1986, p. 21-39.
- SANTAMARIA, F.S. Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción. **Materiales de Construcción**, N° 190-191, 1983, p. 69-84.
- SARKAR, S.L. Chemical Attack on Durability of Concrete in the Absence/Presence of Pozzolans. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 48 (4), 1989, p. 51-57.
- SARKAR, S.L. The Importance of Microstructure in Evaluating Concrete. In: **Advances in Concrete Technology**. Athens, 1992. Proceedings...Ontario: CANMET, 2ª edição, 1994, p.125-160.

- SEKI, H. Deterioration of Concrete of Coastal Sea Structures in Japan. In: **Symposium on Durability of Concrete**, American Concrete Institute (ACI), Detroit, 1975, p 293-323 (SP-47)
- SELLEVOLD, E.J.; NILSEN, T. Condensed Silica Fume in Concrete. In: **Supplementary Cementing Materials for Concrete**, CANMET, Canadá, 1987, p. 167-229. (SP 86-8E)
- SOBRAL, H.S. **Durabilidade dos Concretos**. Associação Brasileira de cimento Portland. São Paulo, 1990. 50p. (BT-43)
- SOROKA, I.; SETTER, N. Effect of Mineral Fillers on Sulfate Resistance of Portland Cement Mortars. In: **International Conference Durability of Building Materials and Components**. Proceedings... Canada, ASTM, 1978, p. 326-335.
- SUBBARAO, E.C.; CHAKRAVORTY, D.; MERRIAM, M.F.; RAGHAVAN, V.; SINGHAL, L.K. **Experiências de Ciências dos Materiais**. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1973.
- SILVA, M.B.C. **O uso da casca de arroz para a confecção de painéis de forro**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. (em conclusão)
- SILVA FILHO, L.C.P. da. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- SILVEIRA, A.A.; RUARO, P. **Adição de cinza de casca de arroz em concretos - Estudo da influência do tipo de cinza na resistência à compressão e na microestrutura do concreto**. Seminário da disciplina de Novos Materiais, Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- SOLOCALU, C.I.; FACAOARU, I.; SOLOCALU, I. **Materials and Structures (RILEM)** n.9, 1976.

- STUTZMAN, P.E. Applications of Scanning Electron Microscopy in Cement and Concrete Petrography. **Petrography of Cementitious Materials**, ASTM STP 1215, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, p 75-89.
- SUGITA, S.; SHOYA, M.; TOKUDA, H. Evaluation of pozzolanic activity of rice husk ash. In: **Internacional Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete**, 4 th, Istambul, 1992. Proceedings. Detroit: American Concrete, 1993, 2v., v.1, p. 495-512. (SP-132)
- SWAMY, R. N. High-Strength concrete. Material properties and structural behaviour. In: **High Strength Concrete**. Detroit, American Concrete Institute, 1986, p. 119-146. (SP-87).
- TUTHILL, L.H. Lasting Concrete in a Sulfate Environment. **Concrete International**, 1988, p 82-83.
- UNE 80-302: **Cementos. Especificaciones químicas para sus contribuyentes**, Octubre 1985.
- URHAN, S. Alkali Silica and Pozzolanic Reactions in Concrete. Part 1: Interpretation of published results and an hypothesis concerning the mechanism. **Cemente and Concrete Research**, v. 17, 1987, p. 141-152.
- VIEIRA, F.M.P. **Estudo do comportamento da aderência das barras de aço no concreto de alta resistência com adição de microssilica**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- VINAYAKA, M.R. Durability of concrete: resistance to chloride, sulphate and acid attack. **Indian Concrete Journal**, 1986, p 292-300.
- WOLF, J. **Estudo sobre a durabilidade de concretos de alta resistência com adições de microssilica**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

WOODS, H. Durability of Concrete Construction. **ACI Monograph**, n.4. Detroit, 1968, 187p.

ZAMPIERE, A.V. Determinação da atividade pozolânica: Avaliação crítica e proposição de uma metodologia alternativa. In: **3º Congresso Brasileiro de Cimento**. Anais... ABCP, São Paulo, 2v., v.1, 1993, p. 55-76.