Avaliação do emprego da cinza da casca de arroz ao concreto frente ao ataque por sulfato de sódio

Swiderski, Bruna ¹; Delabona, Filipe José ²; Rufatto, Mariana Eveli ³; Gava, Giovanna Patricia ⁴

¹ Discente, Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
bruna_swiderski@hotmail.com

² Discente, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fedelabona@hotmail.com

³ Discente, Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
mariana_rufatto@hotmail.com

⁴ Docente, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, gpgava@gmail.com

Resumo: Na execução de estruturas em estações de tratamento de esgoto é primordial a utilização do concreto de cimento Portland, porém, este é facilmente degradado em função das condições de agressividade deste meio, principalmente pela ação dos sulfatos. Alternativas para mitigar os efeitos da degradação do concreto pelo ataque de sulfatos devem ser estudadas. Nesse trabalho, foi comparado o desempenho da substituição parcial do cimento CP II F 40 por cinza da casca de arroz (CCA) nos teores de 0%, 5%, 10% e 15% e o desempenho do cimento CP V ARI RS quanto à resistência ao ataque por sulfato de sódio. Os procedimentos de avaliação foram realizados conforme a ASTM C1012/C1012M – 18a. A substituição parcial do cimento por CCA contribuiu para a mitigação da expansão das argamassas expostas à solução sulfatada. A argamassa com 10% de CCA apresentou a menor expansão atingindo 0,011% com 15 semanas.

Palavras-chave: Degradação química, Durabilidade, pozolana.

Abstract: In the execution of structures in sewage treatment plants it is extremely important to utilize the Portland cement concrete, however, this one is easily degraded due to the aggressive conditions of this environment, mainly by sulfate attack. Alternatives to mitigate the effects of concrete degradation by sulfate attack must be studied. In this assignment, the performance of the partial replacement of the CP II F 40 cement by rice husk ash (CCA) at 0%, 5%, 10% and 15% was compared to the performance of the CP V ARI RS cement in mortars that were submerged in sodium sulfate solution. The evaluation procedures were realized according the ASTM C1012/C1012M – 18^a. The partial substitution of cement by CCA contributed to the mitigation of expansion of mortar exposed in the sulfate solution. The mortar with 10% of CCA presented the smallest expansion, achieving 0,011% with 15 weeks.

Keywords: Chemical degradation, Durability, Pozzolan.

1. Introdução

A durabilidade do concreto é definida como sua capacidade de resistir à deterioração, sendo capaz de manter sua qualidade e forma originais, uma vez exposto ao ambiente de uso. A deterioração do concreto pode ser causada por reações químicas internas dos constituintes do concreto ou ataques externos de produtos químicos, como sulfatos [1].

A corrosão da superfície do concreto em uma ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) é decorrência da exposição ao ácido sulfúrico, composto que é produto final de uma cadeia de reações que ocorrem devido à atuação de bactérias presentes no esgoto. Este processo é classificado por Skalny [2] como ataque ácido-sulfato e em redes de esgoto se torna mais severo, pois está associado ao fluxo de líquidos que se movem ao longo dos processos de tratamento e que transportam os produtos desagregados em decorrência do ataque pelo ácido.

O ataque por sulfatos provoca a remoção do hidróxido de cálcio, implicando em uma diminuição da alcalinidade, formando assim, compostos expansivos, como a etringita, que causam o lascamento das camadas superficiais da estrutura, aumento do volume, perda de resistência e desintegração [3].

Escadeillas e Hornain [4] afirmam que dois mecanismos estão associados a degradação por sulfatos, o primeiro diz respeito à passagem, em solução (lixiviação), de íons cálcio do Ca(OH)_2 e do C-S-H. O processo constitui-se no aumento da porosidade do material. O aumento da porosidade ocorre devido ao aumento da permeabilidade e à difusividade que acelera a transferência de íons agressivos no material. O resultado da entrada desses íons agressivos é a formação do trissulfatoaluminato de cálcio hidratado (etringita) que é expansivo e causa fissuras, perda de rigidez e de resistência mecânica no concreto. Para combater essas reações, duas medidas são usadas: a diminuição da relação água/cimento e/ou o emprego de adições pozolânicas.

A reação entre materiais cimentícios suplementares como a cinza de casca de arroz e o cimento, também conhecida como reação pozolânica, ajuda a diluir o C_3A e remover o Ca(OH)_2 , convertendo-o em C-S-H, reduzindo assim a quantidade de etringita que seria formada em decorrência da exposição ao sulfato [5].

O trabalho realizado por Chatveera e Lertwattanakul [6], mostrou que a substituição de cimento por cinza da casca de arroz no teor de 10% em argamassas expostas à uma solução de sulfato de sódio 5% foi capaz de mitigar os efeitos expansivos, sendo estes inferiores à 0,05% ao final de 6 meses.

O ACI 201.2R-01 [7] determina que argamassas produzidas com cimentos que contenham cinzas volantes, pozolanas naturais, sílica ativa e escória podem ser classificadas como resistentes à sulfatos se expostas a concentrações maiores que 10000 ppm de SO_4 e resultarem em expansões iguais ou inferiores a 0,05% em 6 meses e a 0,1% em 1 ano.

Considerando que o concreto é um material amplamente utilizado em ambientes no qual podem ocorrer o ataque por sulfato, tais como as Estações de Tratamento de Esgoto, esse trabalho tem por objetivo avaliar diferentes teores de substituição do cimento por cinza da casca do arroz na mitigação dos efeitos causados pelo ataque por sulfato de sódio.

2. Materiais e métodos

Foram confeccionadas argamassas contendo 0%, 5%, 10% e 15% de cinza da casca do arroz (CCA) em substituição ao volume de cimento CII F 40 e uma argamassa com o cimento CPV ARI RS, sem nenhuma pozolana adicional. Parte dos corpos de prova dessas argamassas foram expostos a uma solução de sulfato de sódio na concentração de 5% e outra parte permaneceu em água deionizada saturada com cal. Ao longo de 15 semanas as argamassas foram submetidas aos ensaios de variação dimensional, resistência à tração na flexão, resistência à compressão, profundidade de alteração do pH e variação de massa.

2.1 Caracterização do programa experimental

A metodologia utilizada para avaliação do comportamento das argamassas frente ao ataque por sulfatos foi a da ASTM C1012/C1012M – 18a [8], que avalia o desempenho de concretos de cimento Portland frente ao ataque de íons sulfato por meio do ensaio de variação dimensional de barras de argamassa submetidas a esse íon. Além do ensaio de variação dimensional, foi realizado o ensaio de determinação da resistência à tração na flexão e da resistência à compressão, ambos conforme a ABNT NBR 13279 (2005) [9]. Além disso, avaliou-se a variação de massa dessas mesmas barras de argamassa antes de serem rompidas e, após seu rompimento, foram submetidas à determinação da profundidade de alteração do pH em sua seção transversal.

Para determinar a profundidade de alteração do pH das argamassas submersas na solução de sulfato foi aspergido solução indicadora de pH (fenolftaleína) na seção transversal das barras rompidas no ensaio de tração na flexão nas idades de 2, 4 e 15 semanas.

A quantificação e utilização das barras de argamassa estão na Tabela 1.

Tabela 1: Detalhamento da utilização dos corpos de prova

Condição de exposição das barras de argamassa	Ensaio	Quantidade de barras	Idade do ensaio
Ataque por solução de sulfato de sódio	Variação dimensional ASTM C 1012	6 barras de 25x25x285mm	1 semana
			2 semanas
			3 semanas
			4 semanas
			8 semanas
			13 semanas
			15 semanas
	Tração na flexão, compressão, perda de massa e pH	3 barras de 40x40x160mm	2 semanas
		3	4 semanas
		3	15 semanas
Água saturada com cal	Tração na flexão, compressão e pH	3 barras de 40x40x160mm	2 semanas
		3	4 semanas
		3	15 semanas

2.2 Materiais

Para confecção das argamassas utilizou-se o cimento CP II F 40, água, areia natural, aditivo superplastificante e cinza da casca do arroz (CCA) na proporção de 0%, 5%, 10% e 15% em substituição ao volume de cimento. Além disso, para efeitos comparativos, foi confeccionada uma argamassa sem nenhum tipo de adição com o cimento CP V ARI RS, que é indicado para o emprego em ambientes com presença de sulfatos.

De acordo com as especificações da ASTM C 109/C 109M (2002) [10], a areia utilizada nos ensaios de expansão por sulfatos deve ser de origem natural, de sílica, estando de acordo com o padrão de distribuição granulométrica indicado pela ASTM C 778 (2006) [11]. Para tanto, foi produzida uma areia com este padrão granulométrico peneirando a areia disponível na região de Cascavel – PR com o auxílio de um agitador mecânico.

A cinza da casca de arroz apresentava massa específica de 2,27 g/cm³ e área superficial 10.057 cm²/g. Os cimentos CP II F 40 e CP V ARI RS apresentavam massa específica de 3,06 g/cm³ e 2,97 g/cm³, respectivamente. As composições químicas da cinza da casca de arroz e dos cimentos, determinadas pelo ensaio de análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química dos cimentos e da cinza da casca de arroz.

Materiais	Teores (%)		
	CPII F-40	CPV ARI RS	CCA
CaO	60,5	56,1	0,6
SiO₂	16,6	20,1	93,3
MgO	5,6	5,8	-
Al₂O₃	4,1	5,2	0,2
Fe₂O₃	3,2	3,4	0,1
SO₃	3,1	3,1	<0,1
K₂O	0,7	0,9	1,7
TiO₂	0,3	0,3	-
SrO	0,1	0,2	-
P₂O₅	0,1	0,1	0,4
MnO	0,1	0,1	0,4
ZnO	<0,1	0,1	-
P.F*	5,42	4,5	2,86

2.3 Confeção da argamassa, moldagem das barras e cura

As argamassas foram confeccionadas conforme preconiza a ASTM C1012/C1012M – 18a [8], na proporção em massa de 1:2,75:0,485 (cimento : areia : água). Foi utilizado também aditivo superplastificante a base de policarboxilato, dosado experimentalmente, afim de que todas as argamassas apresentassem o índice de consistência de 125 ± 5 mm, adequada para a moldagem das barras.

Na Tabela 3 é apresentado o consumo de materiais para a produção de 1 m³ de argamassa.

Tabela 3: Consumo de materiais por m³ de argamassa

Argamassa	Cimento CP V ARI RS (kg)	Cimento CP II F- 40 (kg)	CCA (kg)	Areia (kg)	Água (kg)	Aditivo (kg)*
CPV0	543,5	-	-	1.494,6	263,6	0,816 (0,15%)
CPII0		543,5	-	1.494,6	263,6	0,816 (0,15%)
CPII5		516,3	20,2	1.494,6	263,6	0,207 (0,39%)
CPII10		489,1	40,3	1.494,6	263,6	0,266 (0,50%)
CPII15		461,9	60,5	1.494,6	263,6	0,163 (0,31%)

* em parenteses é indicado o teor de aditivo em relação a massa de aglomerante (cimento + CCA) de cada argamassa

Para as argamassas serem expostas ao ataque acelerado por sulfatos elas deveriam atingir resistência mínima de 20 MPa. Para tanto, foram moldados cubos de 50x50x50cm para serem ensaiados à compressão, afim de avaliar essa resistência mínima. Após a moldagem, tanto das barras quanto dos cubos de argamassa foram submetidos a uma cura úmida por 24h e posteriormente, as barras de argamassas foram desmoldadas e imersas em cura com água deionizada saturada com cal mantidas à temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1,7^{\circ}\text{C}$ controlada com o auxílio de um termostato.

2.4 Preparo da solução de sulfato de sódio e armazenagem das argamassas

Foi preparado um volume de 20L de solução de sulfato de sódio na concentração em massa de 50g/L, ou seja, para esse volume de solução foram utilizados 1000g de sulfato de sódio anidro. Após o preparo foi verificado seu pH com o auxílio de uma fita indicadora de pH, que deveria se encontrar entre 6 e 8, caso contrário a solução era corrigida com H₂SO₄ para atribuir acidez ou com NaOH para atribuir basicidade.

As barras de argamassa foram dispostas na horizontal e espaçadas com o auxílio de uma tela separadora para que não tivessem contato entre si e nem nas superfícies do recipiente. Em seguida foram submersas na solução de sulfato de sódio e o recipiente vedado com tampa e armazenado em uma sala a qual a temperatura foi mantida em $23^{\circ}\text{C} \pm 1,7^{\circ}\text{C}$. As argamassas permaneceram nesse ambiente por 15 semanas.

3. Resultados

3.1 Variação dimensional

Na Figura 1 são apresentados os resultados do ensaio de variação dimensional das barras de argamassa imersas em solução de sulfato de sódio, nas idades de 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas, bem como, o limite de expansão de 0,05% indicado pelo ACI 201.2R [7] para 6 meses.

Figura 1: Variação dimensional ao longo do tempo das argamassas expostas à solução de sulfato de sódio.

Foi possível observar que nas primeiras duas semanas a única argamassa que não sofreu retração foi a CPV0. Com o passar do tempo as argamassas sofreram um processo de expansão e ao final de 15 semanas a argamassa que mais evidenciou este fenômeno foi a CII0, seguida da CII5, CPV0, CII15 e CII10. Além disso, de acordo com o limite de expansão do ACI para argamassas com adições pozolânicas frente a ambientes sulfatados, as argamassas CII0 e CII5 já ultrapassaram este limite máximo de 0,05% que seria para 6 meses em apenas 15 semanas. Os resultados dão um indicativo de que a substituição do cimento por 10% a 15% de CCA podem contribuir para a mitigação do ataque por sulfato, semelhante aos resultados encontrados por Chatveera e Lertwattanaruk [6].

3.2 Resistências à tração na flexão e à compressão

Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as resistências à tração na flexão e à compressão das argamassas imersas nas duas soluções: solução de sulfato de sódio e água saturada com cal, para permitir a comparação.

Figura 2: Resistência à tração na flexão ao longo do tempo em função do tipo de solução de imersão.

Figura 3: Resistência à compressão ao longo do tempo em função do tipo de solução de imersão.

Observando a Figura 2 é possível notar que as argamassas que ficaram expostas à solução de sulfato de sódio apresentaram resistência à tração na flexão maior do que as argamassas que permaneceram apenas em água saturada com cal. A argamassa CPV0 obteve resistência à flexão superior à argamassa CPII0, sem nenhum teor de adição, porém, comparado com as argamassas que continham CCA, só obteve resistência maior do que a argamassa CPII5.

Já na Figura 3, observa-se que das argamassas que permaneceram apenas em água saturada com cal, aqueles que continham a adição de CCA apresentaram resistência à compressão, com 15 semanas, inferior à argamassa sem adição (CPII0). Além disso, a argamassa produzida com cimento CPV ARI RS (CPV0), apresentou resistência à compressão superior a todas as argamassas que continham CCA em sua composição.

Nota-se ainda que as argamassas que foram expostas à solução agressiva sofreram uma perda de resistência ao longo do tempo se comparado as argamassas que permaneceram na cura em água, em especial a argamassa CPII0, que teve uma perda de resistência à compressão de 7,3% com duas semanas.

3.3 Alteração do pH

Logo após o preparo da solução de sulfato de sódio, foi averiguado seu pH que segundo a fita indicadora foi de 7,0. Ao longo do período de exposição, o pH da solução foi determinado com 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas a fim de verificar se os compostos cimentícios das argamassas estavam sendo solubilizados devido a agressividade da solução. Foi observado que houve aumento do pH, variando entre 11,0 e 14,0, concluindo que houve a solubilização dos produtos cimentícios das argamassas e havendo necessidade de correção da solução.

Nenhuma argamassa apresentou alteração de pH na sua seção transversal ao longo de todo o período de exposição à solução sulfatada. Concluindo que apesar da agressividade da solução solubilizar os produtos cimentícios das argamassas aumentando o pH da solução, não foi suficiente para provocar alteração no pH da argamassa ao longo de sua profundidade.

3.4 Variação de massa

Figura 4: Variação de massa das barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio ao longo do tempo.

Todas as argamassas sofreram um ganho de massa ao permanecerem imersas na solução de sulfato, mesmo apresentando aspecto visual poroso e o recipiente em que estavam armazenadas apresentar resíduos cimentícios precipitados no fundo. A argamassa que teve esse resultado mais evidente foi a CPII10, seguida da CPII0, CPV0, CPII5 e CPII15 como pode ser observado na Figura 4.

4. Conclusões

Com relação à variação dimensional verificou-se que a argamassa que apresentou menor valor de expansão foi aquela com 10% de CCA em substituição ao cimento, com expansão de 0,011% após 15 semanas, sendo assim, considerada eficiente no que diz respeito a mitigação da expansão causada pelo sulfato de sódio conforme os parâmetros do ACI [7]. A argamassa produzida com cimento CPV ARI RS (CPV0) apresentou expansão inferior somente das argamassa CPlI0 e CPlI5, destacando que a partir de 13 semana apresentou expansão superior ao limite estipulado pelo ACI.

Tanto na resistência à tração na flexão quanto à compressão a CCA se mostrou eficiente no que diz respeito a minimizar a perda de resistência em função da exposição ao ambiente sulfatado. A argamassa que apresentou o melhor desempenho foi a com 15% de CCA.

De maneira geral, os resultados indicam que a substituição parcial do cimento por CCA em teores de 10% e 15% podem contribuir para a mitigação da expansão causada pelo ataque de sulfatos.

5. Referências

- [1] Adesanya, D.; Raheem, A. (2010) *A study of the permeability and acid attack of corn cob ash blended cements*. Construction and Building Materials, 24:403-409.
- [2] Skalny, J.; Marcand, J.; Odler, I. (2002) *Sulfate attack on concrete*: CRC. 1st ed. Londres, Inglaterra .
- [3] Souza, R. B. de. (2006) *Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado*. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [4] Escadeillas, G.; Hornain, H. (2014) A durabilidade do concreto frente a ambientes quimicamente agressivos – Capítulo 22. In.: J.P. Ollivier e A. Vichot. Tradução: O. Cascudo e H. Carasek. *Durabilidade do concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente*. IBRACON 1st ed. São Paulo, Brasil.
- [5] Bapat, J. D. (2012) *Mineral admixtures in cement and concrete*: CRC. 1st ed. Boca Raton, Flórida, USA.
- [6] Chatveera, B.; Lertwattanakul, P. (2009) *Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash*. Construction and Building Materials 90, 1435–1441.
- [7] [ACI COMMITTEE 201 (2001), Guide to Durable Concrete (ACI 201.2R-01), American Concrete Institute - ACI, Farmington Hills, Mich.
- [8] ASTM 1012/C1012M – 18a: Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. American Society for Testing and Materials – ASTM, Massachusetts, United States.

- [9] NBR 13279 (2005) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, Rio de Janeiro, Brasil.
- [10] ASTM 109/C109 M – 02: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortar (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). American Society for Testing and Materials – ASTM, Massachusetts, United States.
- [11] ASTM 778/C778 M – 06: Specification for standard sand. American Society for Testing and Materials – ASTM, Massachusetts, United States.