



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DA  
PASTA DE CIMENTO: SIMULAÇÃO DA ATIVIDADE AGRESSIVA DO  
GUANO DE MORCEGOS**

**VIRGÍNIA KIELING STEIGER**

BIÓLOGA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Junho, 2015**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DA PASTA DE  
CIMENTO: SIMULAÇÃO DA ATIVIDADE AGRESSIVA DO GUANO DE  
MORCEGOS**

**VIRGÍNIA KIELING STEIGER**

BIÓLOGA

ORIENTADOR: Profa. Dra. ELEANI MARIA DA COSTA.

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. JAIRO JOSÉ DE OLIVEIRA ANDRADE

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Junho, 2015.**

*Se andarmos apenas por  
caminhos já traçados,  
chegaremos apenas aonde os  
outros chegaram.*

*(Alexander Graham Bell)*



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DA PASTA DE CIMENTO: SIMULAÇÃO DA ATIVIDADE AGRESSIVA DO GUANO DE MORCEGOS

**CANDIDATA: VIRGÍNIA KIELING STEIGER**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

\_\_\_\_\_  
DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

\_\_\_\_\_  
DR. JAIRO JOSÉ OLIVEIRA ANDRADE - CO-ORIENTADOR

### BANCA EXAMINADORA

\_\_\_\_\_  
DR. DANIEL HASTENPFLUG - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS

\_\_\_\_\_  
DR. LÉDER LEAL XAVIER - DA FACULDADE DE BIOCÊNCIAS - PUCRS

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha filha Luisa, ao meu esposo Mauro, ao meu irmão Arno e a minha cunhada Marlse.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha Orientadora e, agora grande amiga, Professora Dra. Eleani Maria da Costa, pelo companheirismo, incentivo, pelas contribuições dadas, mas em especial por confiar e acreditar na minha proposta de trabalho.

Agradeço ao Co-Orientador Professor Doutor Jairo José de Oliveira Andrade pelo auxílio, contribuições, incentivo e confiança já desde a época da minha especialização no curso de Produção Civil.

Agradeço ao Martimiano Krusciel Morais, pelo dedicado trabalho de confecção dos corpos de prova, sem os quais a parte experimental deste trabalho não seria possível.

Agradeço ao meu amigo e colega Tierre Lima da Silva pelo empenho no desenvolvimento e confecção dos conjuntos onde foram imersos os corpos de prova sem os quais, não seria possível o desenvolvimento dos experimentos.

Agradeço a minha colega de curso Natália Lopes pela grande ajuda na realização dos cortes dos corpos de prova, que permitiram as análises de microscopia.

Agradeço a Fernanda A. dos Santos do Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) pelo grande auxílio prestado durante a fase experimental deste trabalho e também aos estagiários Gabriel Stein e Robson Pedruzzi De Borba no preparo das soluções e avaliações na balança de precisão.

Agradeço ao Sérgio Domingos Alegre pelo espaço e cuidados com os experimentos no Laboratório de Materiais (LAMAT).

Agradeço ao Eduardo Reinhardt Cruz e Douglas Tischner Rodreguiero do Laboratório de Materiais de Construção Civil, pelo material para confecção dos corpos de prova.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Microscopia (Lab CEMM) (Professor Léder, aos Técnicos Wagner, Leandro, Mirian, Moema e Gustavo e aos estagiários Lucile, Lóris, Hamudy e Victor) pelo apoio dado nas análises e formação das imagens contidas neste trabalho.

Agradeço a Professora Dra. Caroline Thais Martinho Pozocco do IPR-Instituto de Petróleo e Recursos Naturais da PUCRS e ao Lennon Class pelas

análises de DRX, ao Geólogo Adolpho Herbert Augustin pelas imagens realizadas no Tomógrafo e ao Geólogo Anderson Maraschin pelas contribuições nas avaliações das imagens de microscopia eletrônica.

Agradeço a Multicontrol pelo apoio e flexibilização de meus horários para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

E finalmente, agradeço a minha família por estar ao meu lado me incentivando sempre. Em especial a minha filha Luisa, ao meu esposo Mauro, que me ensinou muito sobre concreto e engenharia e de quem tenho um orgulho, imenso, pelas obras construídas, ao meu irmão Arno e minha cunhada Marlise pelo companheirismo, pelas discussões e incentivo durante os cafés da manhã nos finais de semana, mas sobre tudo pelo apoio, incansável, durante o desenvolvimento desse trabalho.

A todos, o meu mais sincero, muito obrigada!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>14</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>21</b>
2.1. Objetivos Específicos.....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1. O Crescimento Urbano X Habitat Natural.....	22
3.1.1 Tipos de Abrigos Utilizados Pelos Morcegos.....	22
3.1.2 Generalidades Sobre os Morcegos .....	24
3.1.3 Composição Química do Guano dos Morcegos.....	25
3.2. Conceitos de Durabilidade, Vida Útil, Desempenho e Manutenção das Estruturas de Concreto.....	27
3.3. Características e Propriedades do Concreto Endurecido .....	30
3.4. Principais Mecanismos de Degradação das Estruturas de Concreto .....	32
3.4.1 Ações Físicas e Mecânicas .....	32
3.4.1.1 Abrasão / Erosão.....	32
3.4.1.2 Sobrecarga e Impacto.....	33
3.4.1.3 Ataque por Sais .....	34
3.4.2 Ações Químicas .....	35
3.4.2.1 Ataque Por Íons Cloreto .....	38
3.4.2.2 Carbonatação do Concreto .....	39
3.4.2.3 Reação Álcali-Agregado .....	40
3.4.2.4 Ataque Por Ácidos .....	41
3.4.2.5 Ataque por Sulfatos .....	43
3.4.2.6 Ataque por Nitratos.....	45

3.4.3 Ações Biológicas .....	46
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>48</b>
4.1. Materiais.....	48
4.2. Confeção dos Recipientes para o Ataque Químico.....	50
4.3. Ensaio de Ataque Químico .....	51
4.3.2 Variação de Massa .....	57
4.3.3 Análises de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV-FEG).....	58
4.3.4 Análises por Tomografia de Raios X.....	59
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
5.1. Alterações Microestruturais na Pasta Cimentícia pelo Ataque Químico.....	61
5.1.1 Alterações Microestruturais na Pasta Cimentícia Causadas pelo Ácido Nítrico .....	63
5.1.2 Alterações Microestruturais na Pasta Cimentícia Causada pelo Ácido Sulfúrico.....	70
5.2. Imagens de Microtomografia de Raios X .....	75
5.3. Variação de Massa Causada pelo Ataque Químico.....	80
5.4. Análise de variância.....	83
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>87</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
APÊNDICE I: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,3 ANTES DO ATAQUE QUÍMICO.....	90
APÊNDICE II: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,6 APÓS ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO NÍTRICO	92
APÊNDICE III: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,3 APÓS ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO NÍTRICO	98
APÊNDICE IV: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,3 APÓS ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO SULFÚRICO	

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Morcegos alojados no vigamento de um telhado. Crédito de imagem: Eng. Agrônomo Francisco Poveda..... 18
- Figura 1.2 - Galerias do Templo de Angkor Wat. Crédito da imagem: Books Guide Ancient Angkor, 2013. .... 18
- Figura 3.1- Morcegos alojados em junta de dilatação de um viaduto. Credito da imagem: autor. ....23
- Figura 3.2 - Recuperação do desempenho por ações de manutenção. Crédito da imagem: Norma ABNT 15575/2013. ....29
- Figura 3.3 - Abrasão de detritos na água corrente. Credito da imagem: *Portland Cement Association (PCA)*, 2002. ....33
- Figura 3.4 - Danos causados pelo impacto do tráfego de veículos nas bordas das juntas de dilatação das rodovias. Credito da imagem: *Portland Cement Association (PCA)*, 2002. .... 33
- Figura 3.5 - Danos, causados pelo ataque de sulfato. Credito da imagem: EADIC, 2013 ..... 34
- Figura 3.6- Aspecto das amostras de pasta de cimento endurecida após de um mês de imersão nas soluções ácidas de concentração 0,28 M. Credito da imagem: Larreur-Cayol et al (2011).....37
- Figura 3.7 - Danos de corrosão da armadura. Credito da imagem: *Portland Cement Association (PCA)*, 2002. .... 39
- Figura 3.8 - Mapa padrão de fissuras causadas pela reação álcali-agregado. Crédito da imagem: *Portland Cement Association (PCA)*, 2002..... 40
- Figura 3.9 - Linha de corrosão durante ataque do ácido com pH variando entre 5.5 e 6.5. Crédito da imagem: Beddoe e Dorner, 2005..... 42
- Figura 3.10 - Reação de neutralização na solução de um poro qualquer do concreto. Crédito da imagem: Beddoe e Dorner, 2005..... 43
- Figura 3.11- Perda de peso de espécimes de concreto com e sem redução de água na mistura. Crédito de imagem: Attiogbe e Rizkalla (1988)..... 45
- Figura 4.1 - Corpo de prova usado nos experimentos. Crédito da imagem: Autora.. 48

- Figura 4.2 - Misturador utilizado na confecção dos corpos de prova. Crédito da imagem: Autora.....49
- Figura 4.3- Molde utilizado na confecção dos corpos de prova. Crédito da imagem: Autora.....50
- Figura 4.4 - Conjunto contendo os corpos de prova imersos na solução. Crédito da imagem: Autora.....50
- Figura 4.5 - Grade utilizada para secar os corpos de prova após a imersão em solução ácida. Crédito da imagem: Autora.....51
- Figura 4.6 - Fluxograma experimental referente ao ataque químico e caracterização dos corpos de prova dos ensaios realizados. Crédito da imagem: Autora.....53
- Figura 4.7 - Serra diamantada utilizada para cortar os corpos de prova. Crédito da imagem: Autora.....58
- Figura 4.8- Tipo de corte realizado nos corpos de prova para avaliação no Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG). Crédito da imagem: Autora.....59
- Figura 5.1- Imagens de MEV-FEG da microestrutura do corpo de prova com relação a/c de 0,3 sem ataque químico, denominado referência. (A) e (B) Seção transversal e (C) e (D) Vista de topo da superfície. Crédito da imagem: Autora.....62
- Figura 5.2- Imagens de MEV-FEG da microestrutura do corpo de prova com relação a/c de 0,6 sem ataque químico, denominado referência. (A) e (B) Seção transversal e (C) e (D) Vista de topo da superfície. Crédito da imagem: Autora.....63
- Figura 5.3- Imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de provas com relação a/c de 0,6 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico para diferentes tempos de imersão na solução ácida. Crédito da imagem: Autora.....64
- Figura 5.4- Imagens de MEV-FEG da superfície (vista de topo) dos corpos de provas com relação a/c de 0,6 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico para diferentes tempos de imersão na solução ácida. Crédito da imagem: Autora.....65
- Figura 5.5 - Imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de provas com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico. Crédito da imagem: Autora.....67

- Figura 5.6 - Imagens de MEV-FEG da superfície dos corpos de provas com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico. Crédito da imagem: Autora..... 68
- Figura 5.7 - (A) Espectro de EDS do topo da superfície do corpo de prova de referência (sem ataque químico) com relação água/cimento 0,3; (B) EDS da superfície do corpo de prova com relação água/cimento 0,3 imerso em ácido nítrico durante 42 dias. .... 69
- Figura 5.8 - Imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de provas com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido sulfúrico em função do tempo de exposição. Crédito da imagem: Autora72
- Figura 5.9- Imagens de MEV-FEG da superfície (vista de topo) dos corpos de provas com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido sulfúrico em função do tempo de exposição. Crédito da imagem: Autora..... 73
- Figura 5.10- Imagem de MEV-FEG dos cristais de etringita presentes na superfície do corpo de prova (com relação água/cimento 0,3) após imersão por 86 dias em solução com ácido sulfúrico..... 74
- Figura 5.11 - (A) EDS do topo da lâmina cortada do corpo de prova de referência (sem ataque químico e com relação água/cimento 0,3); (B) EDS do topo da lâmina do corpo de prova com relação água/cimento 0,3 imerso em ácido sulfúrico durante 42 dias..... 75
- Figura 5.12- Corte transversal, no corpo de prova imerso em solução de ácido sulfúrico por 86 dias, mostrando na matriz cimentícia microfissuras, bolhas de ar (vazios) e discreta diferença de densidade em sua superfície e em algumas microfissuras. Crédito de imagem: Autora..... 77
- Figura 5.13- Detalhe, da Figura 5.12 em (A), onde observa-se a alteração na densidade da na superfície de uma bolha externa e nas microfissuras que saem dela. Em (B) observa-se, num corte em outro ângulo, a parte do fundo da bolha posicionada na superfície do corpo de prova, mostrando microfissuras ligadas a ela, e a alteração de densidade em ambas (bolha e microfissuras). Crédito de imagem: Autora..... 77
- Figura 5.14 - Em (A) tem-se a parte central do corte transversal do corpo de prova imerso na solução de ácido sulfúrico por 86 dias, mostrando o detalhe das duas bolhas ao centro, na matriz cimentícia. Em (B), tem-se o corte, em outro ângulo, mostrando a ausência de alteração de densidade na superfície das bolhas e da matriz cimentícia. Crédito de imagem: Autora.78
- Figura 5.15- Corte transversal, no corpo de prova imerso em solução de ácido nítrico por 86 dias, mostrando na matriz cimentícia microfissuras, bolhas de ar

- (vazios) não sendo possível visualizar diferença de densidade em sua superfície e nas microfissuras. Crédito de imagem: Autora. ....79
- Figura 5.16- Detalhe da Figura 5.15 onde não se visualiza alteração na densidade da na superfície de uma bolha externa e tampouco nas microfissuras que saem dela. Crédito de imagem: Autora .....79
- Figura 5.17-Varição de massa, em porcentagem, dos três conjuntos de corpos de prova com relação água/cimento de 0,6, (Lote1) imersos na solução de ácido nítrico. Crédito de imagem: Autora. ....80
- Figura 5.18 - Varição de massa, em porcentagem, dos quatro conjuntos de corpos de prova com relação água/cimento de 0,3, imersos na solução de ácido nítrico (Lote2). Crédito de imagem: Autora.....81
- Figura 5.19- Varição de massa, em porcentagem, dos quatro conjuntos de corpos de prova com relação água/cimento de 0,3, imersos em solução de ácido sulfúrico (Lote 3). Crédito de imagem: Autora. ....82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química típica do guano de morcegos.....	25
Tabela 3.2. Substâncias químicas que promovem a deterioração do concreto. ....	36
Tabela 4.1. Composição química do cimento Portland (CP IV).....	48
Tabela 4.2. Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto (NBR 6118/2007 e NBR 12655/2006).....	54
Tabela 4.3. Variação do pH das soluções dos três Lotes de amostras ao longo do tempo. ....	57
Tabela 5.1. Tabela ANOVA para a perda de massa .....	84

## LISTA DE SÍMBOLOS

CEB	Comité Euro-Internacional duBeton
CP	Corpo de Prova
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
MEV-FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial de Hidrogênio
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
SO <sub>4</sub>	Sulfato
Ca	Cálcio
Mg	Manganês
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Zn	Zinco

## RESUMO

STEIGER, Virgínia Kieling. **CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DA PASTA DE CIMENTO: SIMULAÇÃO DA ATIVIDADE AGRESSIVA DO GUANO DE MORCEGOS.** Porto Alegre. 2015. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O concreto é o material mais usado na construção de edificações na atualidade, devido a sua grande resistência, moldabilidade, durabilidade e baixo custo, entre outras características, quando comparado com outros materiais utilizados para os mesmos fins. Neste contexto, com o contínuo crescimento das áreas urbanas, o número de edificações e grandes obras de arte da malha viária também cresceram. Desta forma, muitas espécies animais necessitaram se adaptar a essas novas condições, devido à modificação de seu ambiente natural e passaram a utilizar as edificações humanas, que muitas vezes simulam condições encontradas na natureza, como abrigos. Assim, os resíduos resultantes do metabolismo desses animais, passaram a interagir com os materiais constituintes dessas edificações, agredindo substancialmente este material. Este trabalho tem como principal objetivo mostrar como os resíduos da atividade de agentes biológicos, neste caso o guano dos morcegos, podem promover a degradação química na pasta cimentícia. Para tal, realizou-se o ataque químico, em diferentes de exposição, em corpos de prova com dois tipos de soluções aquosas de ácido nítrico e ácido sulfúrico com pH 4,5, simulando as condições da oxidação do guano dos morcegos, onde estes ácidos, entre outras substâncias, estão presentes. O ácido nítrico mostrou-se mais agressivo do que o sulfúrico, sendo isso evidenciado pelas imagens de microscopia eletrônica onde se observou uma deterioração maior da matriz cimentícia na superfície dos corpos de prova. Nas imagens geradas no microtomógrafo de raios X verificou-se diferença de densidade na matriz cimentícia, especialmente com o ataque de ácido sulfúrico, devido aos produtos da reação deste ácido com a matriz cimentícia. Os corpos de prova apresentaram aumento de massa em função tempo provavelmente devido à deposição dos respectivos sais de cálcio formados pelo ataque ácido.

Palavras-Chaves: pasta de cimento, ataque ácido, agentes biológicos, deterioração.

## ABSTRACT

STEIGER, Virgínia Kieling. **CONTRIBUTION TO THE STUDY OF CHEMICAL DEGRADATION OF CEMENT PASTE: SIMULATION OF AGGRESSIVE ACTIVITY OF BAT GUANO** Porto Alegre. 2015. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The concrete, due to its high strength, low cost and moldability, is the most popular building material at the moment when compared with other materials used for the same purposes. In this context, with the continued growth of urban areas, the number of buildings and large roads structures has also increased. For this reason, many animal species have had to adapt themselves to these new environmental conditions and have started to use human buildings, which can often simulate nature conditions, as shelters. Thus, the metabolism waste resulting from these animals began to chemically interact with these building materials, causing substantial degradation. The main aim of this work is to show how the biological waste, in this case, bat guano, can promote chemical degradation of the cement paste. To that purpose, the chemical attack of cement hardened samples was realized in different exposition times in with aqueous solutions of nitric acid and sulfuric acid at pH 4.5, simulating the bat guano oxidation conditions, where these acids, among other substances, are formed. The results indicate that nitric acid is more aggressive to cement paste than the sulfuric acid as evidenced by electron microscopy images where there was a more intensive deterioration of the cement matrix on the surface of cement hardened samples. The images generated by the X-ray microtomography showed that there is a difference on density of the cement matrix in the region chemically attacked, in particular when the sulfuric acid was used, which can be associated with the corrosion product properties formed due the sulfuric acid reaction with the cementitious matrix. The hardened cement paste samples showed mass increase with exposition time, probably due to the respective calcium salts deposition on the surface formed as products of chemical attack.

Key words: cement hardened paste, acid attack, biological agents, chemical degradation.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil viveu nos últimos anos um crescimento econômico onde o Produto Interno Bruto (PIB) cresceu, no período de 1991 a 2009, a uma taxa anual de 3, 27% (IBGE, apud Rolink e Klink, 2011) e, por consequência, houve uma expansão e maior disponibilidade de recursos públicos, gerando um dos maiores ciclos de crescimento no setor imobiliário e, conseqüentemente, da construção civil. Essa dinâmica econômica acabou por desafiar as cidades, no sentido de absorverem esse crescimento de modo a sustentá-lo, melhorando suas condições de urbanização, não apenas na forma de ampliar a infraestrutura destas cidades para absorver um crescimento futuro, mas também de como tratar esse modelo de urbanização marcado por disparidade sócio espaciais, ineficiência e grande degradação ambiental (ROLINK e KLINK, 2011).

Neste contexto de degradação ambiental gerada, muitas edificações passaram a servir como abrigo para algumas espécies de animais que se adaptaram aos centros urbanos. Um exemplo significativo são algumas espécies de morcegos insetívoros que tornaram-se abundantes em áreas urbanas, devido a grande densidade de abrigos com poleiros artificiais, e dos insetos atraídos pelas luzes das cidade, que lhes servem de alimento (LUCCA et al, 2013).

Na Figura 1.1 percebe-se que as construções (prédios, viadutos e pontes, entre outros) podem simular propriedades estruturais e funcionais encontradas em cavernas, falésias e árvores, todos importantes abrigos naturais. Nestas condições, os morcegos facilmente aprenderam a explorar estes novos ambientes (RUSSO e ANCILLOTTO, 2014). Especialmente em relação as pontes, que historicamente são consideradas como uma intrusão em áreas ribeirinhas de alto valor biológico. Entretanto, dependendo da sua estrutura podem fornecer importantes abrigos noturnos e diurnos para predadores de insetos, como os morcegos. Contudo, a implementação de rotinas de inspeção e manutenção dessas estruturas devem ser consideradas para prevenir a acumulação do guano e a deterioração dos materiais (ERICKSON, 2002).

A utilização das edificações como abrigo não é um comportamento recente, pois muitos monumentos antigos apresentam importantes problemas de deterioração em suas estruturas, devido ao alojamento de agentes biológicos. Um

exemplo clássico é o templo de Angkor Wat, no Cambodia (Figura 1.2) construído no século XII. Este templo faz parte do patrimônio da humanidade pela UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) desde 1992. Ele possui grandes galerias abertas e inúmeras torres que oferecem abrigo a um grande número de morcegos, que habitam estes locais a séculos. Estudos realizados demonstraram que a água da chuva em contato com os excrementos de morcegos (guano) acumulados por longos períodos, são os principais responsáveis pela grande formação de sais que alteram o contorno das esculturas devido à descamação do material que forma este monumento (SIEDEL et al, 2008).



Figura 1.1 - Morcegos alojados no vigamento de um telhado. Crédito de imagem: Eng. Agrônomo Francisco Poveda.



Figura 1.2 - Galerias do Templo de Angkor Wat. Crédito da imagem: Books Guide Ancient Angkor, 2013.

Ao adotarem estes abrigos artificiais, seus excrementos que são ricos em nitrogênio, fósforo e potássio, permanecem acumulados nas estruturas e através de processos naturais de oxidação e decomposição, formam além de vários outros compostos, ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico, que conferem ao guano de morcegos um pH que varia entre 4,3 a 5,5 (MALAGON, 2004 apud GUANO FERTILIZ).

O concreto, material mais utilizado nas construções no mundo, apesar de sua reputação de resistência e durabilidade, pode ter suas características alteradas sob condições adversas do meio ambiente e, desta forma, ter seu desempenho e sua vida útil reduzidos (FREDRIC et al, 2007). Estas condições adversas incluem eventos extremos (como terremotos e ciclones) ou a progressiva e substancial perda de capacidade causada por fatores operacionais (uso de materiais inadequados, mão de obra desqualificada, ausência de manutenções preventivas, entre outros) ou ambientais (desgaste ou perfuração das estruturas por organismos vivos, ciclos de umidade e seca, entre outros) (WIE et al, 2013).

O *Comité Euro-Internacional du Beton* – (CEB, 1992) expõe que existe uma estreita dependência entre a estrutura e o meio ambiente onde ela está inserida e salienta que o microclima, formado pela interação entre o meio ambiente das proximidades das edificações, é o fator mais importante a ser analisado na avaliação da durabilidade. Este mesmo comitê ressalta, também, que a interdependência que existe entre os diferentes fatores que influenciam a durabilidade tem relação com o desempenho destas estruturas.

As manifestações patológicas que afetam a durabilidade e o desempenho do concreto são resultantes de um somatório de fatores (ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005) e, desta forma, observa-se que é essencial proteger as estruturas de concreto dos efeitos adversos do meio ambiente, sendo um fator importante de tais impactos a deterioração da matriz cimentícia, juntamente com a corrosão das estruturas metálicas (JAVAHERDASHTI et al, 2009). É importante ressaltar ainda, conforme Medeiros, Andrade e Helene (2011), que a questão da vida útil das estruturas de concreto necessita ser enfocada de forma sistêmica e abrangente, envolvendo equipes multidisciplinares. Deve ainda ser considerada como resultante de ações coordenadas e realizadas em todas as etapas do processo construtivo: concepção, planejamento, projeto, materiais e componentes, execução e, principalmente, durante o uso da estrutura. E é neste contexto que se insere este trabalho que visa

contribuir para o conhecimento dos efeitos das agressões químicas às propriedades do concreto.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é mostrar como a atividade de agentes biológicos, notadamente neste caso os morcegos, que comumente podem ser encontrados alojados em estruturas de concreto armado, principalmente nos grandes centros urbanos, podem iniciar a degradação ou ainda intensificar este problema nessas estruturas.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Como objetivos específicos do presente trabalho, podem ser citados:

- Simular, em laboratório, as principais soluções químicas (soluções de ácido nítrico e sulfúrico com pH 4,5) que degradam a pasta de cimento Portland, associadas com os excrementos de morcegos;
- Realizar análises microestruturais (MEV-FEG e EDS) e tomografia de raios X, a fim de analisar as alterações na microestrutura das pastas em função dos ataques químicos;
- Avaliar a variação da massa dos corpos de prova de pasta de cimento ao longo do tempo, a fim de verificar a agressividade destes componentes químicos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Tal capítulo é dedicado à revisão da literatura sobre a durabilidade, o desempenho e manutenção das estruturas de concreto, bem como dos problemas relacionados ao ataque químico destas estruturas, notadamente pela ação dos excrementos (guano) dos morcegos.

#### **3.1. O Crescimento Urbano X Habitat Natural**

O contínuo crescimento de áreas urbanas resultou na substituição dos habitats originais em diversas regiões no mundo e muitos estudos demonstraram que a urbanização pode ter efeito prejudicial sobre as espécies e comunidades animais. No entanto, também se observou que a urbanização pode favorecer algumas outras espécies que conseguem se adaptar bem a estas condições heterogêneas da paisagem, beneficiando-se do aumento da temperatura e de abrigos, típicos destas áreas (RUSSO e ANCILLOTTO, 2014).

Gilbert (1989, *apud* GERT e CHELSVIG, 2004) sugeriu que as espécies capazes de voar exploram melhor pontos dentro das paisagens urbanas do que seus equivalentes terrestres, devido ao fato de conseguirem examinar, em menor tempo, áreas maiores. Isso resulta em compensações importantes sobre o uso destas paisagens para estas espécies voadoras.

Entre estas espécies beneficiadas estão os morcegos, que se adaptaram rapidamente à enorme quantidade de abrigos com poleiros para o pouso, localizados em frestas disponibilizados pelas edificações humanas tais como pontes e bueiros. Outra vantagem importante, é que considerando que as luzes das edificações podem atrair insetos e melhorar o sucesso de captura dessa fonte de alimento pelos morcegos, muitos desses animais se adaptaram à caça em locais iluminados artificialmente (RUSSO e ANCILLOTTO, 2014).

##### **3.1.1 Tipos de Abrigos Utilizados Pelos Morcegos**

Os abrigos dos morcegos são locais que promovem proteção e segurança quando estes estão se alimentando, descansando, dormindo, hibernando,

socializando, acasalando ou cuidando das crias. A classificação dos abrigos geralmente obedece a dois tipos distintos, levando-se em consideração o período do dia em que ele é usado: abrigos diurnos e abrigos noturnos. Os abrigos diurnos são usados do nascer até o pôr do sol, sendo este um local onde os morcegos descansam, dormem e criam seus filhotes, podendo ser usado também para hibernação. Já os abrigos noturnos são usados para os morcegos digerirem o alimento obtido entre as séries de alimentação noturnas. Estes geralmente são abertos, como por exemplo, nas vigas de sustentação de pontes que ficam abrigadas do vento (KEELEY e TUTTLE, 1999).

Estes abrigos são um recurso muito importante que pode limitar a população de morcegos se forem destruídos ou se houver o impedimento de acesso, pois neste caso há a necessidade da busca por novos abrigos, e isso influencia na sua distribuição geográfica (ERICKSON et al, 2002).

É importante ressaltar que os morcegos são capazes de se espremer entre pequenas frestas e rachaduras para se alojarem nestes abrigos. Aberturas com aproximadamente 0,6 x 3,8cm ou 1,6 x 2,2cm tem potencial de permitirem acesso, principalmente de espécies de morcegos pequenos. Frestas e juntas de dilatação destas dimensões não são incomuns nos diversos tipos de edificações construídas nas áreas urbanas (GREENHALLI e STEPHEN, 2014). Conforme pode-se observar na Figura 3.1, entre as estruturas de concreto existentes, especialmente as pontes e viadutos apresentam frestas e juntas de dilatação muito semelhantes às estruturas naturais, que fornecem os recursos necessários para um bom alojamento (ERICKSON et al, 2002).



Figura 3.1- Morcegos alojados em junta de dilatação de um viaduto. Credito da imagem:autor.

### 3.1.2 Generalidades Sobre os Morcegos

Os morcegos são os únicos mamíferos com habilidade de voar. Isso é devido a transformação de seus braços e dedos em asas. Estes mamíferos desempenham uma função ecológica muito importante na disseminação e polinização de plantas, controle de insetos e de pequenos vertebrados. São encontrados em todos os continentes, com exceção dos polos (JARDIN, 2008).

O tamanho dos morcegos pode variar, ocorrendo espécies diminutas, com peso médio de 3g e 15 cm de envergadura. Outras espécies podem chegar a 190g, 15cm de corpo e 70cm de envergadura (REIS et al, 2007). Estes mamíferos passam boa parte de sua vida em seus abrigos e algumas espécies chegam a permanecer neles por cerca de 20 horas (BRED et al, 1999).

No geral, os morcegos são animais de hábitos crepusculares, apresentando características muito peculiares e os órgãos dos sentidos são bastante desenvolvidos. Ao longo da evolução algumas adaptações surgiram nesses animais, como, por exemplo, a modulação anatômica e aerodinâmica para o vôo: finas e elásticas membranas se desenvolveram entre os seus dedos, alongando-se até a parte distal de suas pernas, dando-lhes capacidade de manobra, bem como a presença de ossos longos, finos, tubulares e leves (MARTINS, 2012). A grande maioria usa a ecolocalização para se orientar, mas algumas espécies brasileiras, que são frugívoras (alimentam-se de frutas), também se localizam pela visão (REIS et al, 2009).

Sendo mamíferos, seus filhotes são gerados no útero de suas mães. A gestação varia de acordo com a espécie, podendo ser de 2 a 7 meses. Ao nascerem, e alguns meses após o nascimento, os filhotes são alimentados com o leite materno e progressivamente começam a comer o mesmo que os adultos (JARDIM, 2008).

Estes mamíferos apresentam uma alta longevidade, podendo segundo Bernard (2005) (apud REIS, 2007), chegar até 20 anos em ambiente natural.

Segundo Fenton (1992) e Reis et al (2006, apud MARTINS, 2012), em relação à sua alimentação, os morcegos são divididos em seis grandes grupos: insetívoros (insetos), carnívoros (rãs, aves e pequenos roedores), piscívoros

(pequenos peixes), polinívoros e nectarívoros (pólen e néctar), frugívoros (frutos) e hematófagos (sangue).

Devido a essa diversidade nos hábitos alimentares, Sikazwe e Waele (2004) ressaltam que pode haver diferenças nas características químicas dos excrementos dos morcegos, sendo que os comedores de insetos apresentam guano rico em nitrogênio, já os morcegos que se alimentam de frutos produzem um guano mais rico em fosfatos.

### 3.1.3 Composição Química do Guano dos Morcegos

O guano de morcegos é formado pelo acúmulo de seus excrementos e a oxidação deste material orgânico, leva à formação de vários íons. A água que lixivia esta matéria orgânica, geralmente é muito ácida (BRANCO e CHAVES, 2006).

A Tabela 3.1 resume vários resultados obtidos em análises da composição química do guano de morcegos.

Tabela 3.1. Composição química típica do guano de morcegos.

Componente químico	% em massa
Nitrogênio total	2 – 6 %
Ácido fosfórico disponível	1,5 – 10%
K solúvel	1,5 – 10%
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1,24%
Ca	3,5 – 9%
Mg	1,5 – 8%
Mn	0,4 – 0,8%
Cu	0,2 – 0,5%
Fe	0,5 – 1,3%
Zn	0,2 – 0,4%
Matéria orgânica	18% ou +
pH (em água)	4,0 – 5,6

Fonte: adaptado de Sikazwe e Waele, 2004 e Siedel et al, 2008.

Analisando-se a Tabela 3.1, observa-se que o guano de morcegos contém uma grande diversidade de íons e, conforme Siedel et al (2008), no Templo de Ankor Wat foram encontrados nas amostras de guano, todos os íons ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) encontrados nos sais prejudiciais aos monumentos de arenito e, ressaltaram ainda, que os conteúdos de sulfatos e nitratos solúveis são particularmente altos.

Hyvert (1969) e Uchida et al (1999, apud SIEDEL et al, 2008), debateram sobre o guano de morcegos ser a principal fonte de formação de sais nas rochas de arenito que formam estes templos no Camboja. Neste estudo pode-se demonstrar que a alta concentração de sais em conjunto com a deterioração das pedras de arenito, foi encontrada em locais onde a água da chuva penetrou nos pilares e paredes, por capilaridade, ou se infiltrou nas juntas abertas resultantes da construção do telhado. Em ambos os casos, a água da chuva havia antes entrado em contato com o guano acumulado dos morcegos, carregando os íons dissolvidos que formaram os sais nocivos.

Ainda sobre as propriedades naturais encontradas no guano dos morcegos ressalta-se a alta capacidade de trocas catiônicas, imensa gama de quelatos (componentes minerais orgânicos naturais com alto peso molecular) que dão ao guano grande estabilidade estrutural e produzem um significativo efeito residual no substrato onde está depositado, além de ser altamente solúvel em água (aproximadamente 60%) (SIKAZWE e WAELE, 2004). Assim sendo, em função destas propriedades e composição química, vários estudos em cavernas e monumentos históricos, onde há acúmulo deste material, relatam a possibilidade de condições ambientais específicas, que permitem a interação do guano dos morcegos com os materiais constituintes destes locais, como sendo responsável pela gênese de vários tipos de sulfatos, nitratos e fosfatos, além de óxidos de diversos tipos (BRANCO e CHAVES, 2006).

Semelhante a esta situação, é comum encontrar-se morcegos alojados em edificações, como telhados, galerias, pontes e viadutos. Assim sendo, no próximo item deste trabalho serão abordadas as questões referentes a durabilidade, vida útil, manutenção, bem como aos problemas referentes ao ataque químico no concreto.

### 3.2. Conceitos de Durabilidade, Vida Útil, Desempenho e Manutenção das Estruturas de Concreto

O concreto é o material de construção mais usado na construção civil, em comparação a outros processos construtivos, devido às suas excelentes qualidades técnicas (resistência, durabilidade, baixo custo, entre outras). Entretanto, apesar dessas características que favorecem o seu uso, se o mesmo for empregado em ambientes agressivos (áreas marítimas, plantas industriais, entre outros), dosado e moldado de maneira inadequada, pode-se verificar a ocorrência de problemas em sua estrutura (de natureza química e física), durante a sua vida útil (NEVILLE, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Desta forma, observou-se que os erros de projeto, em conjunto com a utilização de materiais impróprios e procedimentos executivos inadequados, são responsáveis por uma parcela relativamente grande das manifestações patológicas encontradas nas estruturas (ANDRADE, 1997). Desta maneira, é necessário elaborar especificações construtivas adequadas, e para isso é indispensável conhecer o comportamento dos materiais que compõem a estrutura quando submetidas às várias condições de exposição (ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005).

Assim, devido ao desenvolvimento do conhecimento sobre os mecanismos de transporte de líquidos e de gases agressivos nos meios porosos como o concreto, os estudos sobre a durabilidade das estruturas em concreto armado ou protendido vêm evoluindo. Isso permite associar o tempo aos modelos matemáticos que expressam, quantitativamente, esses mecanismos. Desta forma, atualmente, é possível realizar a avaliação da vida útil das estruturas em concreto armado ou protendido, expressando-as em número de anos e não mais em critérios somente qualitativos de adequação a certo grau de exposição (HELENE, 2001).

No Brasil, a partir da publicação da NBR 6118:2003 - Projeto de Estruturas de Concreto – Procedimento, é que a questão da durabilidade passou a ser tratada de forma mais consistente, introduzindo parâmetros de projeto (valores mínimos de resistência, cobrimento de armadura e abertura máxima de fissuras permitida) que tendem a minimizar a incidência de manifestações patológicas nas estruturas de concreto armado. Esta norma define durabilidade e vida útil como:

*“A capacidade da estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto e pelo contratante, no início dos*

*trabalhos de elaboração de projeto” e, como vida útil, “o período de tempo durante o qual se mantém as características das estruturas de concreto, sem intervenções significativas, desde que atendidos os requisitos de uso e manutenção, prescritos pelo projetista e pelo construtor, bem como de execução dos reparos necessários decorrentes de danos acidentais.”*

Entretanto, os conceitos de durabilidade e vida útil se aproximam muito, e se observa que isso, às vezes, provoca a utilização equivocada destes termos. Pode-se, assim, considerar que a vida útil é a quantificação da durabilidade, que se supõem ser apenas uma qualidade da estrutura (ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005).

Conforme destaca Isaia (2001, *apud* ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005), a vida útil de uma estrutura pode ser prolongada se a sua microestrutura estiver sem falhas. Isso, na prática, dificulta a penetração dos agentes agressivos que existem no ambiente onde a estrutura está localizada.

Assim sendo, é possível observar que a vida útil das estruturas está relacionada à ocorrência de manifestações patológicas e, segundo Helene (2003) o conceito de vida útil implica na necessidade da realização de manutenções.

De acordo com a Norma Brasileira – NBR 15575/2013, as atividades de manutenção das edificações têm como objetivo:

*“Manter a capacidade do edifício e de seus sistemas e permitir ou favorecer as inspeções prediais, bem como as intervenções de manutenção previstas no manual de operação, uso e manutenção.”*

Medeiros et al (2011) salientam ainda que as atividades de manutenção requerem um planejamento com equipes multidisciplinares para identificar a sua necessidade em função dos riscos que ela apresenta, e Helene (2003) sugere a sua divisão em duas modalidades principais:

- **“Manutenção preventiva:** são as operações independentes de manutenção, do tipo pinturas, limpezas, impermeabilizações, ou seja, ações indispensáveis para garantir as boas condições da estrutura durante o período de sua vida útil. Estas operações podem custar até 25 vezes mais que medidas pensadas e executadas na fase de elaboração do projeto estrutural ou arquitetônico. Entretanto, podem ser 05 vezes mais econômicas do que esperar a estrutura apresentar problemas patológicos evidentes, que necessitem de manutenção corretiva;

- **Manutenção corretiva:** é aquela responsável pelas operações de diagnóstico, reparo, reforço e proteção das estruturas que já estão com a sua vida útil de projeto comprometida exibindo patologias evidentes. Às ações de manutenção nesse estágio, pode-se associar um custo de 125 vezes superior ao valor das medidas que poderiam, e deveriam ter sido adotadas na fase de projeto, e manteriam o mesmo nível de durabilidade previsto, após essa intervenção”.

Conforme pode ser observado na Figura 3.2, a realização destas atividades de manutenção pode ser então percebida como a construção de níveis de desempenho perdidos, e tem como resultado imediato o aumento da vida útil de uma edificação em função da estratégia de manutenção empregada (SOUZA e RIPPER, 1998 *apud* MATTJE, 2009).

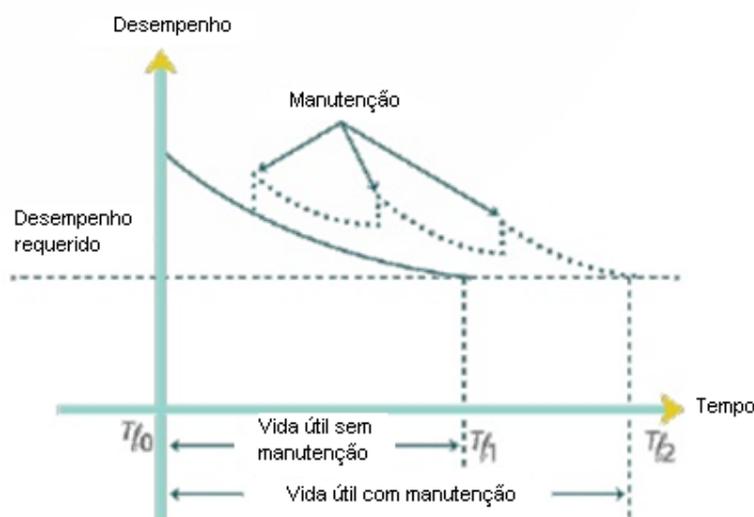


Figura 3.2 -Recuperação do desempenho por ações de manutenção. Crédito da imagem: Norma ABNT 15575/2013.

Ainda, conforme Souza e Ripper (1998) (*apud* MATTJE, 2009), o desempenho de uma estrutura de concreto pode ser entendido como o comportamento desta estrutura em serviço, ao longo da sua vida útil e a sua medida relativa refletirá sempre o resultado do trabalho desenvolvido nas etapas de projeto, construção e manutenção.

A maioria das manifestações patológicas que atingem o desempenho das estruturas de concreto mostra-se como um efeito característico (fissuras, lascamentos, eflorescências, entre outros) a partir do qual é possível concluir a

possível origem dos mecanismos que estão afetando a estrutura, bem como avaliar suas consequências (MATTJE, 2009).

Mehta(1997) (*apud* ANDRADE e SILVA, 2009) cita que, para a maioria das estruturas de concreto que não estão localizadas em ambientes agressivos e que hoje deterioram prematuramente, o requisito de durabilidade poderia ser atingido com concretos de resistências ditas normais, sem qualquer adição mineral, desde que se tivesse uma visão integrada de que a durabilidade das estruturas não é obtida apenas com as características do concreto, mas também com um bom projeto estrutural, uma boa execução e com materiais adequados. Mattje (2009) ressalta ainda a necessidade de uma política de manutenções preventivas adequadas, ao longo do ciclo de vida da edificação.

Andrade e Silva (2009) ressaltam que a durabilidade das estruturas de concreto tem uma importância mais desafiadora e muito atual, que é a economia dos recursos naturais, à medida que se prolonga a sua vida útil, pois isso permite um menor impacto sobre o meio ambiente, num mundo que já possui 7,2 bilhões de habitantes, com a previsão de chegar a mais de 10,0 bilhões em 2035.

Face às considerações apresentadas, torna-se imprescindível o entendimento das propriedades do concreto que possuem uma influência significativa na durabilidade das estruturas. Desta forma, a seguir serão abordadas, sucintamente, as principais características e propriedades do concreto.

### **3.3. Características e Propriedades do Concreto Endurecido**

A conveniência do uso do concreto na construção civil reside no fato de que este material possui, relativamente, baixo custo, facilidade de adquirir seus materiais constituintes, sua durabilidade e desempenho, além da sua flexibilidade para a incorporação de rejeitos industriais (SHEHATA,2005).

Na massa do concreto, o cimento Portland, juntamente com a água, forma uma pasta mais ou menos fluída, que varia dependendo do percentual de água adicionado. Essa pasta envolve as partículas de agregados que apresentam dimensões variadas, produzindo um material que nas primeiras horas apresenta-se em uma condição de ser moldado em fôrmas das mais distintas figuras geométricas. Com o passar do tempo, esta mistura endurece pela reação irreversível da água

com o cimento, adquirindo uma resistência capaz de torná-lo um material de extraordinário desempenho estrutural, nos mais diversificados ambientes de exposição (HELENE e ANDRADE, 2010).

Helene e Andrade (2010) ressaltam ainda que a proporção entre os diferentes constituintes é trabalhada pela tecnologia do concreto para atender, simultaneamente, as propriedades mecânicas, físicas e de durabilidade demandadas pelo concreto, além das características de trabalhabilidade indispensáveis para o transporte, lançamento e adensamento, condições estas que variam conforme o caso.

A fluidez da pasta, constituída de cimento e água, depende fundamentalmente da distribuição granulométrica do cimento e da quantidade de água adicionada, que é expressa pela relação água/cimento. Assim, a qualidade potencial do concreto depende desta relação e do grau de hidratação, pois estes são os dois parâmetros fundamentais que regem as propriedades de absorção capilar da água, de permeabilidade por gradientes de pressão da água ou de gases, de difusividade de água ou gases, de migração de íons, bem como de todas as propriedades mecânicas do concreto (módulo de elasticidade, resistência a compressão e tração, fluência, abrasão, entre outras). Portanto, para um mesmo grau de hidratação, a melhoria das características mecânicas da pasta e a redução de sua porosidade estão diretamente relacionadas à redução da relação água/cimento (HELENE e ANDRADE, 2010).

Assim, a qualidade final das estruturas está intimamente ligada à qualidade do concreto no estado fresco (GEYER e SÁ, 2006).

Embora o concreto de cimento Portland apresente propriedades no estado endurecido que favorecem significativamente a sua aplicação na maioria dos ambientes, existe sempre a possibilidade de degradação principalmente associada com a inadequada estimativa da agressividade ambiental aliada à especificação equivocada das características de projeto para o material, causando uma série de manifestações patológicas. Sendo assim, na sequência serão descritos os principais mecanismos de degradação incidentes nas estruturas de concreto.

### **3.4. Principais Mecanismos de Degradação das Estruturas de Concreto**

O concreto pode deteriorar devido a uma grande variedade de razões e os danos, muitas vezes, são resultados de uma combinação de fatores (PCA, 2002). Portanto é muito importante identificar estes fatores, conhecer suas causas e prever sua evolução (COSTA, 2009).

A seguir será apresentada uma breve descrição dos principais mecanismos que podem agir sobre as estruturas de concreto, ocasionando diversos processos de degradação.

#### **3.4.1 Ações Físicas e Mecânicas**

Os mecanismos de deterioração física e mecânica se referem à estrutura propriamente dita. Como exemplo é possível citar as variações térmicas, abrasão, retração, vento, impactos, terremotos, sobrecarga, entre outros (BRASIL, 2004).

A seguir serão descritos alguns exemplos de ações físicas e mecânicas.

##### **3.4.1.1 Abrasão / Erosão**

A degradação por abrasão ocorre quando a superfície do concreto não é capaz de resistir ao desgaste causado pela fricção ou atrito, como pode ser observado na Figura 3.3. Com a pasta de cimento desgastada, os agregados finos e grossos ficam expostos e a abrasão causará uma degradação adicional ao concreto. Apesar das partículas do vento causarem abrasão as duas formas mais prejudiciais deste tipo de ação são as superfícies de trânsito de veículos e a água, nas estruturas hidráulicas (barragens, vertedouros, galerias, entre outros) (PCA, 2002).



Figura 3.3 - Abrasão de detritos na água corrente. Credito da imagem: *Portland Cement Association (PCA)*, 2002.

#### **3.4.1.2 Sobrecarga e Impacto**

Estruturas de concreto devidamente projetadas e executadas geralmente são fortes o suficiente para suportar as cargas a que se destinam. Entretanto, problemas de sobrecarga podem ocorrer, devido a várias razões. A mudança na utilização de uma estrutura, sem atualizações adequadas, os danos causados por terremotos ou a remoção precoce de escoramento constituem-se em sobrecarga. Os danos causados por impacto são uma outra forma de sobrecarga. Na Figura 3.4 observa-se uma forma comum deste tipo de problema, causada pelo tráfego de veículos nas bordas das juntas de dilatação em rodovias (PCA, 2002).



Figura 3.4 - Danos causados pelo impacto do tráfego de veículos nas bordas das juntas de dilatação das rodovias. Credito da imagem: *Portland Cement Association (PCA)*, 2002.

### 3.4.1.3 Ataque por Sais

O *American Concrete Institute* (ACI) Comissão 201 (Durabilidade do Concreto) adotou a frase “ataque físico do sal” (PSA – *Physical Salt Attack*) para este tipo de dano, que pode ser causado por sais de sulfato, sais de carbonato, sais de cloreto, entre outros. Cada sal induz a diferentes níveis de danos, dependendo da natureza e da cinética da pressão de cristalização, sendo os sais de sulfato os mais prejudiciais ao concreto (BASSUONE e RAHMAN, 2015).

Caracteristicamente o ataque por sais em concreto, pode ocorrer devido à pressão exercida pelo crescimento contínuo dos cristais do sal no interior dos poros, com pouca ou nenhuma interação entre a pasta hidratada e os íons do sal, levando a descamação superficial progressiva. Entretanto, no caso de ataque químico por sulfatos, os íons reagem com os principais componentes da pasta de cimento hidratado, resultando em expansão, rachaduras, fragmentação e desintegração do concreto, como mostra a Figura 3.5 (EADIC, 2002).

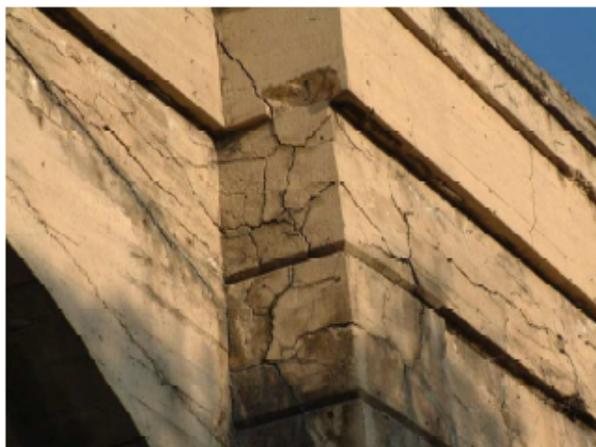


Figura 3.5 - Danos causados pelo ataque de sulfato. Credito da imagem: EADIC, 2013

Os sais são observados, geralmente, na superfície da face de evaporação da água no concreto, cujo o ataque geralmente ocorre quando a taxa de evaporação da solução com sal, a partir da superfície exposta, é maior do que a taxa de absorção da solução. Isso resulta na eflorescência na superfície, e subeflorescência na parte interna do concreto, cujo principal dano é a escamação. Além disso, esse dano, na

zona de subflorescência, aumenta quando a pressão exercida é maior do que a resistência à tração do concreto (PCA, 2002).

Vários fatores afetam a cristalização dos sais que causam danos nos materiais de construção porosos, a saber: o tipo de sal e sua concentração, a hidratação da fase de transformação do sal, a taxa de evaporação, tensão superficial, a pressão de vapor, as condições ambientais e as propriedades da estrutura dos poros. Um exemplo é a conversão do sulfato de sódio anidro (ternadita,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para a mirabilita hidratada ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) que está associada a 314% de expansão volumétrica, o que agrava, significativamente, o dano no concreto, em comparação com outros sais (BASSUONE e RAHMAN, 2015).

### 3.4.2 Ações Químicas

O concreto apresenta um bom desempenho quando exposto a diferentes condições atmosféricas, do solo, da água e de outras fontes. Entretanto, alguns elementos químicos do ambiente podem deteriorar inclusive o concreto de alta qualidade (PCA, 2002). A maioria destes danos é causada pela água, que é o principal veículo para a penetração de agentes agressivos (cloretos, sulfatos, dióxido de carbono e enxofre dissolvidos em água) no concreto.

A intensidade dos efeitos deletérios de alguns compostos químicos comuns no concreto pode ser observada na Tabela 3.2.

Brandão e Pinheiro (1999) ressaltam que na maioria dos processos físicos e químicos que podem afetar a durabilidade das estruturas de concreto, dois fatores predominantes estão envolvidos, a saber: os mecanismos de transporte de íons através dos poros e das fissuras (por difusão, sucção capilar ou pressão hidráulica) e, conforme já mencionado, a presença de água.

Roque e Moreno Júnior (2005) apontam que a permeabilidade e a capacidade de absorção são as propriedades do concreto diretamente relacionadas com a resistência ao ataque químico da pasta de cimento. Eles também enfatizam que a durabilidade do concreto é essencialmente condicionada por essas duas propriedades, ambas diretamente influenciadas pela porosidade. Ressaltam, ainda, que todos os fatores que afetam a porosidade do concreto também interferem na

sua permeabilidade e capacidade de absorção e, portanto, na sua resistência ao ataque químico. Dentre estes fatores, destacam-se: relação água/cimento, quantidade, composição e finura do cimento, aderência entre a pasta e o agregado, presença e quantidade de adições e de aditivos e qualidade da execução entre outros.

Tabela 3.2. Substâncias químicas que promovem a deterioração do concreto.

Deterioração rápida do concreto	Deterioração moderada do concreto	
Cloreto de alumínio	Sulfato de alumínio *	Óleo de mostarda *
Bissulfato de cálcio	Bissulfato de amônia	Ácido perclórico, 10%
Ácido clorídrico (todas as concentrações) *	Nitrato de amônia	Dicromato de potássio
Ácido fluorídrico (todas as concentrações)	Sulfato de amônia*	Hidróxido de potássio (>25%)
Ácido nítrico (todas as concentrações)	Sulfureto de amônia	Óleo de colza *
Ácido sulfúrico, 10-80% *	Sulfito de amônia	Resíduos de abatedouros <sup>2</sup>
Ácido sulfuroso	Super fosfato de amônio	Bissulfato de sódio
	Tiosulfato de amônio	Bissulfito de sódio
	Óleo de castor	Hidróxido de sódio (>20%)
	Óleo de semente de cacau*	Licor de sulfito
	Manteiga de cacau *	Licor de curtumes (se ácido)
	Óleo de coco *	Soluções de refino de zinco <sup>3</sup>
	Óleo de semente de algodão*	Licor de peixe <sup>1</sup>

Fonte: CWALINA, 2008.

\* Algumas vezes usado no processamento de alimentos ou como ingrediente de alimentos e bebidas.  
<sup>1</sup>Contém ácido carbônico, óleos de peixes, sulfeto de hidrogênio, metilamina, salmoura e outras substâncias potencialmente ativas.

<sup>2</sup>Pode conter várias misturas de sangue, gorduras e óleos, bile e outros sucos digestivos, particularmente matéria vegetal digerida, urina e estrume, com quantidades variáveis de água.

<sup>3</sup> Usualmente contem sulfato de zinco em ácido sulfúrico. A concentração de ácido sulfúrico pode ser baixa (aproximadamente 6%) ou alta (em torno de 22 a 28%).

Biczok(1964) indica que se uma estrutura estiver em contato com soluções que contenham certos tipos de ácidos (acético, clorídrico, láctico, entre outros) ocorre uma troca de cátions entre os componentes da pasta de cimento e as soluções ácidas. Os produtos resultantes dessa troca são sais solúveis de cálcio, que podem ser removidos por processos de lixiviação.

Segundo a *Portland Cement Association* (PCA 2002), em geral nenhum concreto de cimento hidráulico, independentemente de sua composição, irá se

manter por muito tempo se foram expostos a soluções com pH3 ou inferior. Entretanto, alguns ácidos fracos podem ser tolerados, em particular, se a exposição for eventual. Também resíduos de origem animal contém substâncias que podem oxidar e formar ácidos que atacam o concreto, pois estes ácidos reagem com o hidróxido de cálcio hidratado do cimento e, na maioria dos casos, formam compostos de cálcio solúveis em água, que são então lixiviados por soluções aquosas.

Assaad Abdelmseeh et al (2008) estudaram a degradação das estruturas de concreto utilizado para armazenamento de estrume de porco devido a geração de agentes agressivos decorrentes da fermentação, tais como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc. O cimento com a menor quantidade de  $\text{C}_3\text{A}$  foi o que apresentou a maior resistência ao ataque químico por sulfato.

Larreur-Cayol et al (2011) estudaram o ataque à matriz cimentícia frente a ácidos orgânicos (ácido oxálico, ácido tartárico, ácido acético e ácido cítrico) por um período de até um ano, uma vez que estes ácidos podem ser formados nos ambientes da agroindústria e podem promover a degradação das estruturas de concreto. A Figura 3.6 mostra o aspecto das amostras de pasta de cimento endurecida após de um mês de imersão nas soluções ácidas de concentração 0,28 M. O ácido cítrico foi o mais agressivo de todos os ácidos testados, e a agressividade do mesmo foi atribuída à formação de sais (citratos) que tem maior fração molar que a portlandita e o C-S-H (características expansivas) e que não adere à matriz cimentícia.

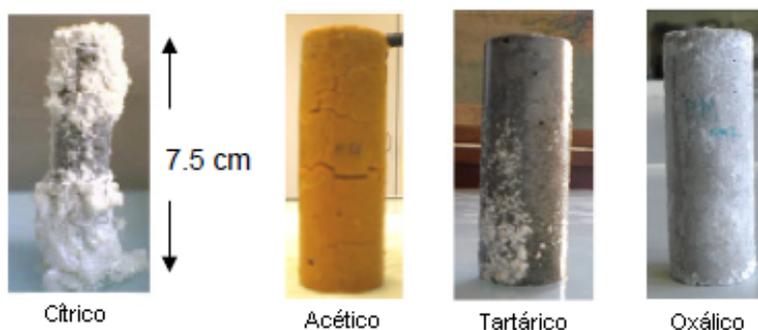


Figura 3.6-Aspecto das amostras de pasta de cimento endurecida após de um mês de imersão nas soluções ácidas de concentração 0,28 M. Credito da imagem: Larreur-Cayol et al (2011).

A seguir serão, brevemente, detalhadas as principais causas de manifestações patológicas do concreto, devido ao ataque químico.

#### **3.4.2.1 Ataque Por Íons Cloreto**

A exposição de concreto armado a íons cloreto é a principal causa de corrosão prematura do aço de reforço, uma vez que oxigênio e umidade estiverem disponíveis para sustentar a reação (PCA, 2002).

A contaminação por íons cloreto pode ocorrer na própria composição do concreto, quando estes estiverem presentes na água ou nos componentes como agregados e aditivos aceleradores de pega que contenham  $\text{CaCl}_2$ . Ainda podem ser provenientes do próprio ambiente, quando a estrutura está em contato com a água do mar, a atmosfera marinha em geral (“spray marinho” que pode ser carregado pelo vento), poluentes industriais ou produtos agressivos como o ácido clorídrico. Estes íons podem ser encontrados no concreto, combinados quimicamente com C-S-H ou como cloroaluminatos (CRAUSS, 2010).

Helene (1986, *apud* CRAUSS, 2010) ressalta que estes íons podem provocar altas taxas de corrosão, mesmo em pequena quantidade, uma vez que danificam as armaduras mesmos em condições de alta alcalinidade da solução nos poros, pois não são consumidos no processo de corrosão, permanecendo disponíveis para novas reações.

Aitcin (2000, *apud* CRAUSS, 2010) observa que a corrosão por ação dos íons cloreto tende a gerar microfissuras na camada de cobrimento, devido às forças expansivas da formação da ferrugem, que facilitam ainda mais a entrada deste agente corrosivo, até o ponto de ocorrerem lascamentos e descolamentos do concreto que recobre as armaduras, conforme pode ser visualizado na Figura 3.7.



Figura 3.7 - Danos de corrosão da armadura. Credito da imagem: *Portland Cement Association* (PCA), 2002.

#### **3.4.2.2 Carbonatação do Concreto**

A hidratação do cimento provoca, de forma genérica, a formação de silicatos de cálcio (C-S-H) que conferem resistência ao material, e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), principal responsável pela origem do ambiente alcalino (pH em torno de 13). Esta elevada alcalinidade no concreto armado gera uma camada passivadora ao longo das barras de aço, protegendo-as do fenômeno da corrosão (WERLE et al, 2011).

A penetração do dióxido de carbono atmosférico (carbonatação) é outro fator principal que conduz à deterioração do concreto armado (DELUCCHI et al, 1997). Esta difusão do  $\text{CO}_2$  na rede de poros ocorre em função da diferença de concentração do gás, entre os meios externo e interno (KAZMIERCZAK, 1995 apud WERLE, 2011).

A carbonatação é um processo lento e estima-se que ela possa ocorrer, no concreto de alta qualidade, a uma taxa de 1,0 mm por ano, podendo aumentar significativamente em concretos com altas relações água/cimento, baixo teor de cimento, com períodos de cura curtos e em concretos altamente permeáveis (pasta porosa) (PCA, 2002). Segundo Bary e Sellier (2004, apud WERLE et al, 2011), a reação de carbonatação ocorre, principalmente, com os íons cálcio existentes na solução aquosa dos poros, em equilíbrio com os produtos da hidratação do cimento. A reação de carbonatação ocorre quando o dióxido de carbono, existente no ar,

penetra no concreto e reage com os hidróxidos, tais como o hidróxido de cálcio, formando carbonatos, tal como a reação a seguir:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Este processo é altamente dependente da umidade relativa do concreto. Sendo que as maiores taxas de carbonatação ocorrem quando a umidade relativa é mantida entre 50% a 70%. Umidade relativa abaixo de 25% apresenta um grau de carbonatação considerado insignificante e, em taxas superiores a 75% há a restrição da penetração do  $\text{CO}_2$ . Geralmente este processo de carbonatação ocorre em fachadas que estão expostas à chuva, à sombra da luz solar e que apresentam baixo cobrimento das armaduras (PCA, 2002, WERLE ET AL, 2011).

#### 3.4.2.3 Reação Álcali-Agregado

Na maioria dos concretos os agregados são inertes quimicamente. Entretanto, alguns agregados podem reagir com hidróxidos alcalinos da pasta, provocando expansão e fissuras ao longo dos anos. Esta reação, denominada de álcali-agregado, possui duas formas principais: reação álcali-sílica e reação álcali-carbonato (PCA, 2002).

A mais preocupante é a reação álcali-sílica, pois os agregados que reagem com materiais de sílica são mais comuns. Nesta reação, a sílica vai reagir com o álcali hidróxido do cimento, formando um gel que absorve água da pasta de cimento ou do meio ambiente e se expande, fazendo pressão e induzindo o aparecimento de fissuras bem características, tipo um mapa, como pode ser observado na Figura 3.8 (PCA, 2002, NOGUEIRA, 2010).



Figura 3.8 - Mapa padrão de fissuras causadas pela reação álcali-agregado. Crédito da imagem: Portland Cement Association (PCA), 2002.

### 3.4.2.4 Ataque Por Ácidos

Biczok (1964) adverte que tanto os ácidos orgânicos quanto os inorgânicos deterioram o concreto com uma exposição continuada. A constante de dissociação de um ácido (concentração de íons formados numa solução aquosa) e a solubilidade de um sal (quantidade máxima que uma substância, no caso um sal, pode dissolver-se em um líquido) são conhecidos por influenciar diretamente, o quanto agressivo o ácido (ou sal) é. Quando o sal de cálcio é solúvel, o mecanismo de degradação é comparável com os mecanismos de degradação de ácidos fortes, como por exemplo o nítrico e o clorídrico (BEDDOE e DORNER, 2005). Segundo estes dois autores, experiências mostraram que a resistência do concreto à corrosão depende do tipo de composição química do cimento, bem como do pH do ácido em questão. A taxa de corrosão é determinada pela concentração do ácido e do tipo e quantidade dos produtos de hidratação do cimento que tomam parte da reação. Kroppet al (1995) (apud Alves et al, 2012) destacam que no caso do ácido sulfúrico, a deterioração é mais rápida, porque além da ação ácida existe geralmente a formação dos íons sulfato ( $\text{SO}_4$ )<sup>-2</sup>, que podem causar expansão do material, facilitando ainda mais o acesso de agentes agressivos.

Beddoe e Dorner (2005) ressaltam ainda que no decorrer do ataque por ácidos ao concreto, os íons  $\text{H}^+$  penetram e dissolvem os produtos sólidos da hidratação e, dependendo da composição mineralógica, os agregados também. Esta dissolução ocorre devido a neutralização dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), contidos nos produtos de hidratação, pelos íons  $\text{H}^+$ , conforme observa-se na Figura 3.9. O cálcio, ferro, alumínio, bem como os íons sulfato, entram na solução dos poros e se difundem através da superfície do concreto. Assim uma camada corroída e altamente porosa se desenvolve, consistindo-se, principalmente, de silicatos hidratados. A taxa de crescimento desta camada é determinada pela difusão do ácido através da camada corroída a frente, pela reação, pela concentração dos íons, valor do pH, e também pela velocidade da reação do ácido com o concreto não danificado (BEDDOE e DORNER, 2005).

Beddoe e Dorner (2005), ainda observaram que a dissolução dos hidratos de ferrita e aluminato, com a correspondente perda de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  é mais lenta, ocorrendo em valores de pH mais baixos do que a liberação de  $\text{Ca}^{2+}$  a partir de C-S-H e hidróxido de cálcio.

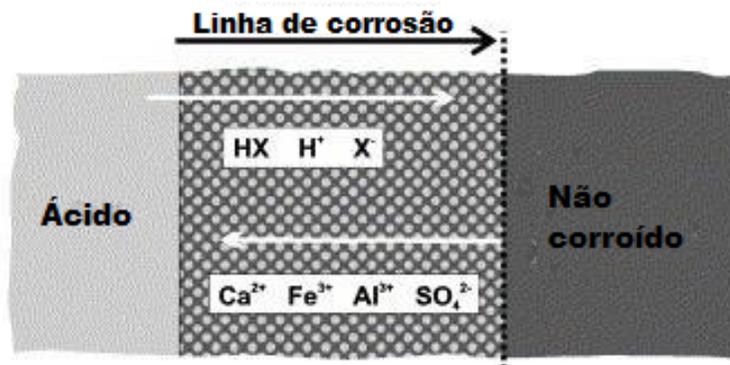


Figura 3.9 - Linha de corrosão durante ataque do ácido com pH variando entre 5.5 e 6.5. Crédito da imagem: Beddoe e Dörner, 2005.

Ferreira et al (2013) ressaltam que o ataque ácido acontece de fora para dentro (Figura 3.9). A camada corroída apresenta zonas com composição e porosidade variadas, que são determinadas pelas diferentes estabilidades do pH dos produtos de hidratação e pela solubilidade dos íons dissolvidos no que diz respeito ao pH. Conforme o pH diminui, sucessivamente, hidróxido de cálcio, etringita, C-S-H e, finalmente, hidratos de aluminato de cálcio e ferrita se decompõem, até que um resíduo de gel de sílica, forma-se a valores de pH inferiores a 2. Em pH variando entre 4,0 e 6,5 uma quantidade pequena de cálcio permanece como resíduo contendo ainda ferro e alumínio. Em valores de pH menores que 6,5 a reação de neutralização pode, no que diz respeito a estequiometria, ser considerada como uma reação entre o ácido e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou seja, o consumo de dois prótons na solução do poro pelos íons hidroxila transfere um íon cálcio da matriz para a solução do poro, como pode ser observado na Figura 3.10 (BEDDOE e DORNER, 2005 ).

Pavlik (1994) resalta que os principais fatores que definem a taxa de ataque corrosivo são o tipo de ácido, sua concentração, o seu pH e a composição química da pasta de cimento. O efeito corrosivo de diversos ácidos difere devido à diferença entre os sais de cálcio que eles produzem, quando reagem com a pasta cimentícia, e da sua capacidade de dissociação, ou seja, quanto maior a solubilidade dos sais de cálcio de um determinado tipo de ácido, maior é a sua taxa de corrosão. Ácidos que formam sais de cálcio facilmente solúveis, como por exemplo, o ácido nítrico que tem um efeito descalcificante forte, desenvolvem uma camada bastante porosa, que facilita a difusão da solução ácida. Entretanto, existem ácidos que formam sais

de cálcio pouco solúveis ou insolúveis, que precipitam na camada corrosiva, e aumentam, dessa forma, a resistência a difusão da solução ácida.

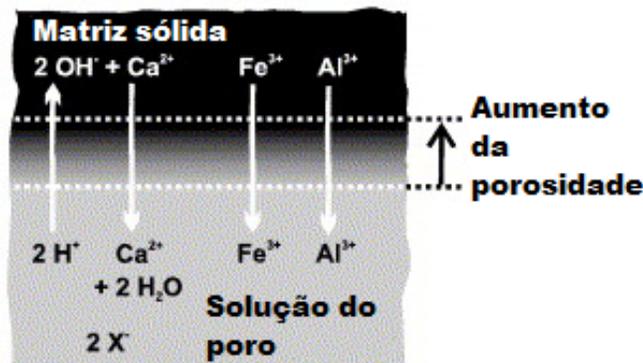


Figura 3.10 - Reação de neutralização na solução de um poro qualquer do concreto. Crédito da imagem: Beddoe e Dörner, 2005.

Helene (1986) (apud ALVES et al, 2012) adverte sobre as atmosferas industriais. Elas apresentam gases ácidos que reduzem a alcalinidade do concreto ou mesmo diminuem, fisicamente, a camada de cobrimento, facilitando a penetração e ação de agentes agressivos.

#### 3.4.2.5 Ataque por Sulfatos

O ingresso de sulfatos ou ácido sulfúrico se constitui no maior risco de agressão química ao concreto e outros materiais de construção. As reações químicas dos sulfatos ou ácido sulfúrico com a pasta cimentícia produzem mudanças estruturais, que podem levar a perda de resistência à tração e à compressão (WERITZ et al, 2009).

Weritz et al (2009) ainda ressaltam que a origem dos sulfatos pode ser externa a partir do ambiente, com sua presença em certos tipos de solos, água de esgoto, decomposição biológica de materiais orgânicos, dos materiais adicionados no cimento (cinzas volantes, escórias entre outros) ou da água.

Atualmente, uma diferenciação está sendo estabelecida entre o ataque interno e o ataque externo dos sulfatos. No ataque interno, os constituintes

necessários para ocorrer as expansões e fissuras, estão presentes no concreto, no momento da concretagem (ÇULLU e ARSLAN, 2014).

O ataque externo por sulfatos pode ser definido como uma reação entre os íons sulfato com os produtos de hidratação do cimento, ocasionando danos. Esta reação, leva a formação de gesso, etringita e/ou taumasita que podem causar fissuras, lascamento, expansão, perda de resistência e outros tipos de avarias. Fatores físicos e químicos como o pH da solução e sua concentração, cátions associados, tipo de ligante, relação água/cimento e as condições da cura, podem influenciar o ataque externo de sulfatos. Geralmente, o efeito do ataque externo por sulfatos é avaliado através de diversos indicadores, tais como: variações de comprimento, perda ou aumento de massa e diminuição do módulo de elasticidade e força (EL-HACHEM et al, 2011).

Biczok (1964) ressalta que estas reações químicas e de cristalização são acompanhadas pelo aumento de volume e induzem os poros do concreto, particularmente na linha da superfície atacada, a uma expansão e ruptura, acarretando a deterioração do concreto. Esta cristalização do gesso é acompanhada de um aumento no volume em torno de 17,7%. Se íons de magnésio estiverem presentes, o desenvolvimento do hidróxido de magnésio resulta num aumento de volume ao redor de 19,6%.

Comportamento similar foi relatado por Attiogbe e Rizkalla (1988). Estes autores ratificam o fenômeno da conversão do hidróxido de cálcio em sulfoaluminado de cálcio hidratado (etringita). A formação do sulfato de cálcio ocasiona uma minimização da densidade da matriz cimentícia por um aumento de volume de aproximadamente duas vezes, diminuindo assim sua densidade. Considerando que o peso está relacionado tanto com o volume quanto com a massa específica, o ganho percentual de massa inicial dos corpos de prova deve-se provavelmente a ocorrência de um aumento relativo de volume, sendo este maior que a diminuição na densidade. Após esse aumento inicial da variação de massa ocorrerá uma expansão do material, com conseqüente perda de massa, conforme mostrado na Figura 3.11. Estes autores observaram a perda de massa ocorreu após 70 dias de imersão em solução aquosa de ácido sulfúrico com pH=1. Como neste trabalho o pH inicial da solução usada foi mais elevado (pH=4,5) espera-se que a

perda de massa somente ocorrerá para tempos mais longos de imersão que os observados por Attiogbe e Rizkalla (1988).

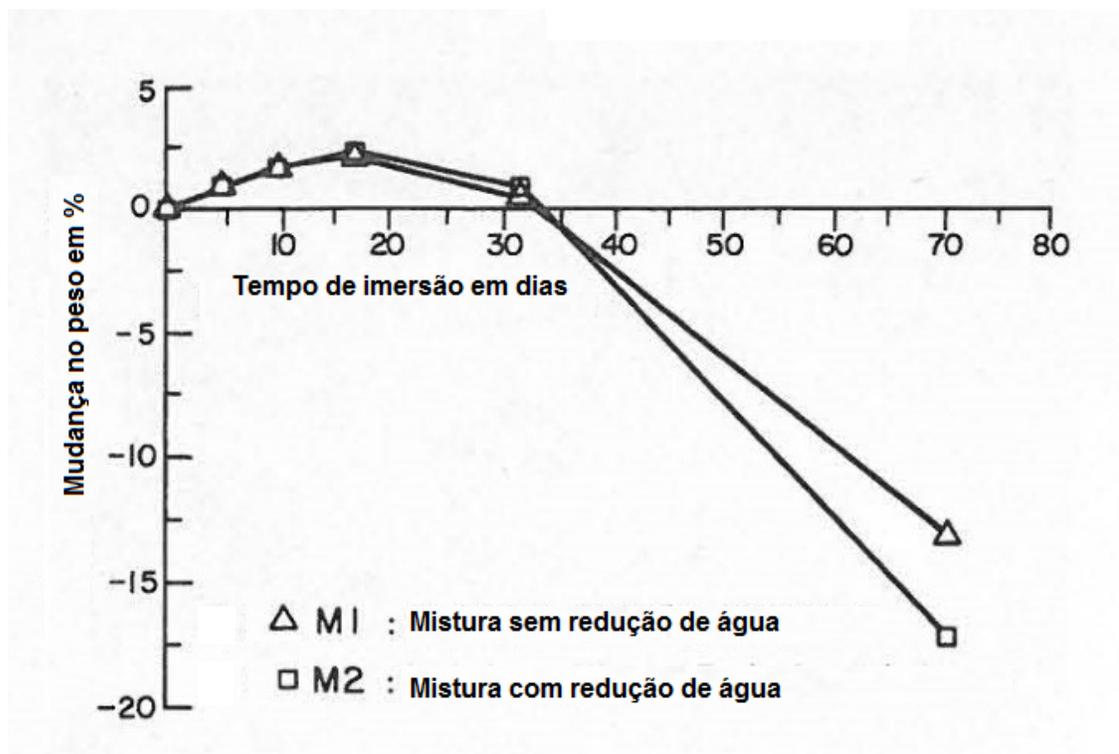


Figura 3.11 - Perda de peso de espécimes de concreto com e sem redução de água na mistura.

Crédito de imagem: Attiogbe e Rizkalla (1988).

As condições ambientais possuem uma grande influência sobre o ataque de sulfatos, sendo que o ataque é mais intenso no concreto exposto a ciclos de umidade e secagem. Quando a água evapora, sulfatos podem ficar acumulados na superfície do concreto, aumentando a concentração e, conseqüentemente, seu potencial para causar a deterioração, conforme já mencionado, devido a cristalização dos sais que podem gerar pressões com capacidade para produzir fissuras e lascamentos (PCA, 2002).

#### 3.4.2.6 Ataque por Nitratos

Embora o ácido nítrico não seja tão forte como o ácido sulfúrico, os seus efeitos sobre o concreto, mesmo que em breve exposição, são mais destrutivos. Isso deve-se ao fato dele transformar o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) do concreto, em nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), um sal altamente solúvel. O poder destrutivo deste

ácido pode ser demonstrado, pelo fato de mesmo as soluções altamente diluídas, causam severos danos ao concreto (BYCZOK, 1964). Esse autor ressalta ainda, que os sais do ácido nítrico, possuem efeito similar aos de cloretos, ou seja, deterioram o concreto sem causar expansão.

### 3.4.3 Ações Biológicas

O processo de deterioração (químico e físico) das estruturas de concreto provocado pela ação de organismos vivos é usualmente chamado de biodeterioração e podem ser classificados em três tipos, a seguir:

- Estético: consiste na presença de microorganismos sobre a superfície da estrutura produzindo um aspecto desagradável;
- Físico: referente a ações físicas, como desgaste ou perfuração da superfície, realizadas por organismos vivos;
- Químico: o qual se refere a degradação da matriz cimentícia e dos agregados, resultante de substâncias produzidas pelos organismos vivos (BASTIGAS-ARTEGA et al, 2008).

Segundo Wei et al (2013), a biodeterioração é usualmente referida como deterioração microbiologicamente induzida (*Microbiologically Induced Deterioration – MID*). Estes autores ressaltam que um considerável número de pesquisas vem sendo desenvolvido a respeito da biodegradação de estruturas, pois os efeitos onerosos da biodegradação são frequentemente subestimados, uma vez que os microrganismos muitas vezes aceleram os processos de deterioração, que na sua ausência ocorreriam em taxas mais lentas. Estima-se que os problemas estruturais com a biodeterioração de estruturas, custem bilhões de dólares ao ano, em manutenções de infraestrutura e reparos.

Segundo Sanches-Silva e Rosowsky (2008) (apud WEI et al, 2013), a ação de microrganismos afeta o concreto, principalmente, por contribuir para a erosão da sua superfície exposta, reduzindo a espessura da camada protetora. Com isso há um aumento da sua porosidade, facilitando o transporte de materiais agressivos para o interior da matriz cimentícia, que podem acelerar o surgimento de fissuras, lascamentos, entre outros danos, e assim, reduzir a vida útil da estrutura.

A seguir, apresenta-se a descrição dos experimentos realizados para contribuir com uma metodologia de estudo que avalie a possível agressão associada com o acúmulo de excrementos de morcegos (guano), que podem ser encontrados nas estruturas de concreto.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais

Foram confeccionados 54 corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento, nas dimensões de 50 mm de comprimento por 25 mm de diâmetro, conforme mostra a Figura 4.1. Foi utilizado cimento CP IV-32 RS, com data de fabricação em 18/08/2014, cuja composição química está descrita na Tabela 4.1.

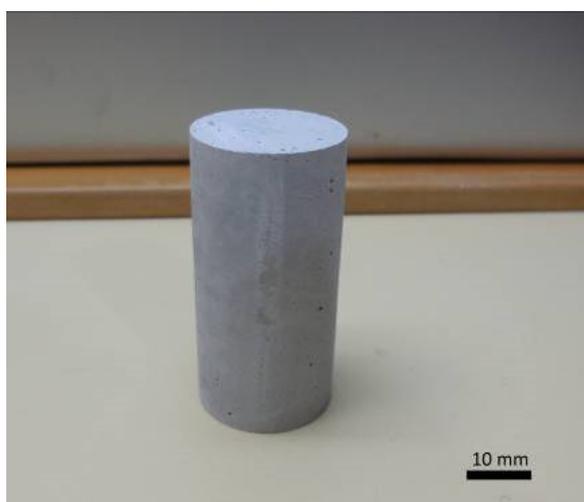


Figura 4.1 - Corpo de prova usado nos experimentos. Crédito da imagem: Autora

Tabela 4.1. Composição química do cimento Portland (CP IV).

Componente	Faixa de concentração (%) (em massa)	Fórmula Química
Silicato Tricálcico	20 - 70	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$
Silicato Dicálcico	10 - 60	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$
Ferro-aluminato de cálcio	5 - 15	$\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$
Sulfato de Cálcio	2 - 10	$\text{CaSO}_4$
Aluminato Tricálcico	1 - 15	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$
Carbonato de Cálcio	0 - 5	$\text{CaCO}_3$
Oxido de magnésio	0 - 4	$\text{MgO}$
Oxido de cálcio	0 - 0,2	$\text{CaO}$

Fonte: FISQP Cimento Votoran.

A mistura da pasta cimentícia, para a confecção dos corpos de prova, foi realizada em um misturador (Figura 4.2) para homogeneizar a mistura. O cimento foi adicionado no copo do misturador, já com água deionizada, a uma rotação de 4.000 rpm por 15s e na sequência, para concluir, por mais 35s a 12.000 rpm.



Figura 4.2 - Misturador utilizado na confecção dos corpos de prova. Crédito da imagem: Autora.

Depois de preparada a pasta cimentícia, a mesma foi vertida nos moldes em duas camadas. Primeiramente, preencheu-se metade dos moldes e, em seguida, foi realizada a compactação manual, com cinco golpes executados com auxílio de um pequeno bastão cilíndrico de metal e posteriormente adicionou-se o restante da pasta para o volume do molde se completado, finalizando-se com uma nova compactação, também com cinco golpes com o bastão metálico.

Os moldes utilizados foram confeccionados em polipropileno copolímero random (PPR) (Figura 4.3).

Para a cura, os moldes foram fechados e imersos em um banho termostático com água recirculante a temperatura de 60°C a pressão atmosférica por um período de 8h. Após a desmoldagem, estes corpos de prova ficaram submersos em água até a idade de 28 dias.



Figura 4.3- Molde utilizado na confecção dos corpos de prova. Crédito da imagem: Autora.

## 4.2. Confecção dos Recipientes para o Ataque Químico

Para a realização dos ataques químicos foram confeccionados 3 conjuntos de recipientes para imersão dos corpos de prova nas soluções ácidas escolhidas. Estes conjuntos foram compostos de recipientes plásticos com capacidade para 5 litros de solução, contendo no seu interior uma grade, também de plástico, com 16 divisões para abrigar os corpos de prova para o ataque químico de modo a permitir a identificação dos mesmos, devido à marcação feita na parte externa destes recipientes, com letras e números, conforme mostrado na Figura 4.4. Outra grade similar (Figura 4.5) foi confeccionada para colocar os corpos de prova para a secagem para as análises posteriores a fim de obter informações sobre a degradação química da pasta de cimento.



Figura 4.4 - Conjunto contendo os corpos de prova imersos na solução. Crédito da imagem: Autora.



Figura 4.5 - Grade utilizada para secar os corpos de prova após a imersão em solução ácida. Crédito da imagem: Autora.

### 4.3. Ensaio de Ataque Químico

Os ensaios de ataque químico foram realizados em três Lotes com 18 corpos de prova, conforme fluxograma da Figura 4.6.

Conforme ressalta Medeiros et al (2011), as normas ABNT – NBR 6118/2007 e NBR 12655/2006 – estipulam parâmetros quanto ao risco de deterioração das estruturas de concreto em relação a agressividade do ambiente onde estas estão inseridas. Estes parâmetros estão relacionados a qualidade do concreto, objetivando maximizar a durabilidade do mesmo em função do que foi projetado e delimitado, levando-se em consideração os fatores que influenciam diretamente nas propriedades do concreto quanto a sua permeabilidade e porosidade (condições do ambiente, valores mínimos de consumo de cimento e a relação água/cimento). Estas normas classificam os ambientes, para efeito da elaboração de projeto, em quatro tipos:

- Tipo I - Agressividade fraca: risco de deterioração insignificante, fazem parte atmosferas de ambiente rural e submerso;
- Tipo II - Agressividade moderada: risco de deterioração pequeno, representado por ambiente urbano;
- Tipo III – Agressividade forte: risco de grande deterioração, atmosfera marinha e ambientes industriais;

- Tipo IV – Agressividade muito forte: risco elevado de deterioração, compreende locais com respingos de maré e ambientes industriais quimicamente agressivos.

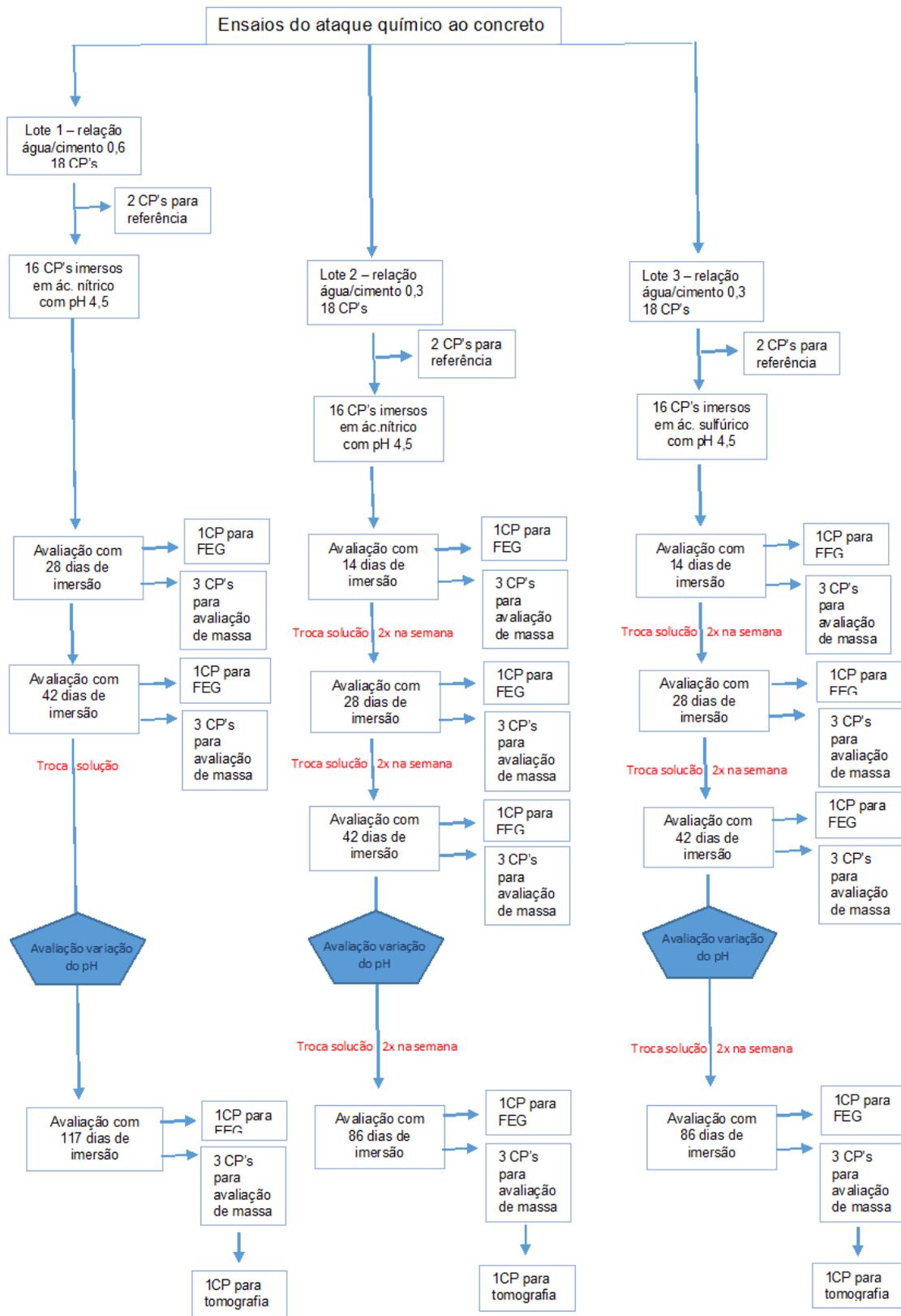


Figura 4.6 - Fluxograma experimental referente ao ataque químico e caracterização dos corpos de prova dos ensaios realizados. Crédito da imagem: Autora.

Assim, sabendo-se da importante relação entre resistência à compressão, a relação água/cimento e a durabilidade do concreto e a partir das classes de agressividade dos diferentes ambientes, a qualidade do concreto de cobrimento é demarcada em requisitos a serem atendidos conforme mostra a Tabela 4.2 (MEDEIROS et al, 2011).

Tabela 4.2. Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto (NBR 6118/2007 e NBR 12655/2006).

		CLASSE DE AGRESSIVIDADE			
CONCRETO	TIPO	I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	CA	≤ 0,65	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,45
	CP	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,50	≤ 0,45
Classe de Concreto (NBR8953)	CA	≥ C20	≥ C25	≥ C30	≥ C40
	CP	≥ C25	≥ C30	≥ C35	≥ C40
Consumo de cimento	CA	≥ 260	≥ 260	≥ 280	≥ 360
	CP				

**CA – Concreto Armado CP – Concreto protendido**

Fonte: NBR 12655/2006

Neste contexto, no primeiro Lote de corpos de prova utilizou-se uma relação água/cimento de 0,6 para que fosse possível simular uma estrutura de concreto projetada para ser construída em ambiente pouco agressivo (Classe de agressividade II). Já nos Lotes 2 e 3 dos corpos de prova, foi utilizada uma relação água/cimento de 0,3, pois a NBR 6118 (ABNT, 2014) recomenda a diminuição da relação água/cimento para ambientes mais agressivos, devido a consequente minimização da porosidade no concreto, o que lhe confere maior resistência. Assim sendo, a utilização de duas diferentes relações água/cimento (0,3 e 0,6), neste trabalho, foi com o objetivo de analisar o ataque químico em pastas com diferentes graus de porosidades.

De cada um destes Lotes, foram reservados dois corpos de prova de referência, que não sofreram ataque químico e serviram para comparação nas análises realizadas.

No ataque ácido as soluções escolhidas para a imersão dos corpos de prova foram de ácido nítrico e o sulfúrico, ambas com pH 4,50 uso desse valor de pH

deve-se ao fato de que o guano dos morcegos, em meio aquoso, tem pH com valores entre 4,0 e 5,6, conforme indicam Sikazwe e Waele (2004) e Siedel et al (2008). Os tipos de ácidos (nitríco e sulfúrico) escolhidos referem-se à indicação de Malagon (2004) *apud* Guano Fertiliz (2010), pois o guano dos morcegos ao sofrer os processos naturais de oxidação e decomposição forma, além de vários outros compostos, ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico.

Conforme Sikazwe e Waele (2004), a proporção de nitratos é maior do que a de sulfatos, principalmente no guano de morcegos insetívoros, que são os mais comuns de ocorrerem nos centros urbanos, alojados em edificações. Por essa razão, o ácido nítrico foi escolhido para realizar ensaios de ataque químico com diferentes relações água/cimento (0,3 e 0,6), Lotes 1 e 2 e, portanto, o ácido sulfúrico foi usado somente para relação água/cimento de 0,3.

#### **4.3.1 Ataque Químico**

Os corpos de prova dos três Lotes, após o período de cura de 28 dias em água, ficaram secando em ambiente de laboratório por dois dias, sendo pesados na sequência em numa balança analítica modelo *Shimadzu AY 220*, de precisão de 0,0001 g. Após a pesagem, os exemplares foram colocados na grade que ficava no interior de cada um dos recipientes, previamente marcados para a identificação dos mesmos, conforme mostrado na Figura 4.4. Em seguida os exemplares foram totalmente submersos em 3 litros de solução com pH 4,5 dos respectivos ácidos, sendo os Lotes 1 (relação a/c= 0,6) e 2 (relação a/c= 0,3) com ácido nítrico e o Lote 3 (relação a/c= 0,3) com ácido sulfúrico. Os recipientes, então, foram fechados e mantidos em ambiente de laboratório.

O Lote1 foi o primeiro a ser moldado e refere-se a corpos de prova com relação água/cimento 0,6 imersos em ácido nítrico. Como era a pasta com maior relação água/cimento e por isso a mais porosa teve seus quatro primeiros corpos de prova avaliados com 28 dias de imersão. Em um dos corpos de prova foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e nos outros 3 corpos de prova foi verificada a variação de massa na balança analítica. Após estas primeiras análises, este Lote foi deixado em condições de laboratório, sendo seu pH avaliado após decorridos 42 dias de imersão. No 42º dia foram

retirados mais quatro corpos de prova, um para análise de MEV-FEG e três para variação de massa. Além disso, a solução foi substituída e ficou reagindo, sem troca e sem avaliação de pH até o 117º dia, quando houve então a verificação do pH e a retirada de mais quatro corpos de prova para as mesmas análises. Um destes corpos de prova, usado para análise de variação de massa, foi separado e utilizado também para análise de tomografia de raios X. Neste Lote, devido às poucas trocas de solução realizadas (duas: uma no início e a outra aos 42 dias) o pH conservou-se praticamente inalterado, mantendo-se com o valor de aproximadamente 10. Esta condição visa simular o acúmulo de guano sobre uma estrutura de concreto, cujas condições ambientais propiciam reações químicas mais lentas, ou seja, simula um local onde o guano se acumulou por muito tempo e não sofreu ação de variações de umidade e temperatura.

Os Lotes 2 (com corpos de prova imersos em ácido nítrico) e 3 (corpos de prova imersos em ácido sulfúrico) foram avaliados em análises de MEV-FEG e variação de massa, no 14º, 28º, 42º e 86º dias de imersão, sendo que as soluções ácidas foram substituídas duas vezes por semana, a partir do 14º até o 42º dias, para manter uma pequena variação do pH, pois esse apresentava uma tendência de subida em função das reações químicas que ocorriam com a pasta cimentícia. Nestes Lotes a variação do pH simulou o depósito de guano em um local mais exposto a intempéries, ou seja, com variações de umidade e temperatura.

Ao fim do 42º dia houve uma parada de 17 dias, também para a verificação do quanto o pH estava variando, pois já era esperado em função da formação de alguns sais de cálcio pouco solúveis ou insolúveis, que precipitam na camada corroída da superfície da pasta, um aumento na resistência à difusão da solução ácida. Após esta parada e avaliação do pH, foi retomada a troca da solução para duas vezes na semana até os Lotes 2 e 3 completarem 86 dias de imersão. A variação dos pH das soluções nos 3 Lotes pode ser verificada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Variação do pH das soluções dos três Lotes de amostras ao longo do tempo.

<b>Tempo em dias</b>	<b>Lote 1- CP 0,6 Ácido Nítrico</b>	<b>Lote 2 - CP 0,3 Ácido Nítrico</b>	<b>Lote 3 - CP 0,3 Ácido Sulfúrico</b>	<b>Data</b>
42	10	-	-	26/01/15
14	-	7	6	28/01/15
16	-	7	6	30/01/15
20	-	8	7,5	03/02/15
23	-	8	7,5	06/02/15
28	-	8	7,5	11/02/15
30	-	7,5	7	13/02/15
35	-	8	7,5	18/02/15
37	-	7,5	6	20/02/15
42	-	7,5	7	25/02/15
58	-	7	7	13/03/15
62	-	7	6	17/03/15
65	-	7	6	20/03/15
69	-	6	6	24/03/15
72	-	6	6	27/03/15
76	-	6	6	31/03/15
83	-	6	6	07/04/15
117 / 86	10	5,5	5,5	10/04/15

#### 4.3.2 Variação de Massa

Para as medidas da variação massa com o tempo de imersão nas soluções ácidas foram utilizados três corpos de prova para cada condição. Para tal, os corpos de prova foram lavados em água corrente por aproximadamente 1 minuto, logo após a sua retirada das soluções ácidas e postos para secar naturalmente em ambiente de laboratório por dois dias, quando então foram pesados na balança analítica de precisão de 0,0001 g.

### 4.3.3 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

Para as análises de microscopia foram utilizados um dos corpos de prova para cada um dos diferentes tempos de imersão em solução ácida. Para tal, os corpos de prova foram secados naturalmente em ambiente de laboratório a fim de evitar a remoção das substâncias que poderiam ter sido formadas pelo ataque químico. Após o período de dois dias de secagem, este corpo de prova foi cortado numa serra de disco diamantado da marca *IssoMet Low Precision Saw* fabricada pela *Buehler*, conforme mostra a Figura 4.7.



Figura 4.7 - Serra diamantada utilizada para cortar os corpos de prova. Crédito da imagem: Autora

O corte destes corpos de prova foi executado ao meio, no sentido longitudinal, e de uma das metades, foi retirada uma lâmina, de aproximadamente 1 mm de espessura, bem na região central, conforme mostra a Figura 4.8. Esta região foi escolhida para evitar a região de maior porosidade decorrente do fenômeno de exsudação que ocorre durante a cura.

A visualização e identificação da camada degradada quimicamente na matriz cimentícia dos corpos de prova, foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálises da PUCRS (LabCEMM) através do uso de um microscópio

eletrônico de varredura por emissão de campo modelo *Inspect F50, FEI*, juntamente com auxílio de espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer – EDS*), para quantificação a identificação dos elementos químicos presentes na camada alterada.

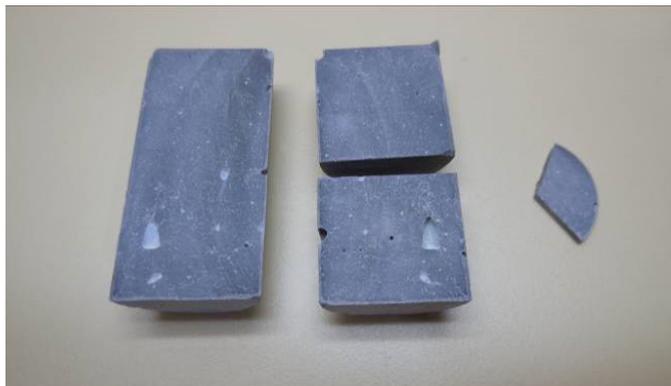


Figura 4.8- Tipo de corte realizado nos corpos de prova para avaliação no Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG). Crédito da imagem: Autora.

Para a análise no MEV-FEG, as amostras foram recobertas com ouro (Au) e foram obtidas imagens da seção transversal e da superfície (vista de topo) no modo de SE (elétrons secundários).

#### **4.3.4 Análises por Tomografia de Raios X**

A tomografia de raios X dos corpos de prova foi realizada no Microtomógrafo Computadorizado de Raios X, SkyScan 1173, do Instituto do Petróleo e de Recursos Naturais da PUCRS (IPR-PUCRS). Para as análises foram utilizados os parâmetros de 130 KV e 61  $\mu$ A, resultando em uma resolução espacial de 7,88  $\mu$ m. As imagens geradas foram visualizadas no programa CTVox da Bruker, onde foram obtidas as imagens 3D e os cortes na amostra.

A microtomografia de raios X computadorizada é uma radiografia em 3D, que utiliza a mesma técnica da tomografia hospitalar, porém em pequena escala e com aumento exponencial da resolução. É uma espécie de microscopia, que permite a visualização não destrutiva em 3D da estrutura de materiais ou peças.

No caso deste trabalho, a tomografia de raios X foi utilizada para a visualização das bolhas internas (vazios), microfissuras e alterações na pasta de

cimento na superfície que ficou em contato com o meio ácido e também em bolhas que ficaram expostas próximo à superfície dos corpos de prova, em comparação com as que ficaram protegidas no interior. A análise foi realizada em três corpos de prova, um de cada Lote, os quais foram submetidos ao ataque químico, com idade de 117 dias e relação água/cimento de 0,6, imerso em ácido nítrico e os outros dois, com relação água/cimento 0,3, sendo um imerso no ácido nítrico e o outro no ácido sulfúrico.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Alterações Microestruturais na Pasta Cimentícia pelo Ataque Químico

Neste item apresentam-se e discutem-se as alterações microestruturais da pasta de cimento endurecida após serem submetidas ao ataque químico pelos ácidos nítrico ou sulfúrico por meio de análises das imagens de MEV-FEG adquiridas na superfície e na seção transversal nas amostras, uma vez que os processos de degradação da pasta cimentícia por imersão em soluções ácidas acontecem de fora para dentro.

Para fins de comparação, nas Figuras 5.1 e 5.2 são apresentadas as imagens de MEV-FEG em diferentes magnificações da seção transversal (Figura 5.1 e 5.2 Ae B) e da superfície (Figura 5.1 e 5.2 C e D) dos corpos de prova com relação de água/cimento 0,3 e 0,6, respectivamente, não expostos ao meio ácido, denominados referência. Na microestrutura estão presentes os principais produtos de hidratação que são os silicatos de cálcio hidratados, que possuem composição química muito variada e são representados genericamente por C-S-H, e o hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , a portlandita. Os cristais de  $\text{Ca(OH)}_2$  se apresentam na forma grandes cristais prismáticos que podem ser visualizados nas imagens da Figura 5.3 A e C. Já os cristais de C-S-H em geral são pequenos e fibrilares e somente podem ser observados em alta ampliação (MEHTA, 2008).

No Apêndice I são apresentadas imagens de MEV-FEG complementares da pasta de cimento referência em diferentes magnificações.

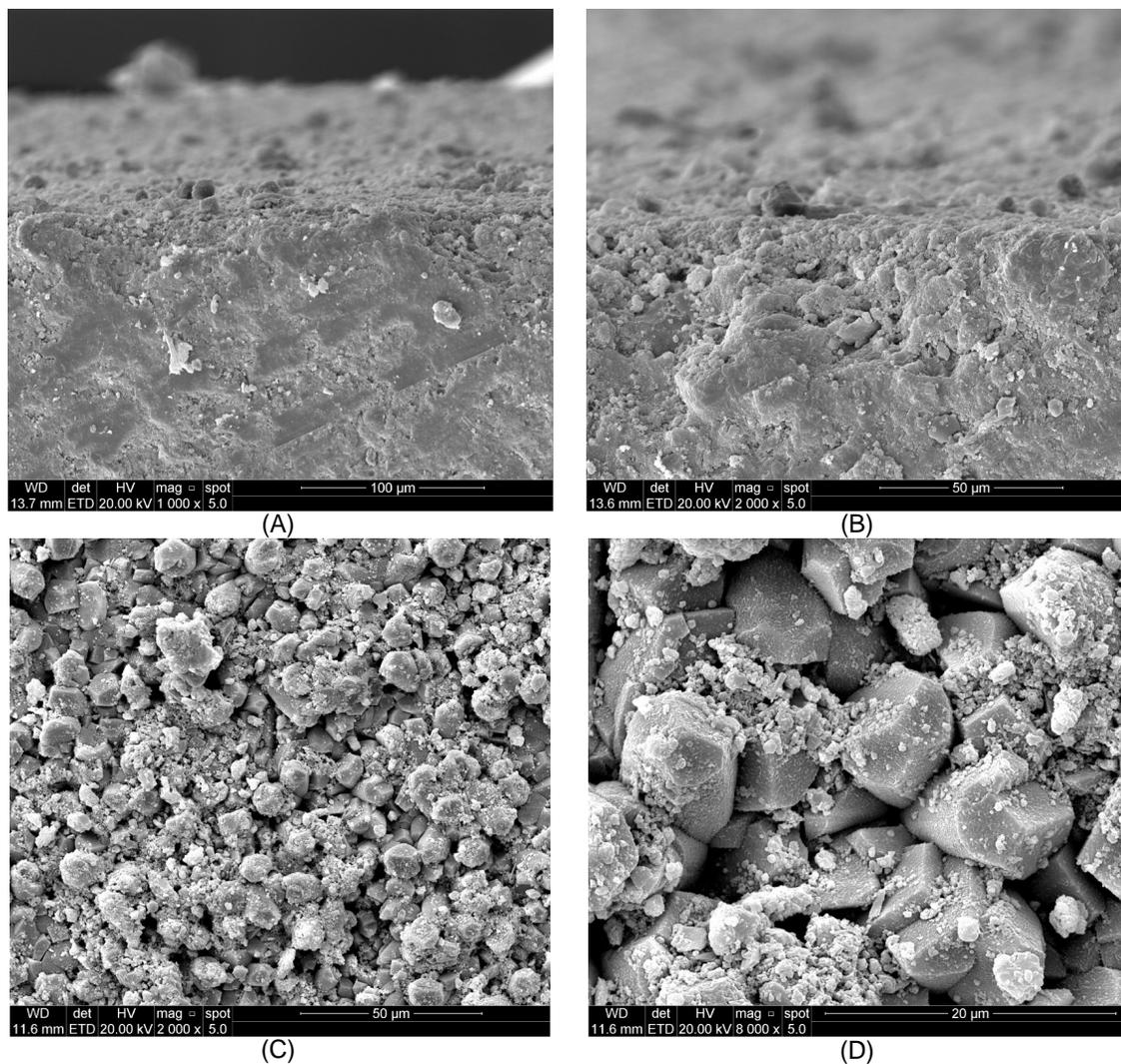


Figura 5.1- Imagens de MEV-FEG da microestrutura do corpo de prova com relação a/c de 0,3 sem ataque químico, denominado referência. (A) e (B) Seção transversal e (C) e (D) Vista de topo da superfície. Crédito da imagem: Autora.

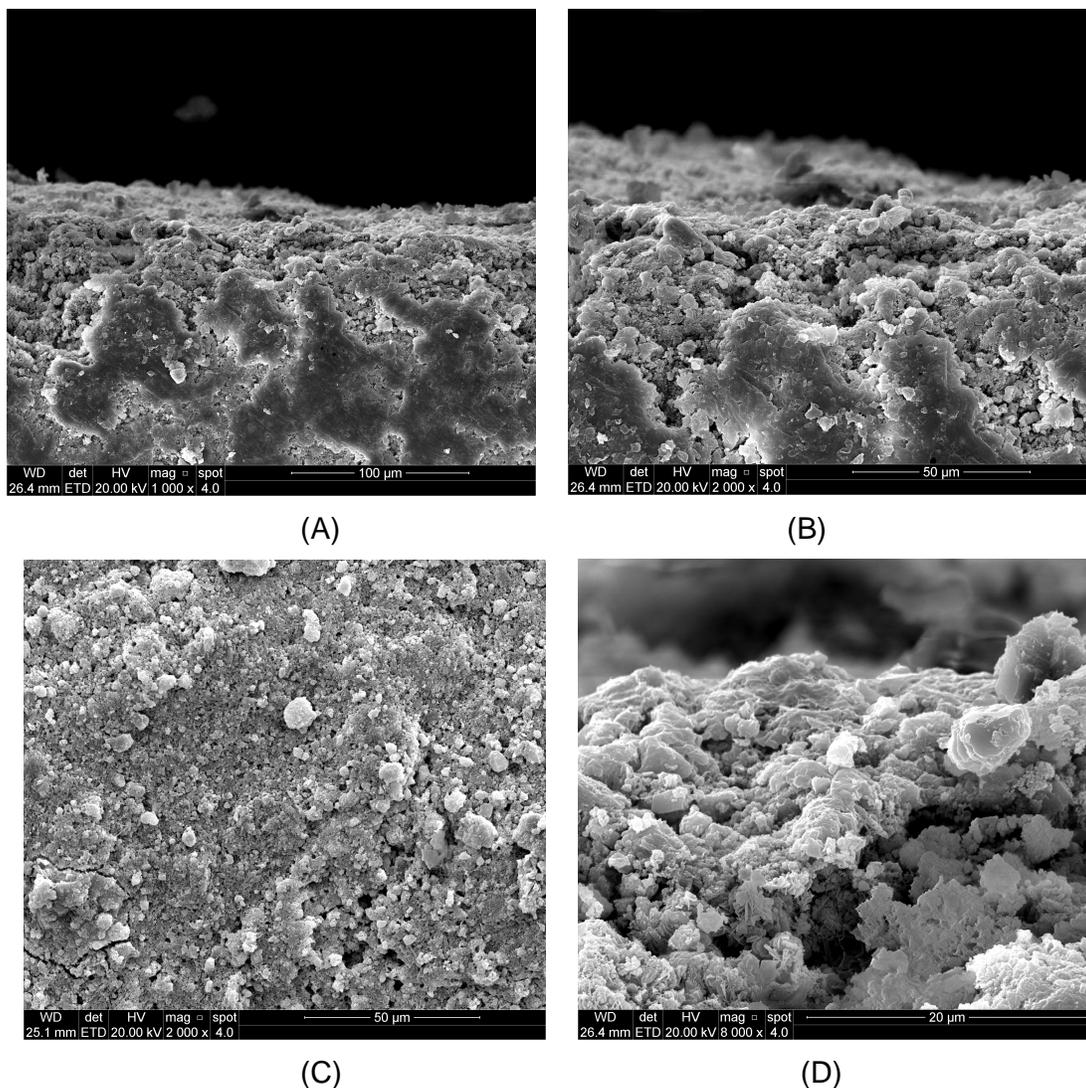


Figura 5.2- Imagens de MEV-FEG da microestrutura do corpo de prova com relação a/c de 0,6 sem ataque químico, denominado referência. (A) e (B) Seção transversal e (C) e (D) Vista de topo da superfície. Crédito da imagem: Autora.

### 5.1.1 Alterações Microestruturais na Pasta Cimentícia Causadas pelo Ácido Nítrico

Na Figura 5.3 mostra-se imagens de MEV-FEG da seção transversal e a Figura 5.4 da superfície (vista de topo) do corpo de prova não exposto ao meio ácido denominado referência e dos corpos de prova após exposição à solução aquosa de ácido nítrico em diferentes tempos (28, 42 e 117 dias) para a relação a/c de 0,6.

Nos Apêndices II e III são apresentadas imagens de MEV-FEG complementares da pasta de cimento com relação a/c 0,6 e 0,3, respectivamente,

após ataque com ácido nítrico em diferentes magnificações para todos os tempos de imersão.

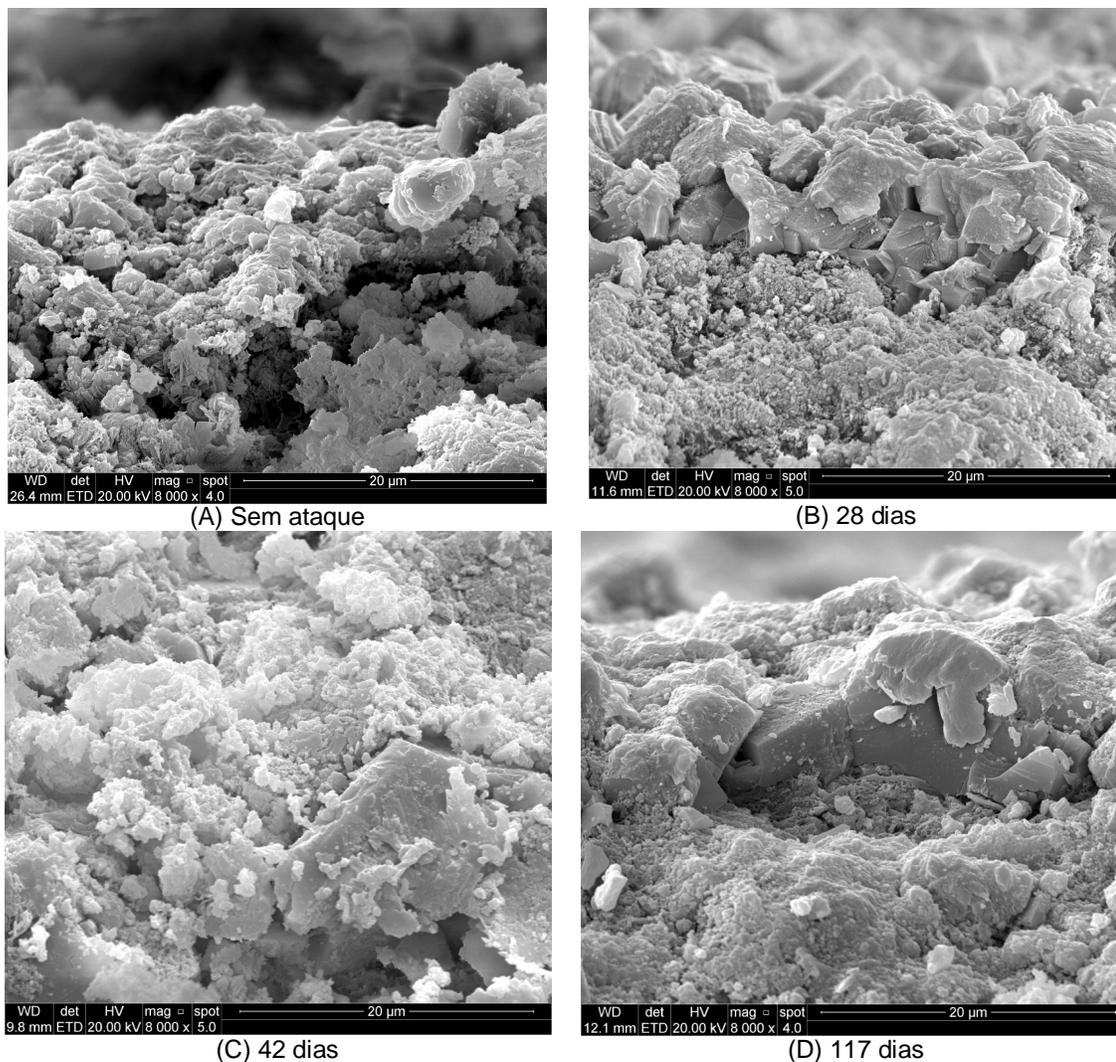


Figura 5.3- Imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de prova com relação a/c de 0,6 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico para diferentes tempos de imersão na solução ácida. Crédito da imagem: Autora

Comparando-se as imagens de MEV-FEG da seção transversal das amostras expostas à solução ácida com a amostra referência (não exposto ao meio ácido) (Figura 5.3) pode-se observar que há um aumento da camada alterada quimicamente com o aumento do tempo de imersão na solução ácida. Para 28 dias de exposição ao meio ácido a profundidade da camada visivelmente alterada quimicamente foi aproximadamente  $66\mu\text{m}$  e  $97\mu\text{m}$ , enquanto que para os tempos de

exposição de 42 e 117 dias a espessura da camada foi aproximadamente  $72\mu\text{m}$  e  $82\mu\text{m}$ , respectivamente. Há de salientar que a espessura da camada degradada quimicamente não é necessariamente um indicativo do nível de degradação do material, uma vez que o sal formado como produto do ataque ácido nítrico é solúvel em água. Além disso, ocorre lixiviação de compostos da própria matriz cimentícia.

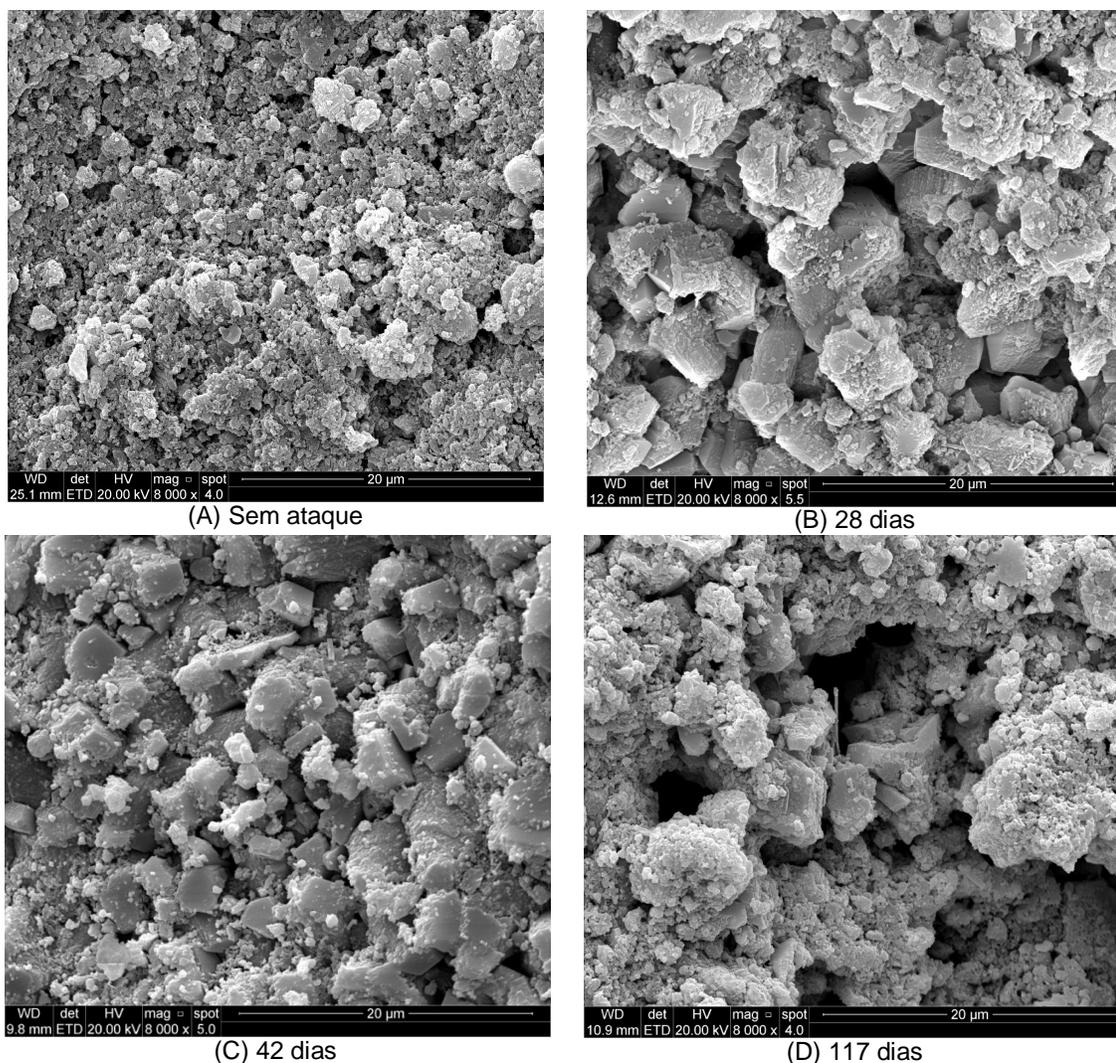


Figura 5.4- Imagens de MEV-FEG da superfície (vista de topo) dos corpos de prova com relação a/c de 0,6 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico para diferentes tempos de imersão na solução ácida. Crédito da imagem: Autora.

Nas imagens de MEV-FEG da superfície (Figura 5.4) pode-se notar uma alteração nos cristais de portlandita com o aumento do tempo de exposição ao ácido nítrico. A alteração da matriz é particularmente evidente para o tempo de exposição

de 117 dias, em que se observa um aumento da porosidade e poucos cristais de portlandita na superfície devido ao ataque ácido mais intenso.

Nas Figuras 5.5 e 5.6 apresentam-se imagens de MEV-FEG da seção transversal e superfície (vista de topo), respectivamente, do corpo de prova referência e dos corpos de prova expostos ao meio com ácido nítrico em diferentes tempos (14, 28, 42 e 86 dias) para a relação a/c de 0,3.

Da mesma forma que observado para a relação a/c 0,6, nas amostras com relação a/c 0,3 expostas à solução contendo ácido nítrico houve alteração da microestrutura com ataque preferencial da portlandita, além da precipitação de sal na superfície. Nas imagens das Figuras 5.5 e 5.6 nota-se que o nível de alteração química aumenta com o tempo de imersão na solução ácida. Para o tempo de 14 dias de imersão (Figura 5.5B) não se observa tão nitidamente uma camada degradada como para o tempo de 28 e 42 dias (Figura 5.5C), embora as espessuras das camadas visivelmente degradadas sejam relativamente próximas (cerca de 83  $\mu\text{m}$  para 14 dias, de 96  $\mu\text{m}$  para 28 dias e de 100  $\mu\text{m}$  para 42 dias). Já para o tempo de exposição de 86 dias a espessura da camada visualmente degradada foi maior (aproximadamente 167  $\mu\text{m}$ ).

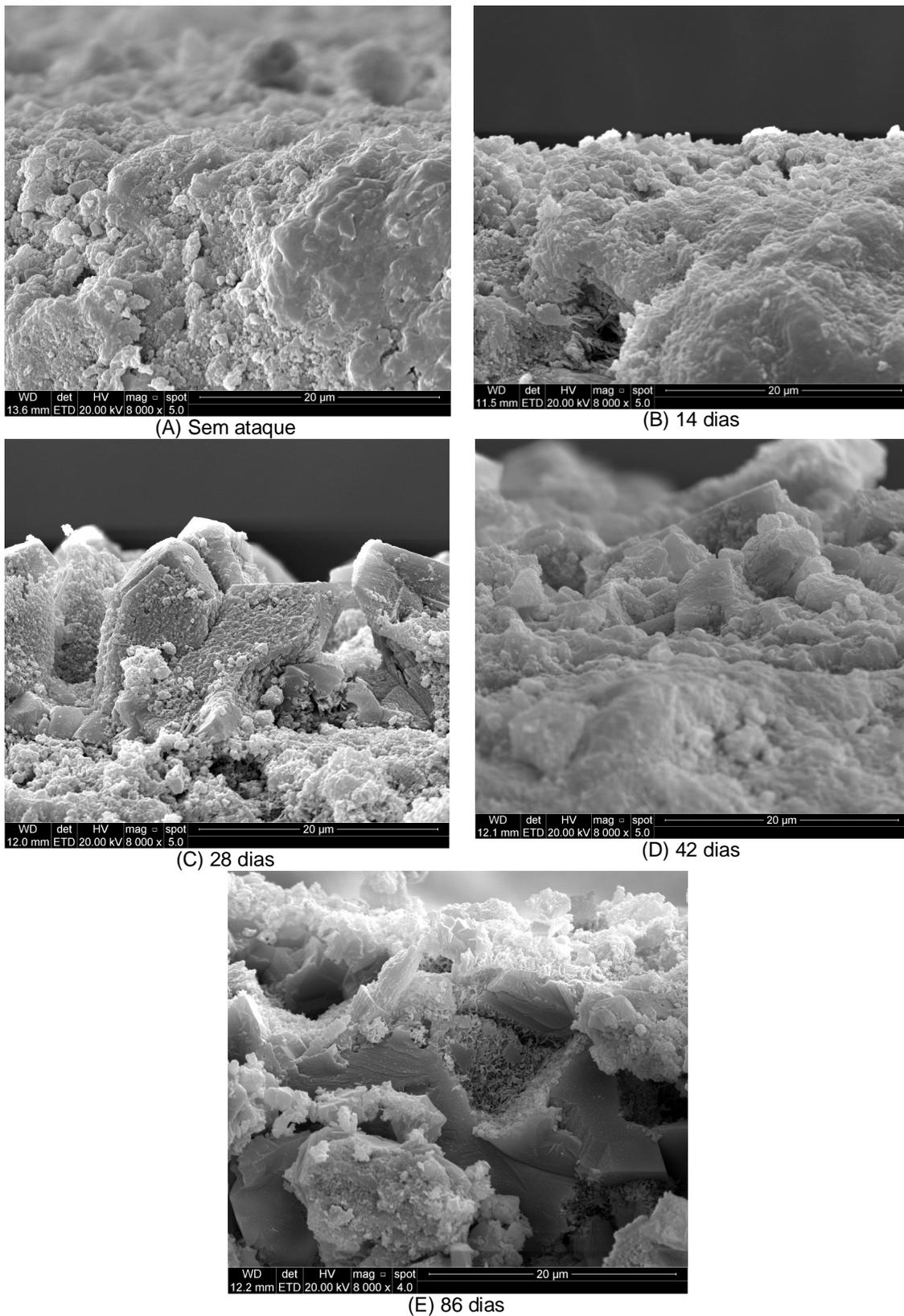


Figura 5.5 - Imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de prova com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico. Crédito da imagem: Autora.

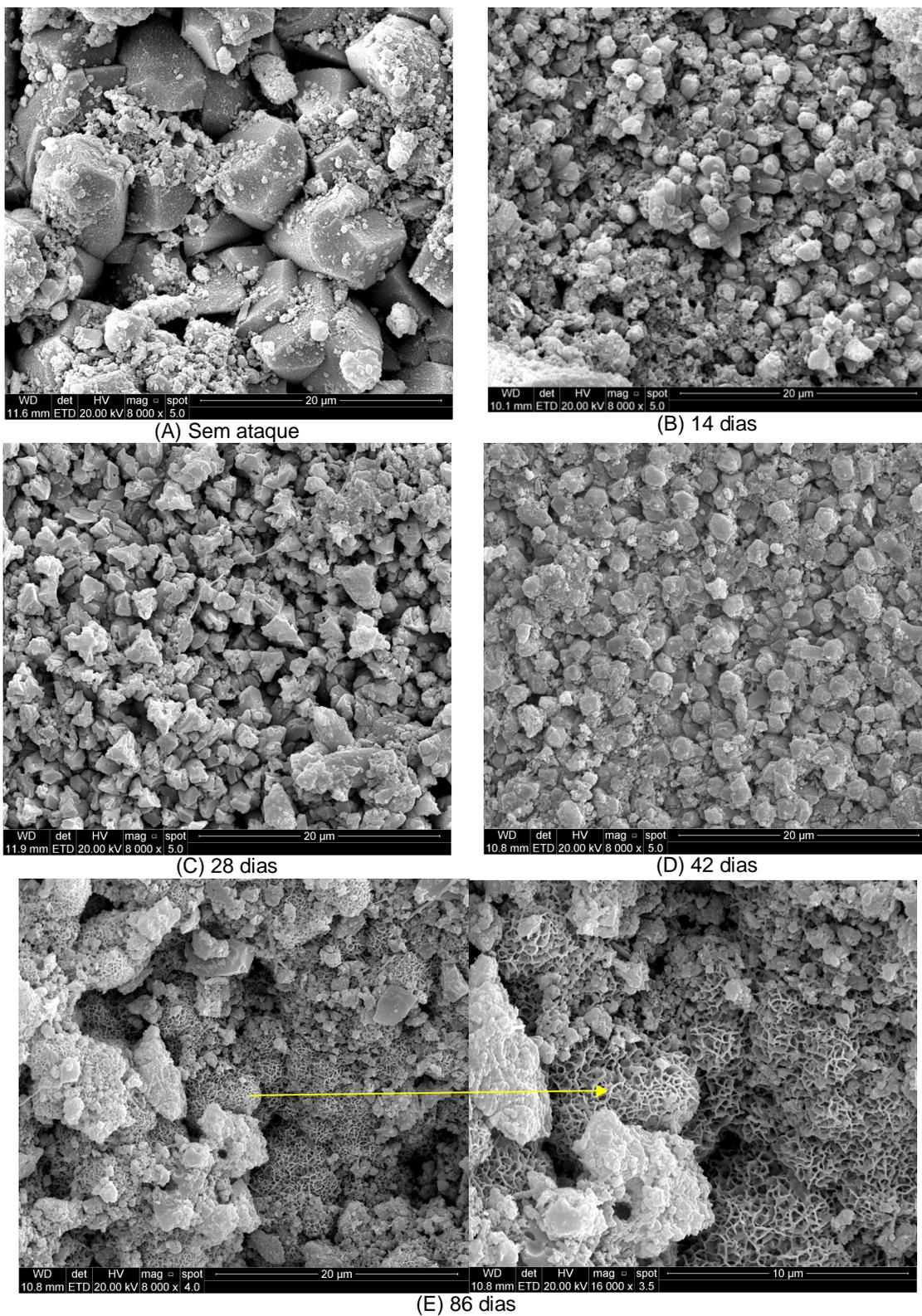


Figura 5.6 - Imagens de MEV-FEG da superfície dos corpos de prova com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido nítrico. Crédito da imagem: Autora.

Na Figura 5.7 são apresentados os espectros de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*) para a amostra referência com relação a/c de 0,3 e para a amostra exposta à solução de ácido nítrico durante 42 dias, onde se pode observar na amostra exposta ao ácido nítrico uma redução da intensidade dos picos referentes ao Ca, Si e o O, sendo que uma diminuição mais expressiva é observada para o Ca, indicando que houve um consumo preferencial deste elemento pelo ataque químico. O consumo do cálcio (da portlandita e do C-S-H) ocorre para a formação do nitrato de cálcio, um sal bastante solúvel, conforme tem sido relatado na literatura (BIZOK,1964; TÜRKEL, 2007).

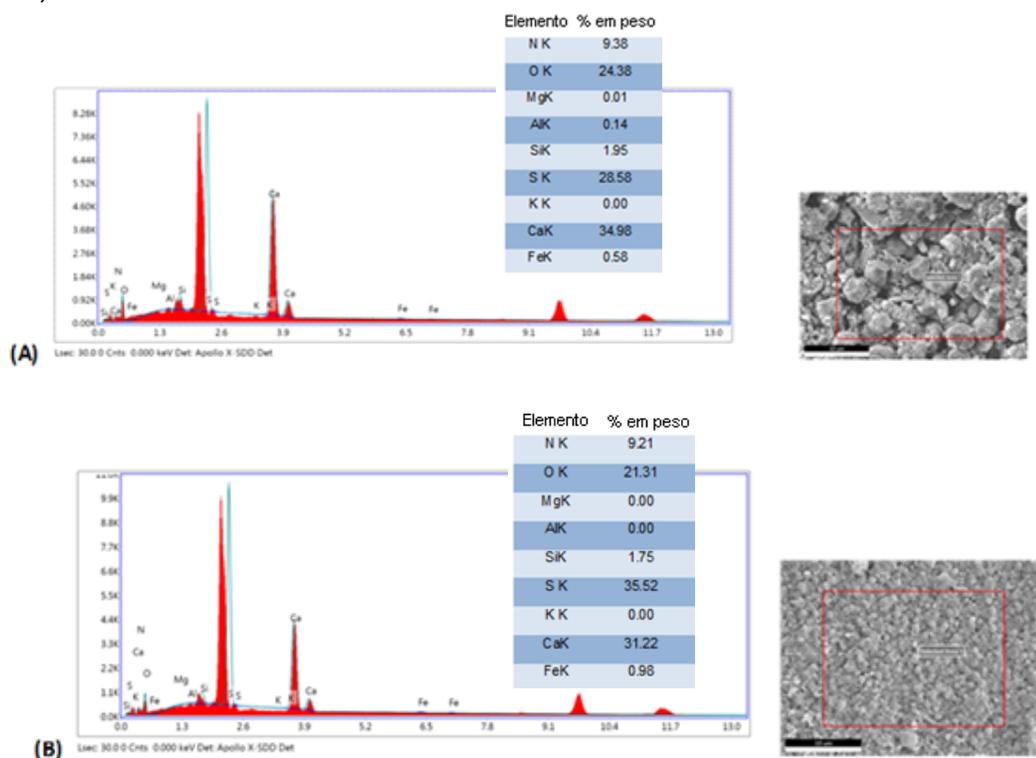
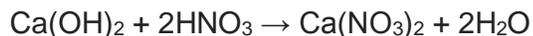


Figura 5.7–(A) Espectro de EDS do topo da superfície do corpo de prova de referência (sem ataque químico) com relação água/cimento 0,3; (B) EDS da superfície do corpo de prova com relação água/cimento 0,3 imerso em ácido nítrico durante 42 dias.

A reação do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com os produtos de hidratação do cimento, em particular ao hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), para a formação de nitrato de cálcio ( $\text{CaNO}_3$ ) pode ser representada pela equação(TÜRKEL, 2007):



O  $\text{CaNO}_3$  (nitrato de cálcio) é um sal solúvel que com auxílio da água pode ser transportado para as partes externas da matriz. Nesta situação de ataque contínuo, há um aumento da porosidade da pasta de cimento e, conseqüentemente, um aumento na taxa da reação levando a uma perda de massa com o tempo.

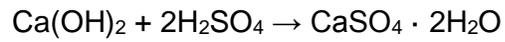
### **5.1.2 Alterações Microestruturais na Pasta Cimentícia Causada pelo Ácido Sulfúrico**

Na Figura 5.8 são apresentadas as imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de prova, evidenciando as diferenças na matriz cimentícia atacada pela solução com ácido sulfúrico em função do tempo de exposição (14, 28, 42 e 86 dias) para relação a/c 0,3. A espessura da camada alterada quimicamente aumentou com o tempo de exposição, sendo de aproximadamente 67  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 104  $\mu\text{m}$  e 110  $\mu\text{m}$  para os tempos de exposição iguais a 14, 28, 42 e 86 dias, respectivamente. Já a Figura 5.9 mostra imagens de MEV-FEG da superfície (vista de topo) dos corpos de prova após exposição à solução ácida com ácido sulfúrico em diferentes os diferentes tempos de exposição. No Apêndice IV são apresentadas imagens de MEV-FEG complementares da pasta de cimento após ataque com ácido sulfúrico em diferentes magnificações para todos os tempos de imersão.

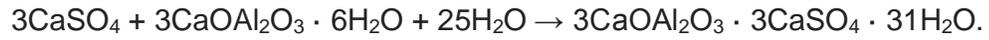
Sabe-se que a entrada do sulfato na pasta cimentícia produz sulfato cálcico a partir da portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), existente no cimento hidratado, que juntamente com a água provoca a formação de gesso (sulfato de cálcio). Este sulfato de cálcio, associado com o aluminato tricálcico hidratado, forma o monossulfato de aluminato cálcico hidratado, que combinado ao gesso provoca a formação de etringita (trisulfato-aluminato cálcico hidratado). Estas reações são as que provocam a expansão, causando lascamentos na superfície do concreto (PINHEIRO; 2007). Na Figura 5.9, pode-se observar uma grande quantidade de cristais de etringita, formados na superfície na superfície do corpo de prova (com relação água/cimento 0,3) que ficou imerso no ácido sulfúrico por 86 dias sendo, portanto, um indicativo da ocorrência das reações químicas acima referenciadas.

Nos espectros de EDS apresentados na Figura 5.11 observa-se que houve também uma diminuição na intensidade do pico do Ca. Isso também é um indicativo que ocorreu o consumo do hidróxido de cálcio da matriz cimentícia. Türkel et al (2007) dividem em dois estágios o processo de degradação, sendo que no primeiro

estágio ocorre a deterioração do  $\text{Ca(OH)}_2$  resultando na formação de gesso expansivo, conforme a equação:



Este gesso, em seguida, em ambiente aquoso, reage com o  $\text{C}_3\text{A}$  formando um produto mais expansivo (etringita), segundo a equação:



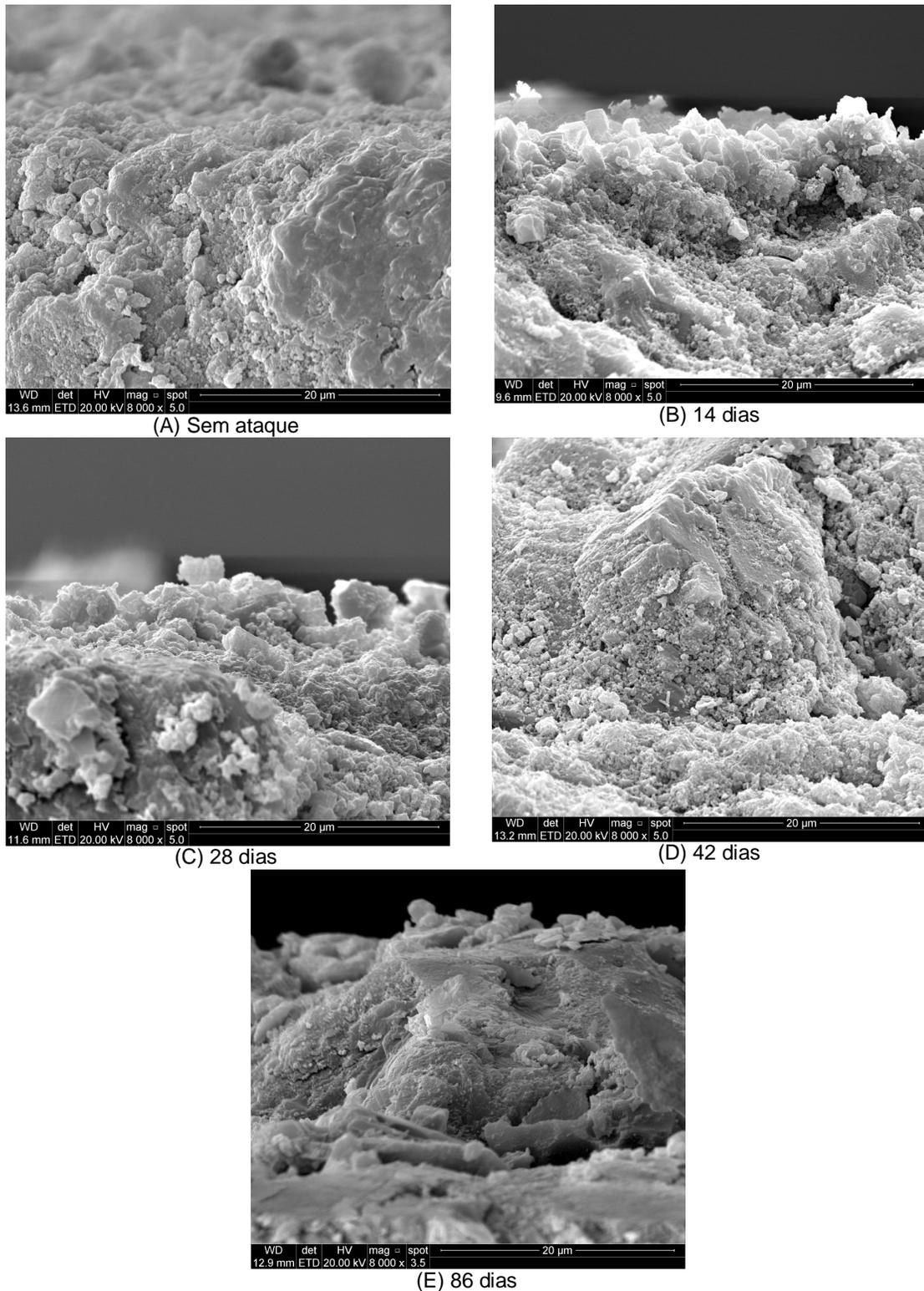


Figura 5.8- Imagens de MEV-FEG da seção transversal dos corpos de prova com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido sulfúrico em função do tempo de exposição.

Crédito da imagem: Autora

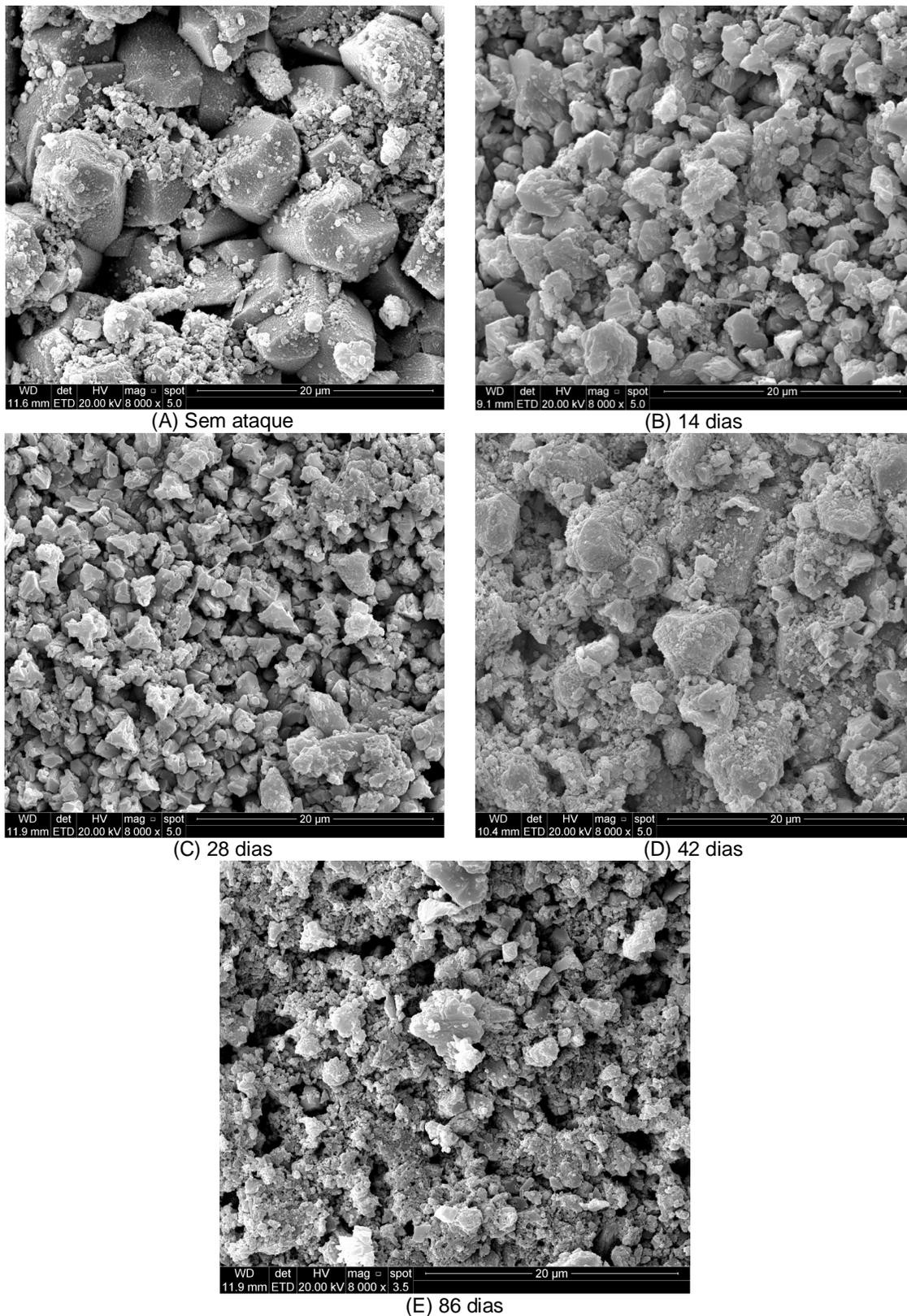


Figura 5.9-Imagens de MEV-FEG da superfície (vista de topo) dos corpos de prova com relação a/c de 0,3 antes e após ataque químico em solução de ácido sulfúrico em função do tempo de exposição.

Crédito da imagem: Autora.

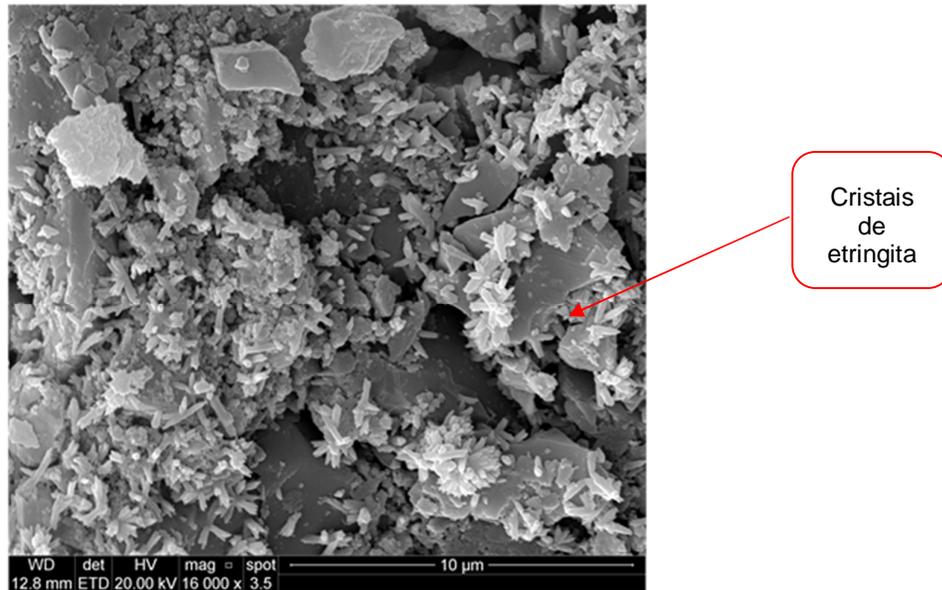


Figura 5.10- Imagem de MEV-FEG dos cristais de etringita presentes na superfície do corpo de prova (com relação água/cimento 0,3) após imersão por 86 dias em solução com ácido sulfúrico.

Comparando-se o ataque dos dois ácidos, tem-se que o ácido nítrico promove a formação de sal de cálcio solúvel, e tem um efeito descalcificante forte, desenvolvendo uma alteração na superfície dos corpos de prova que pode ser observada já aos 14 dias de imersão (Figura 5.6). Entretanto, o ácido sulfúrico que forma sal de cálcio pouco solúvel, e que precipita na camada degradada quimicamente, promove inicialmente o fechamento dos poros e assim uma maior densificação da camada alterada quimicamente que inicialmente aumenta a resistência à difusão da solução ácida. Porém, para tempos longos de exposição pode ocorrer a formação de fissuração pelo aumento de volume gerado pela presença de sulfato de cálcio, etringita e taumasita, sucessivamente (TÜRKEK et al, 2007, PINHEIRO et al, 2007).

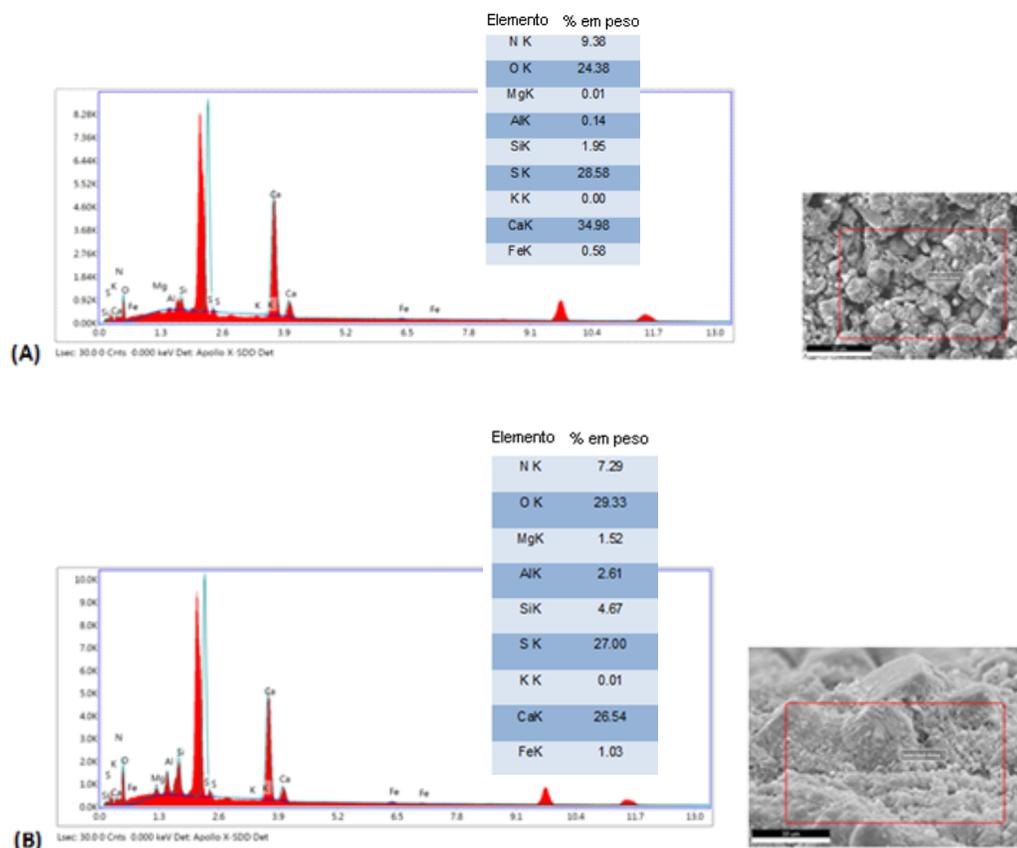


Figura 5.11-(A) EDS do topo da lâmina cortada do corpo de prova de referência (sem ataque químico e com relação água/cimento 0,3); (B) EDS do topo da lâmina do corpo de prova com relação água/cimento 0,3 imerso em ácido sulfúrico durante 42 dias.

## 5.2. Imagens de Microtomografia de Raios X

As imagens geradas pelo escaneamento dos corpos de prova com relação água cimento de 0,6, imerso no ácido nítrico e idade de 117 dias, relação água cimento 0,3 e imersos, respectivamente, no ácido nítrico e sulfúrico, com 86 dias, permitiram a visualização de bolhas e microfissuras, que em várias imagens conectavam-se. O percentual de vazios avaliados pelo *software* e nestes escaneamentos ficou entre 2 e 2,5%.

As imagens geradas pelo escaneamento permitiram a visualização das bolhas internas, microfissuras que conectam estas bolhas e as alterações no cimento em bolhas que ficaram expostas próximo à superfície dos corpos de prova, em comparação com as que ficaram protegidas no interior.

Das imagens obtidas, a do corpo de prova com relação água/cimento igual a 0,3, imerso em ácido sulfúrico foram as mais significativas e são apresentadas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

As imagens de tomografia de raios X revelaram o estado da matriz cimentícia, deste corpo de prova, mostrando que onde as microfissuras se ligam as bolhas mais próximas da superfície atacada, há uma diferença de densidade desta matriz. Esta diferença de densidade, localiza-se no entorno da bolha e das microfissuras que migram desta para outras bolhas mais internamente, indicando muito provavelmente a modificação da matriz devido a percolação da solução ácida. Mais internamente, onde a solução ácida não conseguiu penetrar, não há indicações de alteração da densidade da matriz, como pode ser observado nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

Nas imagens obtidas com os corpos de prova imersos no ácido nítrico (Figuras 5.15 e 5.16) não foi possível observar esta mesma diferença. Isso muito provavelmente se deve ao fato de que a alteração da matriz cimentícia, no caso do ataque pelo ácido nítrico, forma segundo Biczok (1964), Allahverdi e Skavára (2000), Pinheiro et al (2007) e Türkel et al (2007)  $\text{CaNO}_3$  (nitrato de cálcio) um sal muito solúvel. Devido a esta característica do sal e ao relativo curto período de tempo em que os ensaios ocorreram houve a formação uma camada alterada também pequena (Figura 5.5) e, provavelmente as imagens geradas não conseguiram demonstrar de forma nítida esta alteração.

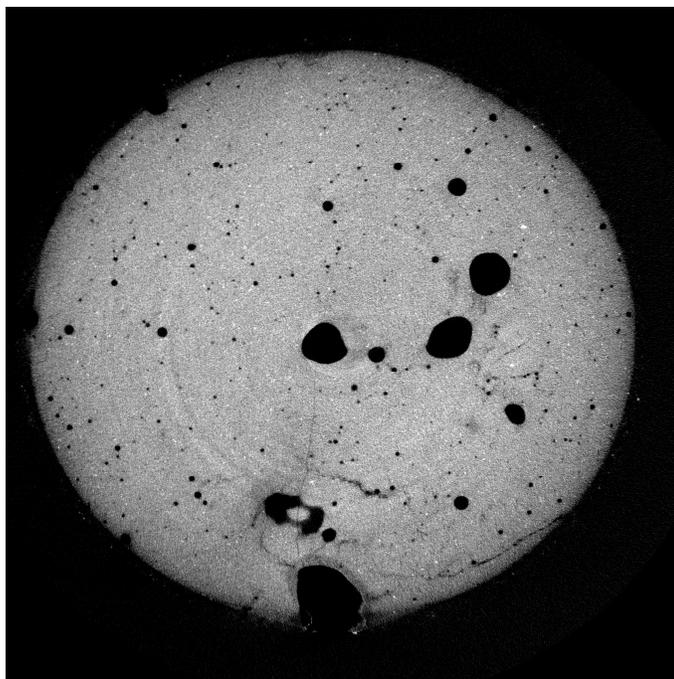


Figura 5.12- Corte transversal, no corpo de prova imerso em solução de ácido sulfúrico por 86 dias, mostrando na matriz cimentícia microfissuras, bolhas de ar (vazios) e discreta diferença de densidade em sua superfície e em algumas microfissuras. Crédito de imagem: Autora.

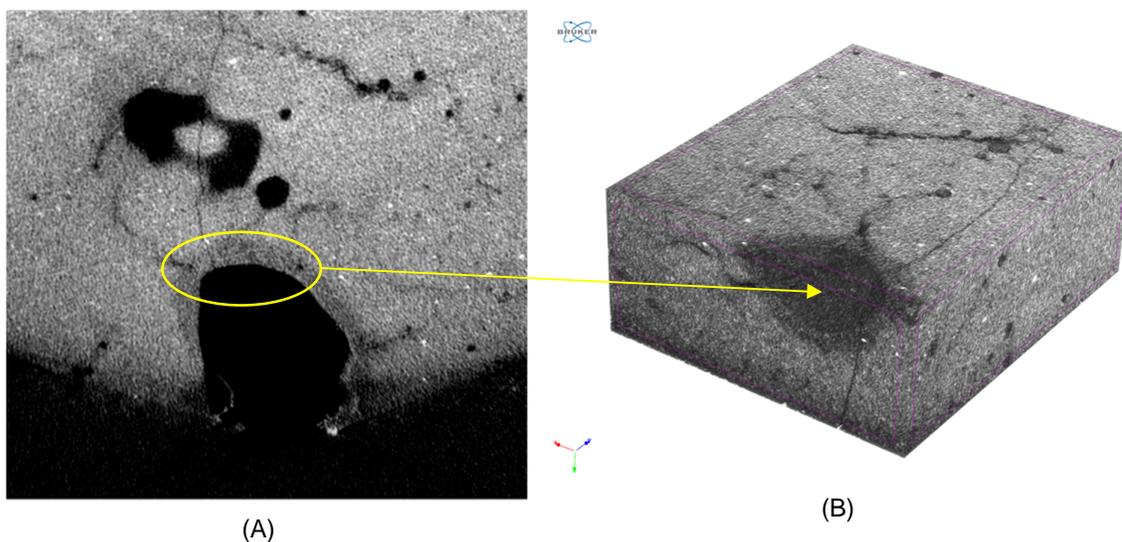


Figura 5.13-Detalhe, da Figura 5.12 em (A), onde observa-se a alteração na densidade da na superfície de uma bolha externa e nas microfissuras que saem dela. Em (B) observa-se, num corte em outro ângulo, a parte do fundo da bolha posicionada na superfície do corpo de prova, mostrando microfissuras ligadas a ela, e a alteração de densidade em ambas (bolha e microfissuras). Crédito de imagem: Autora.

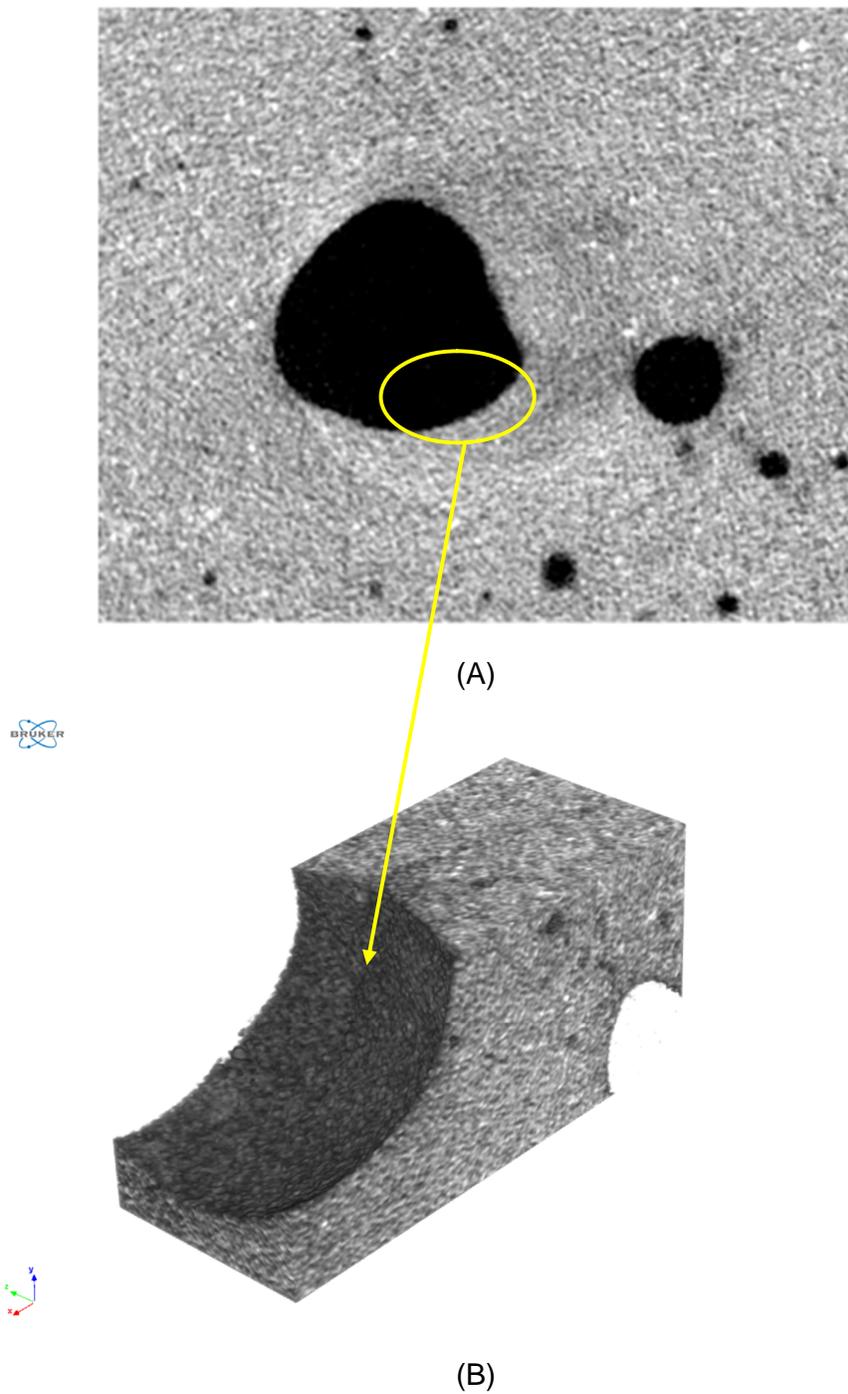


Figura 5.14-Em (A) tem-se a parte central do corte transversal do corpo de prova imerso na solução de ácido sulfúrico por 86 dias, mostrando o detalhe das duas bolhas ao centro, na matriz cimentícia. Em (B), tem-se o corte, em outro ângulo, mostrando a ausência de alteração de densidade na superfície das bolhas e da matriz cimentícia. Crédito de imagem: Autora.



Figura 5.15- Corte transversal, no corpo de prova imerso em solução de ácido nítrico por 86 dias, mostrando na matriz cimentícia microfissuras, bolhas de ar (vazios) não sendo possível visualizar diferença de densidade em sua superfície e nas microfissuras. Crédito de imagem: Autora.

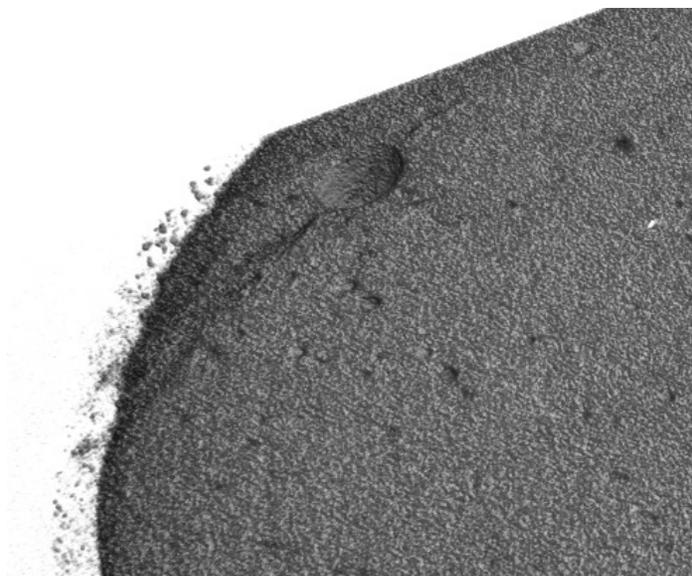


Figura 5.16- Detalhe da Figura 5.15 onde não se visualiza alteração na densidade da na superfície de uma bolha externa e tampouco nas microfissuras que saem dela. Crédito de imagem: Autora

### 5.3. Variação de Massa Causada pelo Ataque Químico

A Figura 5.17 mostra as variações de massa, em porcentagem, para os corpos de prova com relação a/c de 0,6 em função do tempo de imersão na solução de ácido nítrico, enquanto as Figuras 5.18e 5.19 para a relação a/c de 0,3 em solução de ácido nítrico e sulfúrico, respectivamente.

Nota-se na Figura 5.17 que a variação de massa nos três conjuntos de corpos de prova apresenta-se constante nas fases iniciais do experimento (28 e 42 dias), exibindo uma pequena variação da massa com o aumento do tempo de exposição ao ácido nítrico. Já após os 113 dias de exposição a variação de massa é um pouco maior (cerca de 4,7%). Muito provavelmente, o ganho de massa observado ocorreu em função do acúmulo de sais formados, que em função do pH e do relativo curto período de tempo dos ensaios, não se dissolveram totalmente na solução.

Biczok (1964) (*apud* Gaier, 2005) indica que a formação de novos cristais estáveis, no início do ataque químico, leva a uma diminuição da porosidade devido a deposição desses cristais nos poros da matriz cimentícia, aumentando a sua compacidade. Entretanto, com a continuidade de formação desses cristais, podem surgir tensões internas que acabam fissurando o concreto ou a pasta cimentícia.

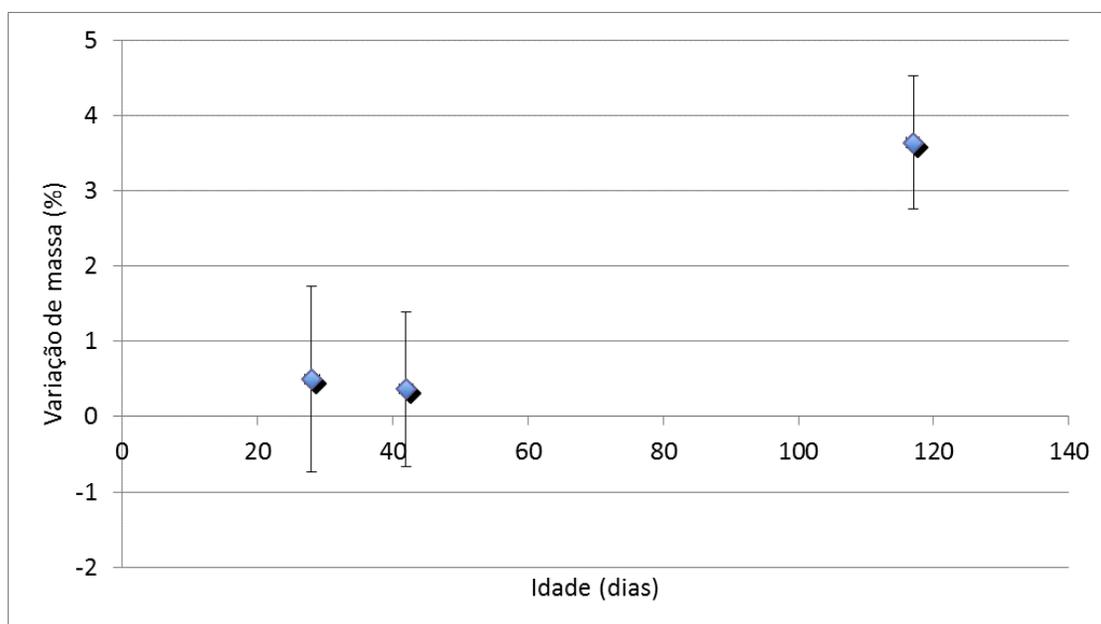


Figura 5.17-Variação de massa, em porcentagem, dos três conjuntos de corpos de prova com relação água/cimento de 0,6, (Lote1) imersos na solução de ácido nítrico. Crédito de imagem: Autora.

A Figura 5.18 mostra a variação de massa do Lote2 de corpos de prova com relação água/cimento 0,3 e imersão na solução de ácido nítrico. Neste caso observou-se, também, nas fases iniciais, uma pequena variação da massa como tempo de exposição ao ataque químico.

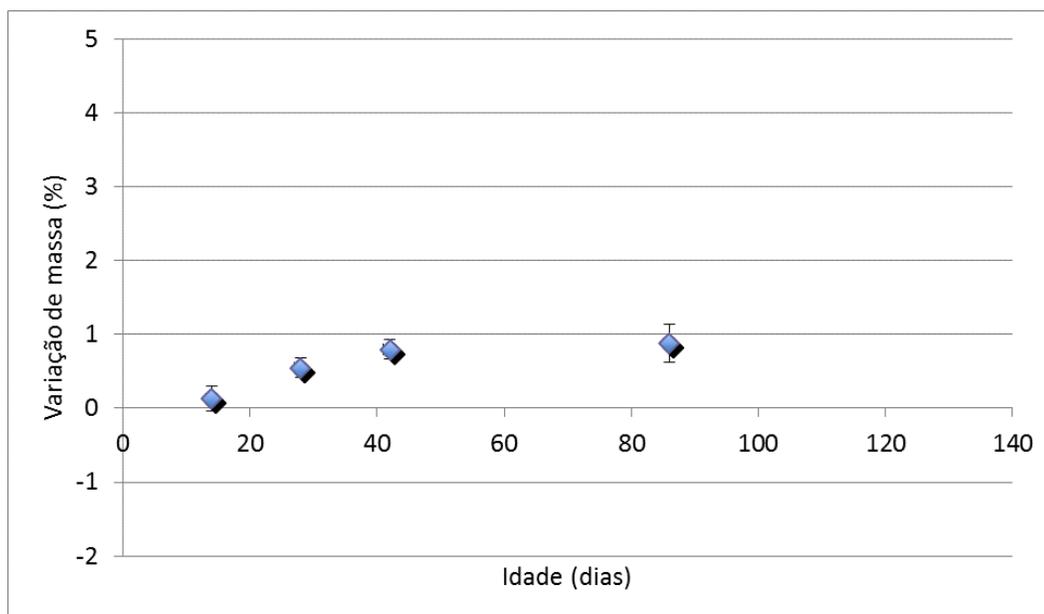


Figura 5.18 - Variação de massa, em porcentagem, dos quatro conjuntos de corpos de prova com relação água/cimento de 0,3, imersos na solução de ácido nítrico (Lote2). Crédito de imagem: Autora.

Ao se comparar os Lotes1 e 2, é possível verificar que a variação de massa no Lote1, cuja relação a/c é 0,6, foi bem maior bem como maior tempo de exposição. Conforme Helene e Andrade (2010) uma maior relação a/c implica no aumento da porosidade da matriz cimentícia, sendo este um dos parâmetros que rege as propriedades da absorção capilar da água. Sendo assim, se esperava uma maior difusão da solução neste Lote de amostras e, conseqüentemente, de agressão com maior quantidade de sais formados.

O aumento médio da massa observado muito provavelmente está relacionado ao curto período de exposição a que as amostras foram submetidas, não sendo suficiente para que o sal formado se dissolvesse totalmente na solução ácida. De acordo com Allahverdi e Skvara (2000), a ação do ácido nítrico acarreta uma retração da camada atacada, devido à lixiviação dos sais de nitrato de cálcio solúveis. Nesse contexto, Pavlik e Uncik (1997) encontraram valores de retração de

13% em pastas de cimento com relação a/c igual a 0,5 expostas ao ácido nítrico após 300 dias de ensaio.

No Lote 3, que refere-se ao ataque com ácido sulfúrico (Figura, 5.19), em todos os exemplares avaliados, houve também um progressivo aumento da massa com o tempo de exposição. Entretanto, este foi um pouco maior do que nos corpos de prova com relação a/c 0,3 imersos no ácido nítrico. Esta condição muito provavelmente ocorreu devido a formação dos sais, de baixa solubilidade em água, associados ao ataque do ácido sulfúrico que, segundo Biczok (1964), tem inicialmente sua deposição nos poros da matriz cimentícia.

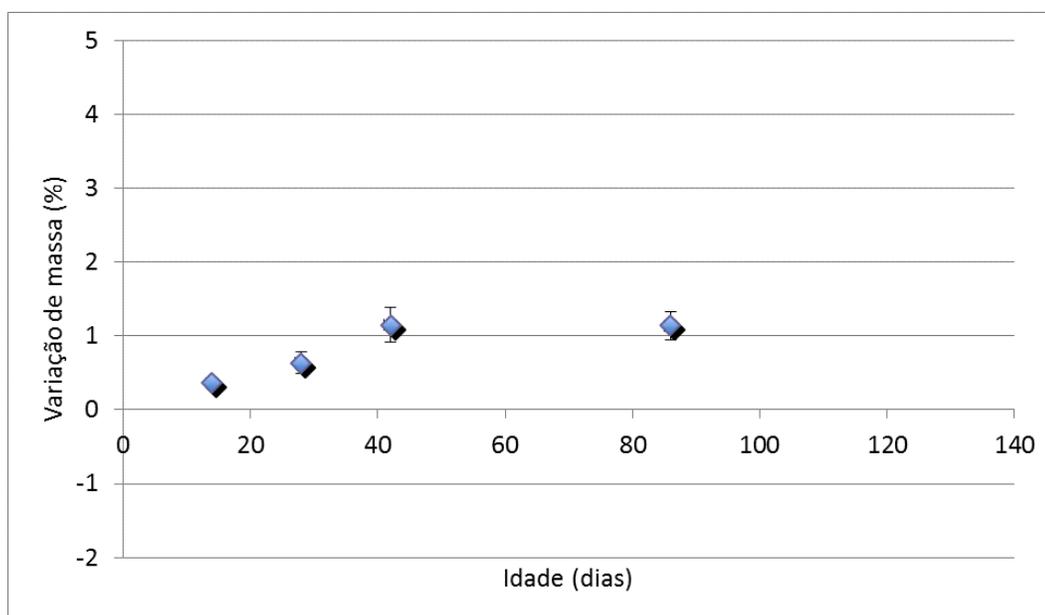


Figura 5.19-Variação de massa, em porcentagem, dos quatro conjuntos de corpos de prova com relação água/cimento de 0,3, imersos em solução de ácido sulfúrico (Lote 3). Crédito de imagem: Autora.

Com relação as análises realizadas neste trabalho (avaliação da microestrutura, EDS, tomografia e variação de massa) pode-se constatar que os resultados obtidos se complementam e estão em acordo com os mecanismos que tem sido propostos na literatura. Nas imagens de MEV-FEG pode-se observar uma contínua modificação da estrutura da matriz cimentícia com a variação do tempo de imersão dos corpos de prova. Esta modificação conforme Biczok (1964), Allahverdi e Skvára (2000), Tükel et al (2007) e Pinheiro (2007) deveu-se a reação, principalmente, da

portlandita com as soluções ácidas, formando sais solúveis no caso da solução de ácido nítrico e insolúveis no caso da solução de ácido sulfúrico. Isso também pode ser verificado nos espectros de EDS, que mostraram uma variação nas quantidades de Ca nos ataques destas mesmas soluções.

As imagens obtidas com o escaneamento no microtomógrafo de raios X, também mostraram, através da diferença de densidade, a alteração da superfície nas amostras, principalmente no Lote3, referente ao ataque pela solução de ácido sulfúrico, que segundo Biczok (1972) (apud Gaier, 2005) forma sulfato de cálcio (gesso), um sal insolúvel, que numa primeira fase se deposita nos poros da matriz.

Nas análises de variação de massa também foi possível se observar a modificação da matriz cimentícia, conforme indicaram as outras análises, pois o incremento da massa na grande maioria das amostras sugeriu, conforme já mencionado, a deposição de sais das reações com as respectivas soluções ácidas nos poros da matriz cimentícia.

#### **5.4. Análise de variância da variação de massa**

Uma das técnicas empregadas para planejar e analisar um experimento é a análise de variância (ANOVA – *analysis of variance*). Tal técnica de análise emprega a variância para fazer inferências sobre as médias populacionais (MONTGOMERY, 2001). A análise de variância é um teste estatístico amplamente difundido entre os analistas, e visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. A principal aplicação da ANOVA é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes, também chamados tratamentos, como por exemplo, médias históricas de questões de satisfação, empresas que operam simultaneamente com diferentes rendimentos, entre muitas outras aplicações.

Nos resultados obtidos com a variação de massa dos corpos de prova atacados quimicamente, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) a fim de verificar se o tipo de ácido, e a idade influenciam significativamente na perda de massa das pastas. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Tabela ANOVA para a perda de massa

Fonte de variação	GDL	SQ	MQ	Teste F	Significância - p
Constante	1	42,50	42,50	149,78	0,0000
Tipo de ácido	1	0,638	0,638	2,25	0,1453
Idade	4	26,74	6,68	23,56	0,0000
Erro	27	7,66	0,28		

Onde: GDL = graus de liberdade; SQ = soma quadrada; MQ = média quadrada

O valor de 'p' menor que 0,05 indica que a relação entre as variáveis é estatisticamente significativa com um nível de confiança de 95%. Pode-se verificar que nas análises de variação de massa realizadas, apenas a idade influencia estatisticamente na perda de massa das pastas. Isso deve-se ao fato de que se usou relações água/cimento diferentes, não havendo, desta maneira, como se fazer uma análise considerando esse parâmetro. Os tipos de ácidos utilizados também não se mostraram significativos para as condições do experimento, uma vez que ambos atacam e degradam a pasta cimentícia.

## 6. CONCLUSÕES

O ácido nítrico mostrou-se mais agressivo que o ácido sulfúrico, sendo isso evidenciado, principalmente, nas imagens de MEV-FEG da microestrutura. Nos corpos de prova atacados pelo ácido nítrico, independentemente da relação água/cimento, já na fase inicial, se verifica uma deterioração maior dos cristais da superfície da matriz cimentícia, resultando no aumento da porosidade que, conseqüentemente, promove o aumento do ataque da solução ácida. Na superfície dos corpos de prova, atacados pelo ácido sulfúrico, também se observou ataque desde o início das análises, mas a degradação, neste caso, não foi tão intensa quanto a do ácido nítrico para os corpos de prova com mesma relação água/cimento e idades.

Por meio da análise de tomografia de raios X foi possível verificar a diferença de densidade, ocasionada pela deposição dos sais formados no ataque pelo ácido sulfúrico, junto à frente de corrosão. Contudo, isso não ficou muito evidente na superfície da matriz cimentícia dos corpos de prova atacados pelo ácido nítrico, provavelmente devido ao fato de que o sal formado (nitrato de cálcio) é solúvel em água não gerando assim um aumento na densidade da matriz.

As análises de EDS confirmaram o consumo preferencial do Ca para a formação dos respectivos sais de cálcio formados pelos ataques pelo ácido sulfúrico e nítrico. Entretanto, este consumo foi relativamente pequeno em função do pouco tempo de exposição dos corpos de prova nas soluções ácidas.

Esses resultados foram reforçados pelas análises da variação de massa, que se apresentou um pouco maior entre os corpos de prova com relação água/cimento 0,3, atacados pelo ácido sulfúrico, devido, conforme já mencionado, a deposição de sais insolúveis na matriz. Já a menor variação de massa ocorreu nos corpos de prova com relação água/cimento 0,3 expostos ao ácido nítrico, muito provavelmente em função das características de solubilidade apresentadas pelo sal formado. No entanto, verificou-se a maior variação nos corpos de prova, com relação água/cimento 0,6, imersos na solução de ácido nítrico. Todavia, estes ficaram nesta condição de imersão, 31 dias a mais que os outros dois Lotes. Estas duas condições, maior porosidade, devido a relação água/cimento, e maior tempo de exposição, muito provavelmente, é que contribuíram para esta diferença.

Os resultados alcançados indicam que soluções aquosas de ácidos nítrico e sulfúrico com pH 4,5, que podem ser formados a partir do guano de morcegos, devido à processos naturais de oxidação, podem levar a deterioração química de estruturas de concreto com o passar do tempo. Na revisão bibliográfica realizada observou-se que a agressão química ao concreto, é tratada como sendo originária, principalmente, de fontes industriais, atividades urbanas, sistemas de esgoto dos mais variados tipos e por ação de agentes biológicos, como algumas algas, bactérias e fungos que se desenvolvem sobre estas estruturas. Entretanto, diversos tipos de serem vivos, além desses, utilizam essas estruturas como abrigos e, dessa forma, os diferentes tipos de resíduos gerados de seu metabolismo, podem interagir com o concreto, provocando alterações químicas que muitas vezes podem dar início à degradação ou intensificar as já existentes.

## **7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Como continuidade deste trabalho, sugere-se o desenvolvimento de novos experimentos, referentes a agressividade ao concreto, pela ação dos morcegos e outros agentes biológicos. Seria muito importante comparar os resultados de laboratório, com os encontrados em campo, pois a quantidade de estruturas de concreto que abrigam diferentes organismos vivos, é grande.

Também sugere-se a comparação da agressão, não só no concreto, mas também nos diferentes materiais usados como vedação nas edificações, visto que recebem as ações agressivas do ambiente em conjunto, mas podem não responder da mesma forma.

Outro ponto importante de se ressaltar é incluir nos trabalhos sugeridos a avaliação do comportamento dos cimentos que recebem adição de resíduos industriais.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMSEEH, V.A et al. Sulphate and sulphide corrosion in livestock buildings, Part I: Concrete corrosion. **Biosystems Engineering** 99 (2008) 317-381.

ALLAVERDI, A. e SKVÁRA, F. Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials. Part 1 - Mechanism of the Phenomenon. *Ceramics-Silikaty*. v.44, n.3, p.114-120, 2000.

ALVES, H.G et al. Aplicação técnica de polarização linear para detector corrosão em concreto armado atacados por  $SO_4^{2-}$  e  $Cl^-$ . **RQI** - 3º trimestre, 2012.

ANDRADE, J.J.O. et al. Avaliação das características do concreto quando submetido a degradação de origem química. 45º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2003.

ANDRADE, T. e COSTA E SILVA, A. J. Considerações Sobre Durabilidade, patologia e Manutenção das Estruturas. **Tecomat - Tecnologia da Construção e Materiais Ltda**, p1-14.

ARSLAN, M. e ÇULLU, M. The effects of chemical attacks on physical and mechanical properties of concrete produced under cold weather conditions. **Constructions and Buildings Materials**, vol. 57 (2014), pages 53-60.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118:2003/Emd. 1:2007** projeto de estruturas de concreto - procedimento. Rio de Janeiro, 2007. 231 p.

ATTIOGBE, E.K.; RIZKALLA, S.H. Response of concrete to sulfuric acid attack. **ACI Materials Journal**, v. 85, n. 6, p. 481-488, 1988.

BASTIGAS –ARTEGA, E. et al. Coupled Reability model of Biodeterioration, Chloride Ingress and Cracking for Reinforced Concrete Structures. **Structural Safety** 30, 2 (2008) pages 110 – 129.

BASSUONI, M.T. e RAHMAN, M.M. Response of concrete to accelerated physical salt attack exposure. **Cement and Concrete Research** (2015).

BEDDOE, R.E. e DORNER, H. W. Modelling acid attack on concrete: part I. The essential mechanisms. **Cement and Concrete Research** vol. 35 (2005) pages 2333-2339.

BICZOK, I. **Concrete Corrosion and Concrete Protection**. Publish House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1964.

BRANCO, P.M. e CHAVESM.L.S.C. A Mineralogia e alguns de seus minerais raros ou de gênese exótica. **Terra e Didática**, 2(1):75-85, 2006.

BRANDÃO, A.M.S e PINHEIRO, L. M. Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado: Aspectos Relativos ao projeto, **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, USP São Carlos, Número 8, 1999.

BRASIL. Ministério dos Transportes. Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes. **Manual de Recuperação de Pontes e Viadutos Rodoviários**. 2010.

BRED, A. et al. Morcegos cavernícolas da região do Distrito Federal centro-oeste do Brasil (Mammalia Chiroptera) **Revista Brasileira de Zoologia** 16(3): 731-770, 1999.

CEB. Comité Euro-Internacional du Beton. Durable Concrete Structures. **Bulletin D'Information. N°183**. 1992.

COSTA, V. M. Desempenho e Reabilitação de Pontes Rodoviárias: aplicação de casos de estudo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Projeto Estruturas e Geotecnia) – Escola de engenharia, Universidade do Minho, Campus Azurem: Guimarães, Portugal, 2009.

CRAUSS, C. **Penetração de cloretos em concretos com diferentes tipos de cimento submentidos a tratamento superficial**. Dissertação de Mestrado. UFSM/RS. 2010.

CWALINA, B. Biodeterioration of Concrete. **Achitecture Civil Engineering Environment. The Salesian University of Technology**. N° 4/ 2008.

EADIC Ataques químicos al Hormigon, 2013 <http://eadic.com/blog/ataques-quimicos-hormigon/> .Acesso em: ago 2015.

EL-HACHEM et al. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. **Cement & Concrete Composites**. Vol.34, pages 357-364, 2012.

ERICKSON, G. A. et al. Bats and Bridges. **Technical Bulletin (Hitchhiker Guide to Bat Roosts) California Department of Transportation, Sacramento CA, 2002.**

FERRERA, P. R.R. et al. Estudo do comportamento de concretos em ambientes com presença de ácido sulfúrico e cloretos. IX Congresso Internacional sobre Patologias y Recuperación de Estructuras. **CINPAR 2013.**

FISPQ - Ficha de Segurança de Produto Químico - **CIMENTO PORTLAND** - Revisão 007 (jul/12) Página 1/3 cimento Votorantim.

GAIER, C.V. **Análise do desempenho de materiais de reparo industrializados para estruturas de concreto frente ao ataque ácido.** Mestrado Profissionalizante em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

GERT, S.D. e CHELSVIG J.E. Species-specific Patterns of bat Activity in an Urban Landscape. **Ecological Applications**, 14(2), 2004, pp.625-635 by Ecological Society of America.

GEYER, A. L. e SÁ, R.R. Realmix – **Informativo Técnico** nº2, 2006.

GOMES, N. A. **Estruturas de concreto Armado em Ambiente urbano: avaliação de carbonatação à luz das recomendações da NBR6118:2003.** São Carlos UFSCar, 2006.

GUANO FERTILIZ. <https://mohthobroni.files.wordpress.com/2010/03/results-of-analyses-of-bat-guano1> . Acesso em: set 2014

GREENHALL A.M. e STEPHEN C.F. Bats (Order Chiroptera) Damage and damage identification. **Internet Center for Wildlife Damage Management**, 2008.

HELENE, P., Introdução da vida útil no projeto das estruturas de concreto NB/2001. **Workshop sobre durabilidade das construções**, São José dos Campos, novembro 2001.

HELENE, P., **Vida Útil das estruturas de concreto.** São Paulo: USP/DEC, 2003. 30 p.

HELENE, P. e ANDRADE, T. Concreto de Cimento Portland. **Materiais de Construção Civil e Princípio de Ciências e Engenharia de Materiais**, Cap. 29, IBRACON 2010.

JARDIM, Marcia M. A. **Morcegos Urbanos: sugestões para o controle em escolas públicas estaduais de Porto Alegre**. Porto Alegre: F.Z.B/C.R.E.-RS, [2008].

JAVAHERDASHT, R. et al. On the Impact of Algae on Accelerating the Biodeterioration/Biocorrosion of Reinforced Concrete: A mechanistic Review. **European Journal of Scientific Research** ISSN 1450 – 216X.Vol.36 No.3 (2009). Pp 394 – 406.

JOSEPHSON,P.E. e HAMMARLUND,Y. The causes and cost of defects in construction: A study of seven buildings projects. **Automation in Construction**, Volume 8, Issue 6, August 1999, Pages 681-687.

KEELEY, B. W. e TUTTLE, M. D. Bats in American Bridges. **Bat Conservation International, Inc. Resource Publication** nº4,1999.

LARREUR-CAYOL, S. et al. Degradation of cement-based materials by various acids in agro-industrial waste-waters. **Cementand Concrete Research** 41 (2011) pages 882-892.

LE MOS, Sergio Pereira Pinto. **Avaliação do grau do dano das estruturas do subsolo de três edifícios situados na Região Metropolitana do Recife**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil, com concentração em Patologia das Estruturas de Concreto) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2006.

LUCCA, T. et al. Assessing the rabies control and surveillance systems in Brazil: An experience of measures toward bats after the halt of massive vaccinations of dogs and cats in Campinas, São Paulo. **Preventive Veterinary Medicine**, volume 111, Issues 1-2, August 2013, pages 126-133.

MARCHAND, J.et al. Predicting the Performance of concrete structures exposed to Chemically Aggressive Environment-field Validation. **2<sup>nd</sup> Material Specialty Conference of the Canadian Society for Civil Engineering - Materials and Structures**, vol 53, December 2002. pp 623-631.

MATJJE, Á. Patologias em Pontes Rodoviárias. In: **SIMPÓSIO NACIONAL DE AUDITORIA DE OBRAS PÚBLICAS**, 6, 18 a 23 nov. 2001, Florianópolis. (Anais) IBRAOP, 2001.

MARTINS, F.F. **Morfofisiologia das glândulas acessórias do sistema genital de morcegos: Estudo em representantes das subfamílias Carollinae, Glossophaginae e Phyllostominae (Chiroptera: Phyllostomidae)**. 2012. 79 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2012

MARTINS, J.C. **Edificação Habitacional – Guia 2**. Habitação Qualidade da Produção 3. Construção Civil – Norma Técnica. 2ª Edição, 2013. 308 p. CBIC.

MEDEIROS, M.H.F et al. Durabilidade e vida útil das estruturas de Concreto. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Capítulo 22 IBRACON, 2011.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Microestrutura, propriedades e Materiais. São Paulo: **Editora Ibracon**, 2008. p. 12-14, 121, 122.

MONTEIRO, P.J.M. e KURTIS, K.E. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. **Cement and Concrete Research** 33 (2003) 987-993.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 5th. New York: John Wiley & Sons, 2001. 684p.

NOGUEIRA, A.K. **Reação alcali-agregado: diretrizes e requisitos da ABNT NBR 15577/2008**. Monografia do Curso de Especialização em Construção Civil da Escola de Engenharia da UFMG, 2010.

PCA; Types and causes of concrete deterioration, **Portland Cement Association**, IS536, 2002;p.1-16.

PAVLIK, V. Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids: Part I Calculation of corrosion depth, **Cement and Concrete Research**, vol 24, No 3, pp 551 – 562, 1994.

PAVLIK, V.; UNCIK, S. The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids. **Cement and Concrete Research**, Vol. 27, No. 11, pp. 1731-1745, 1997.

PINHEIRO, M. T. et al. Um cimento mais sustentável frente a um ataque severo por sulfatos. Congresso Construção 2007 - 3º Congresso Nacional – 17 a 19 de dezembro, Coimbra, Universidade de Évora, Universidade Politécnica da Catalunha, Universidade do Minho.

REIS, N.R. et al. *Morcegos do Brasil*, 253 p. il. Londrina 2007.

ROLNIK, R. e KLINK, J. Crescimento Econômico e Desenvolvimento Urbano. *Novos Estudos CEBRAP* **89**, março 2011, pp. 89-109.

ROQUE, J.A; MORENO JUNIOR, A. L. Considerações sobre vida útil do concreto. In: **ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA-PROJETO-PRODUÇÃO EM CONCRETO PRÉ MOLDADO**,1, 03 e 04 nov. 2005, São Carlos. (Anais).

RUSSO,D. e ANCILLOTTO, L. Sensivity of bats to urbanization: A Review. **Mammalian Biology- Zeitschrisftfür Säugetierkunde**, 2014.

SIEDEL, H. et al. Salt load and deterioration of sandstone at the temple of Angkor Wat, Cambodia. **11<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone**. Torun, Poland 2008 Proceedings vol. I 267-274.

SIKAZWE,O e WAELE B. Assesment of the quality and reserves of Bat Guano at Chipongwe and Kapongo caves near Lusaka as fertiliser material. **UNZA Journal of Science and Technology**, 2004 (Special Edition) 32 – 34.

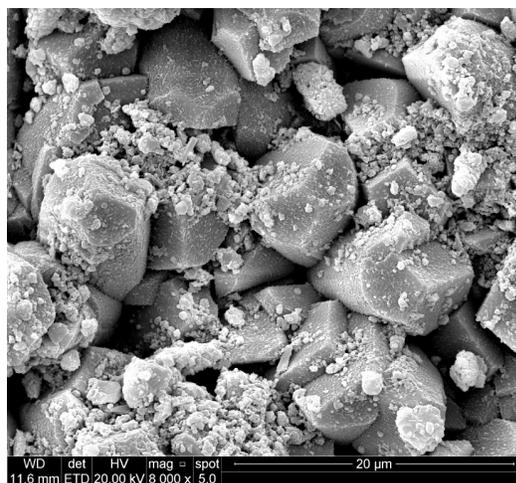
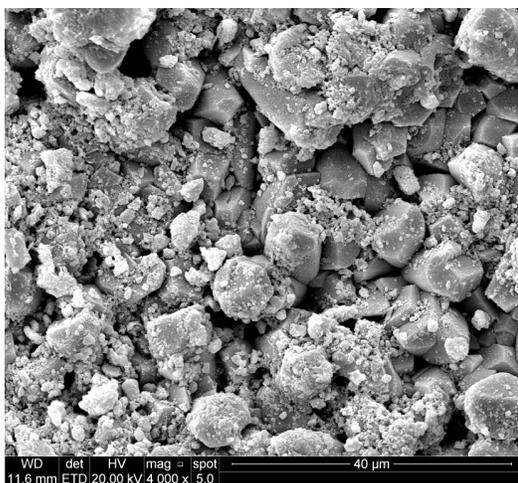
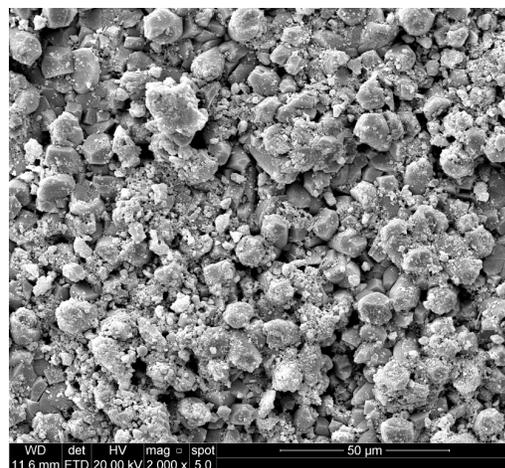
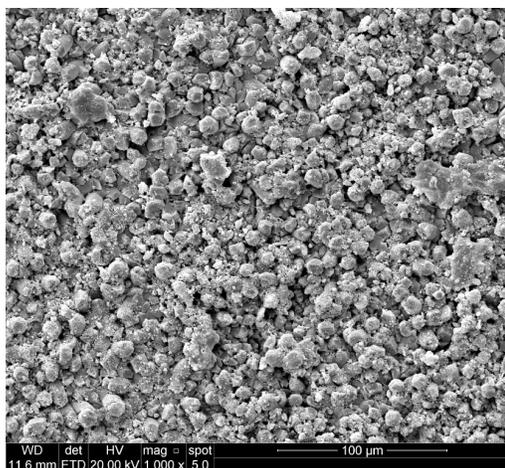
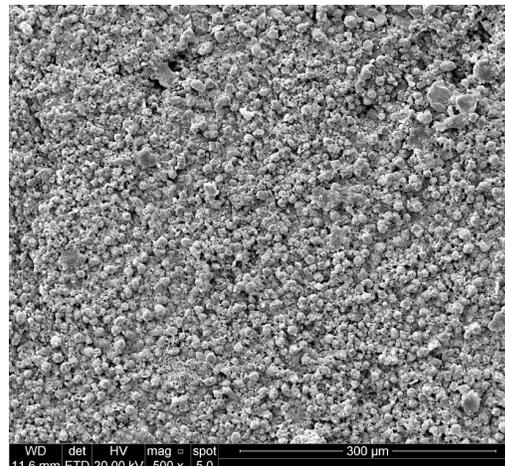
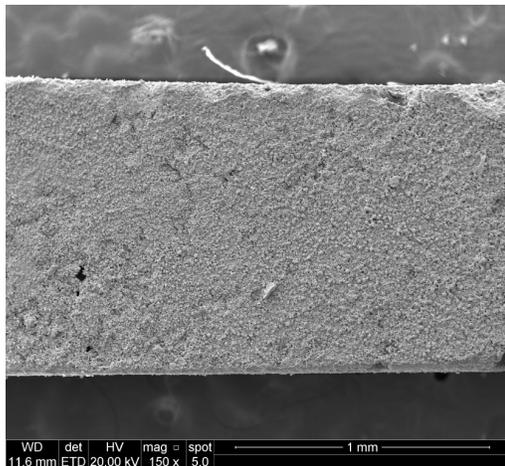
TÜRKEKEL,S. et al. Influence of various acids on the physico-mechanical properties of pozzolanic cements mortars. **Sādhanā**vol 32, Part 6, pp 683-691, 2007.

WEI, S. et al. Microbiologically Induced deterioration of Concrete – A Review. **Brazilian Journal of Microbiology** 44, 4 1001 – 1007 (2013) ISSN 1678-4405.

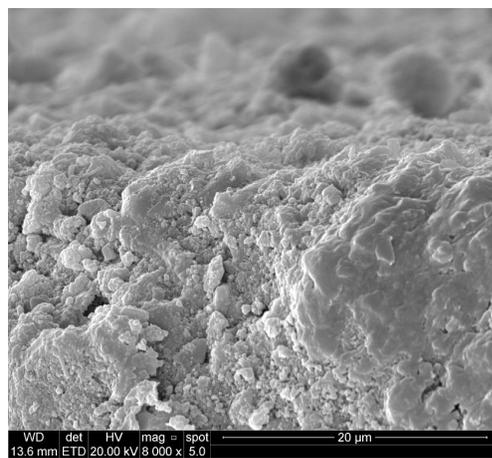
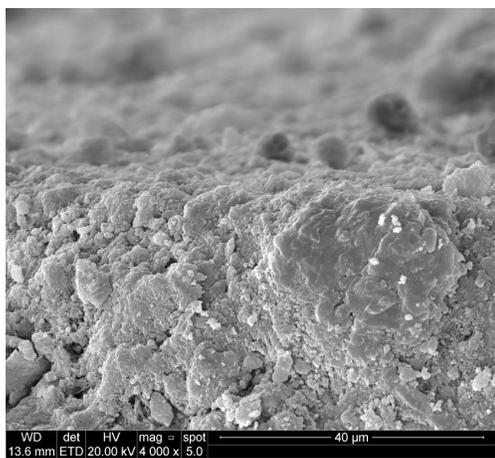
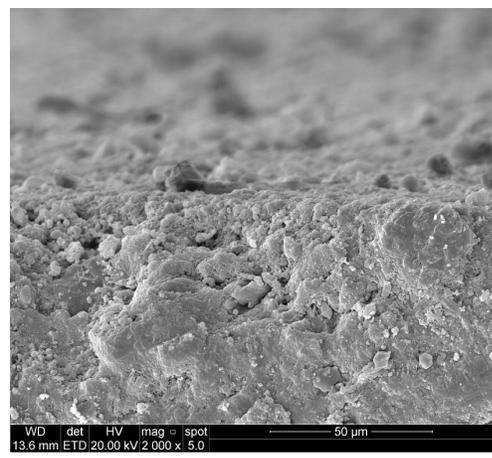
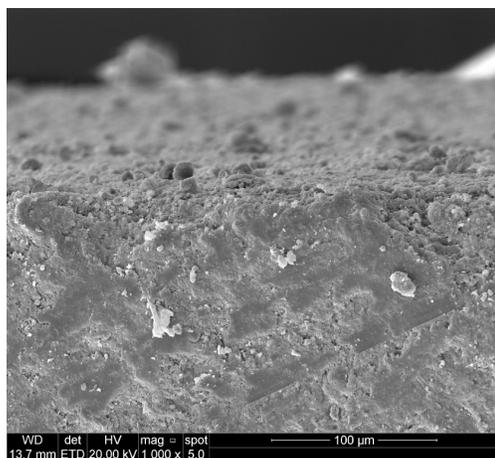
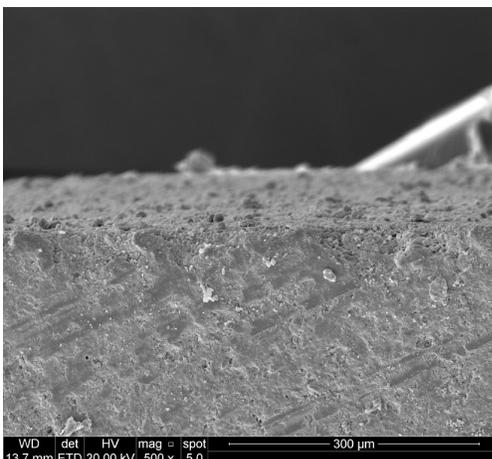
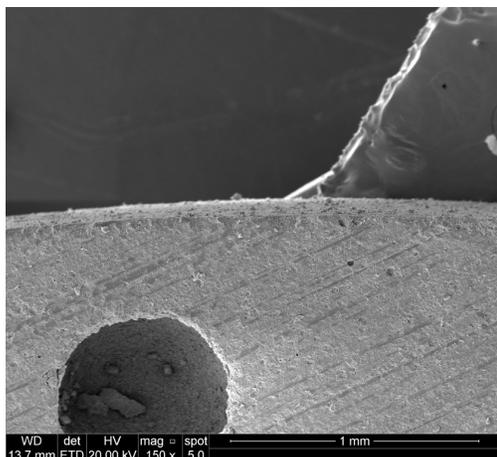
WERITZ, F. et al. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. **Construction and Building Materials** 23, p. 275-283, 2009.

WERLE, A. P. et al. Carbonatação em concretos com agregados reciclados de concreto. *Ambiente e Construção (Online)*. Vol. II n°2. Porto Alegre Apr/June 2011.

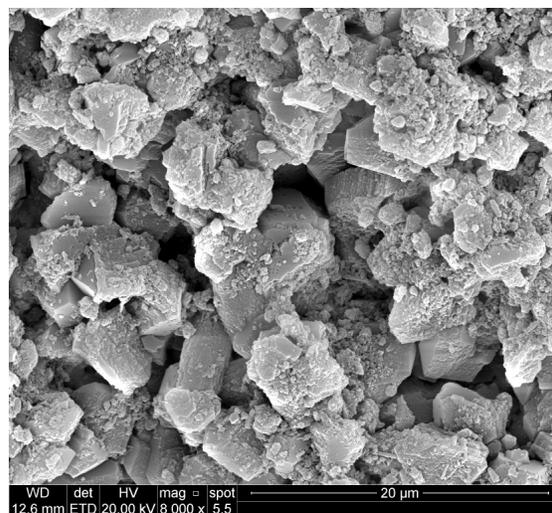
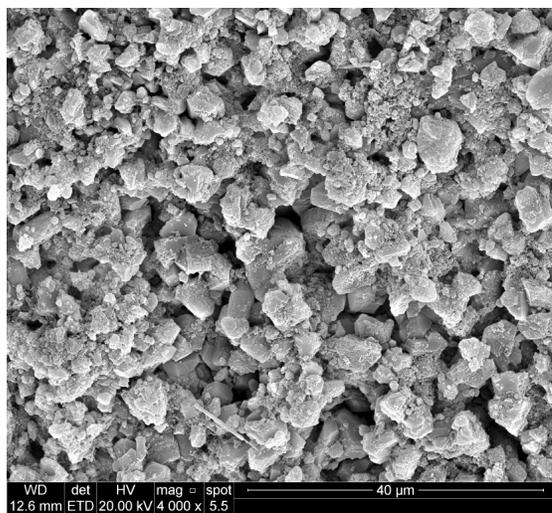
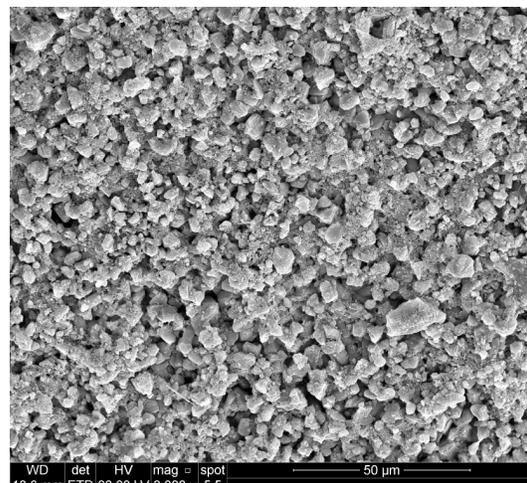
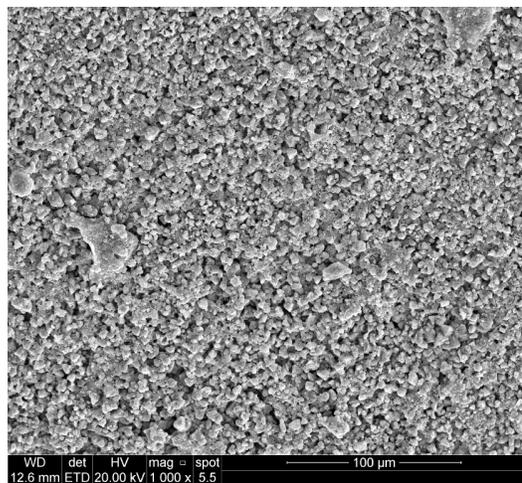
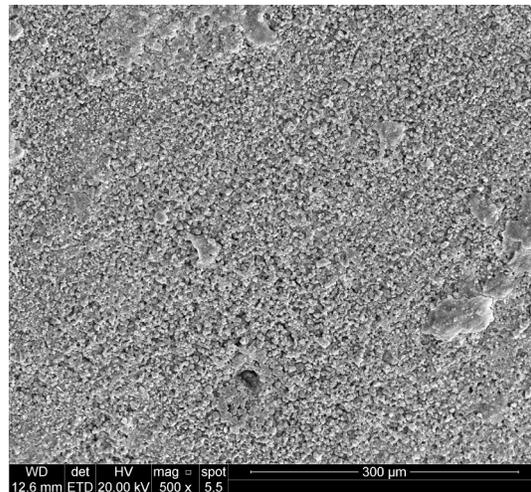
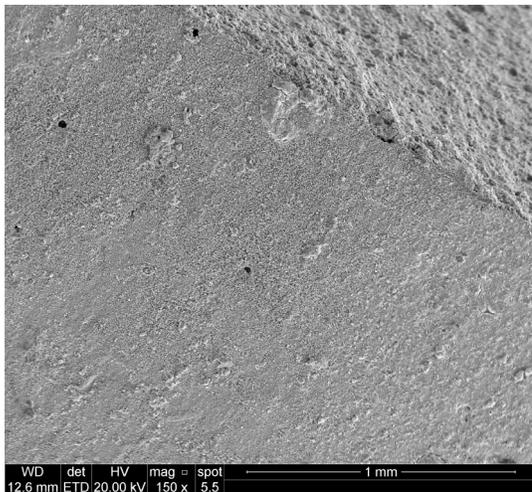
**APÊNDICE I: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA  
CIMENTÍCIA COM A/C 0,3 ANTES DO ATAQUE QUÍMICO  
VISTA DE TOPO**



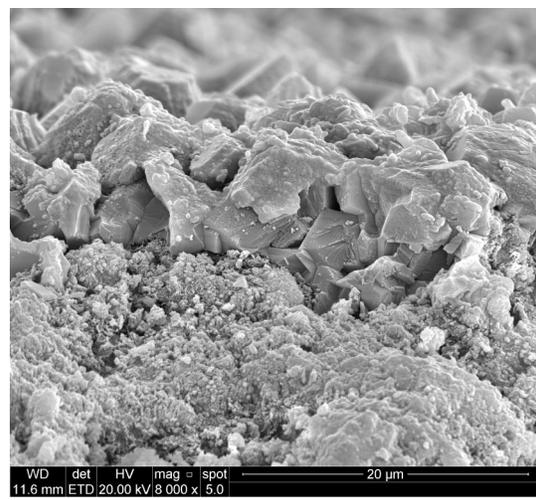
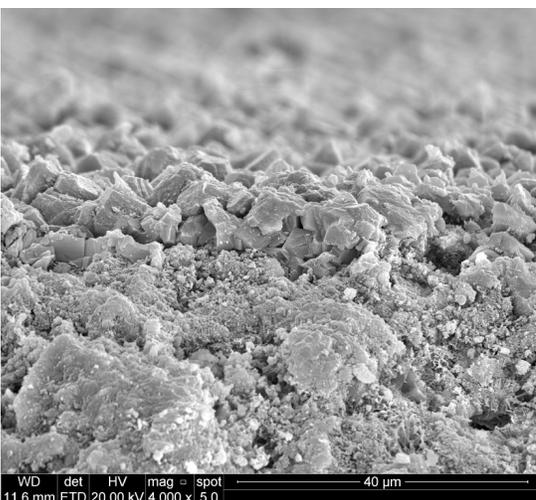
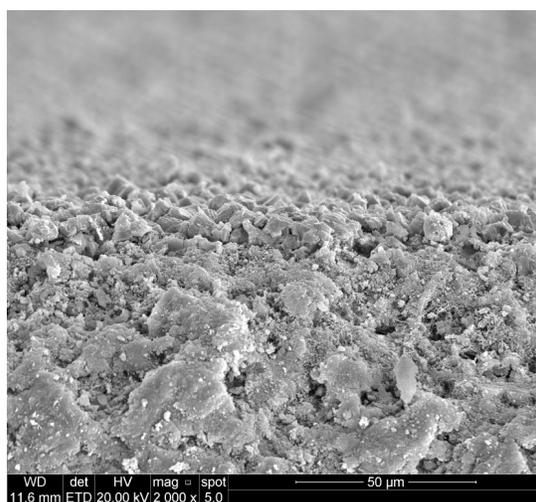
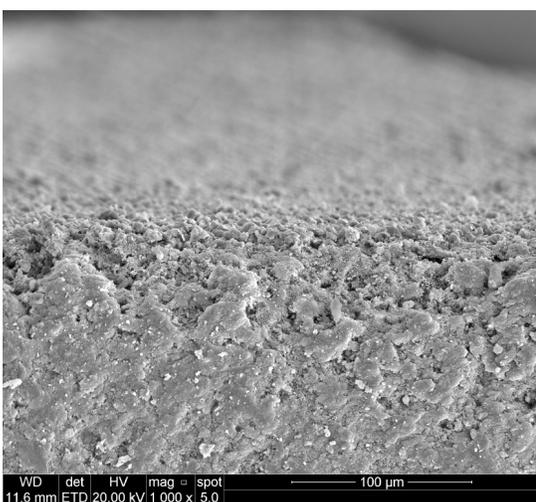
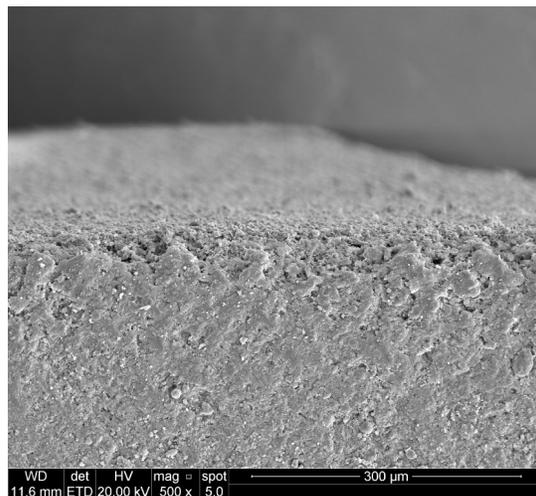
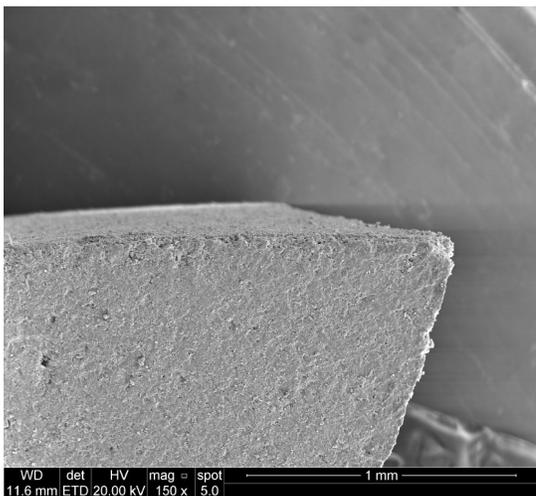
## VISTA TRANSVERSAL



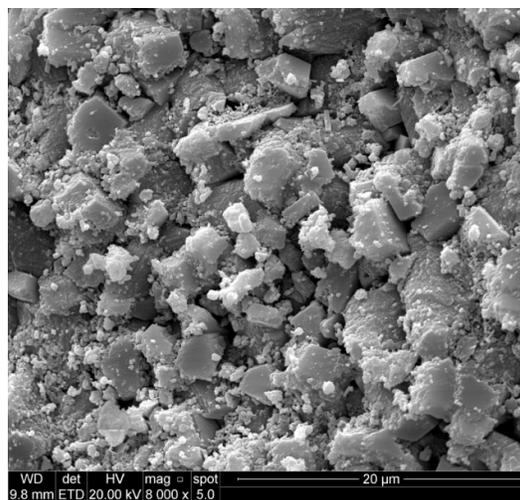
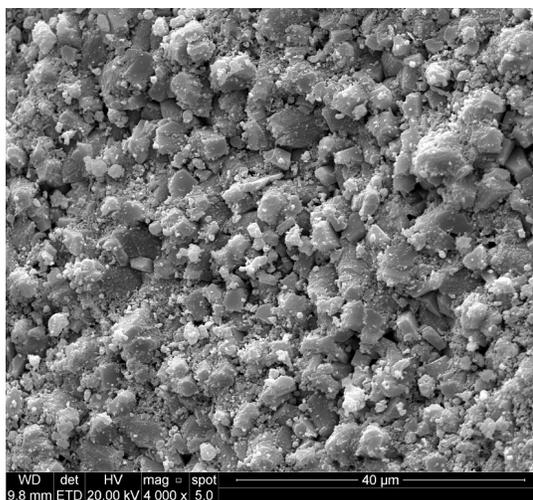
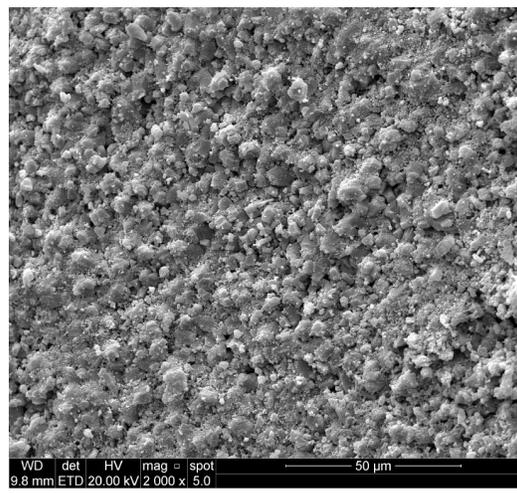
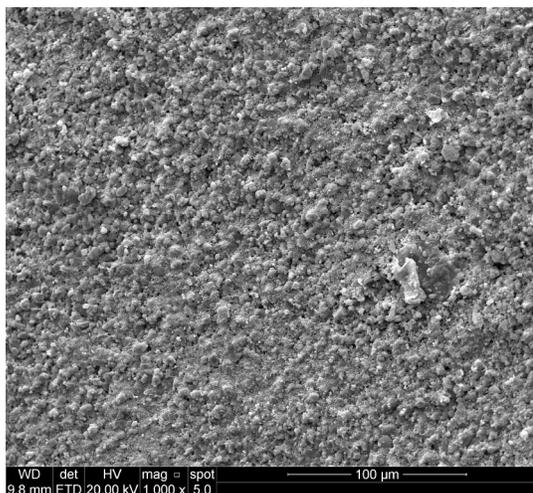
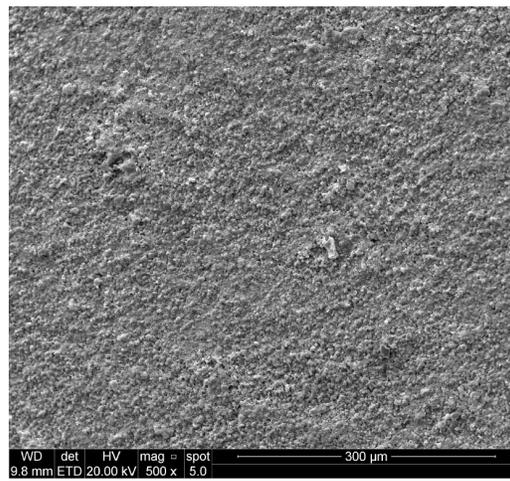
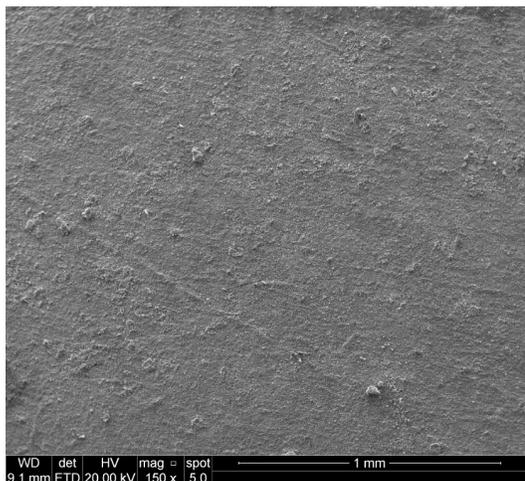
**APÊNDICE II: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,6 APÓS ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO NÍTRICO  
VISTA DE TOPO- 28 DIAS**



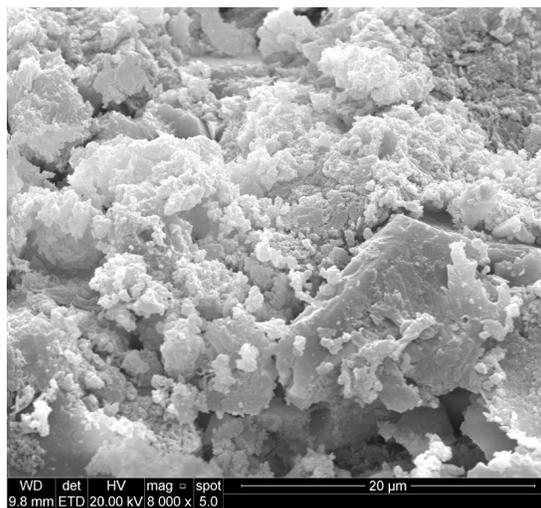
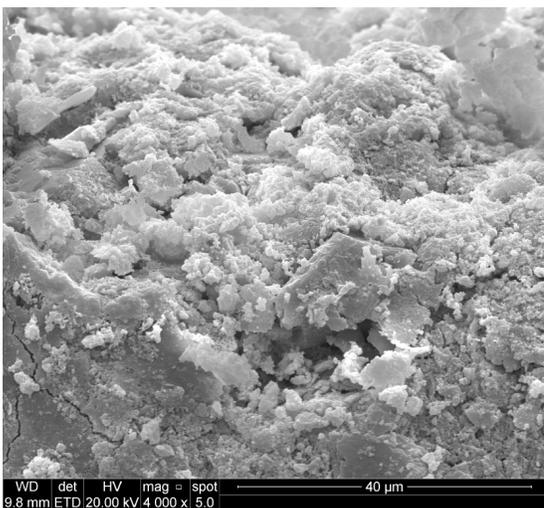
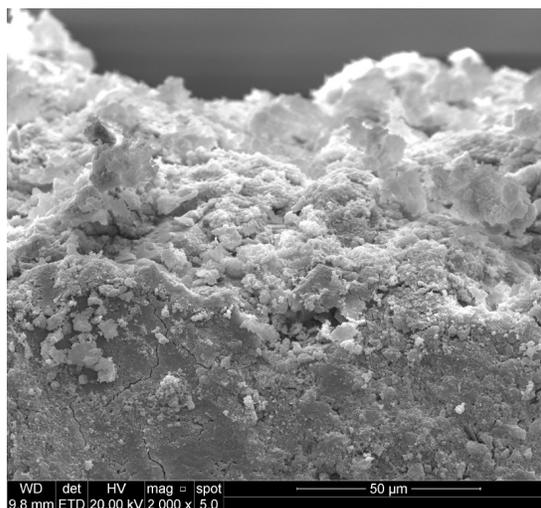
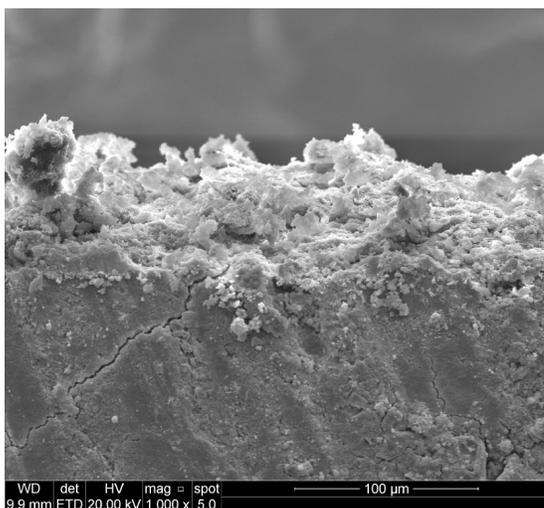
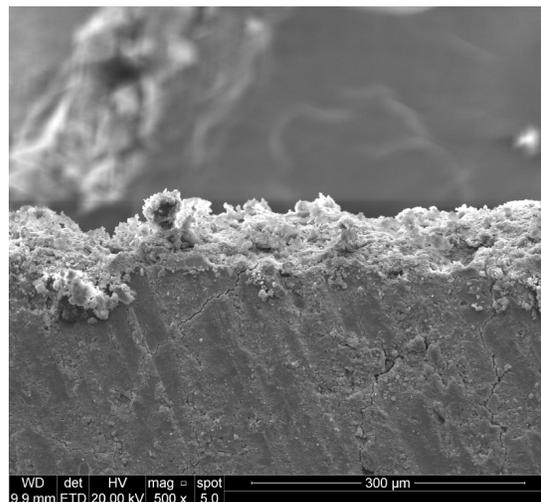
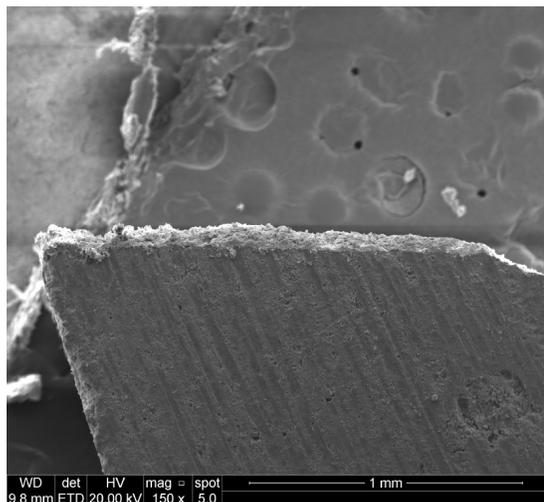
## VISTA TRANSVERSAL- 28 DIAS



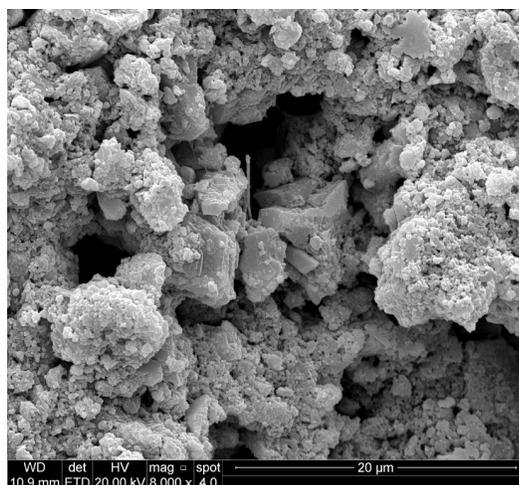
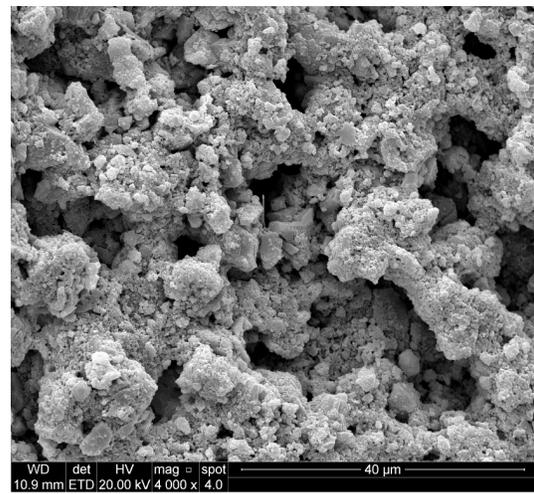
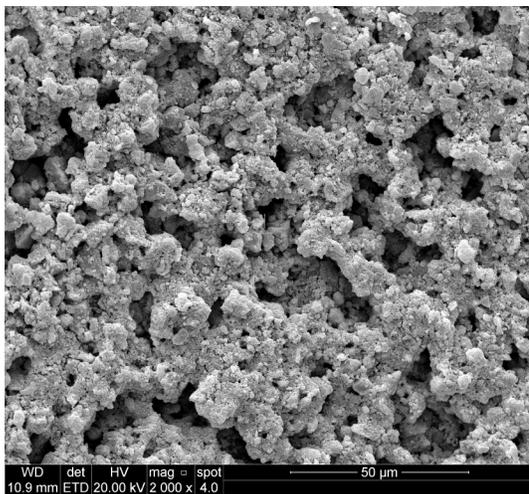
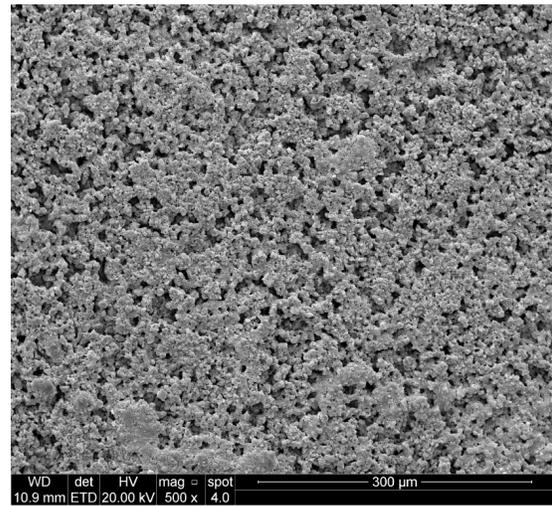
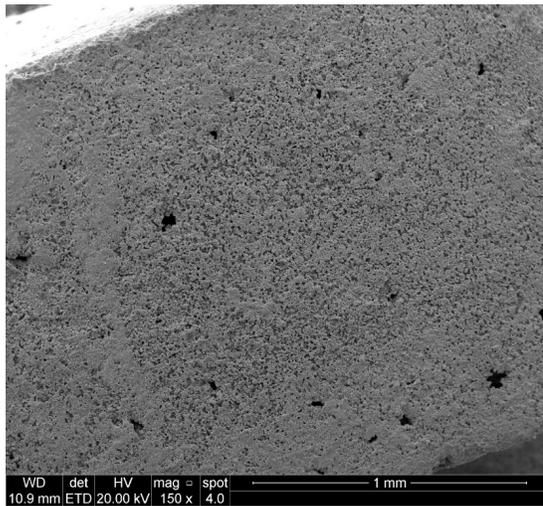
## VISTA DE TOPO- 42 DIAS



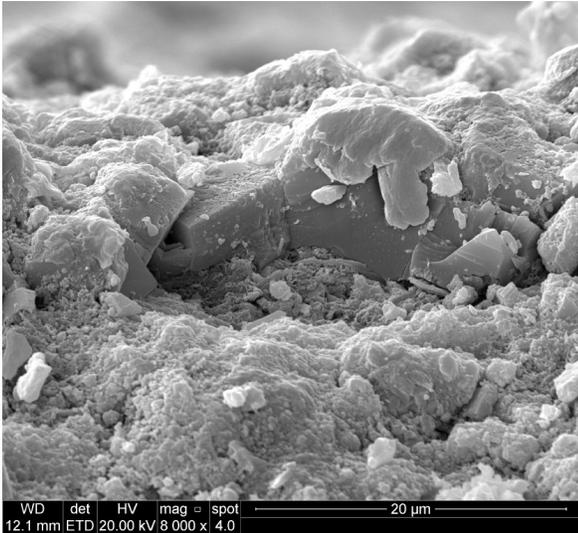
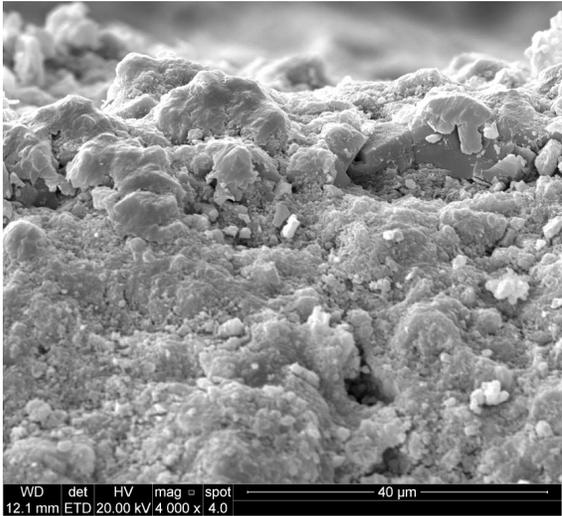
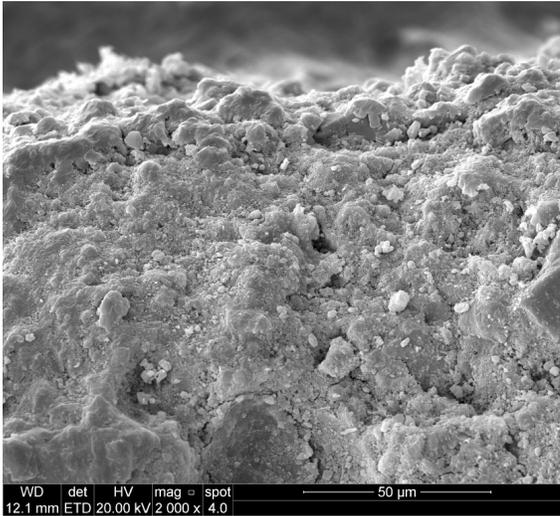
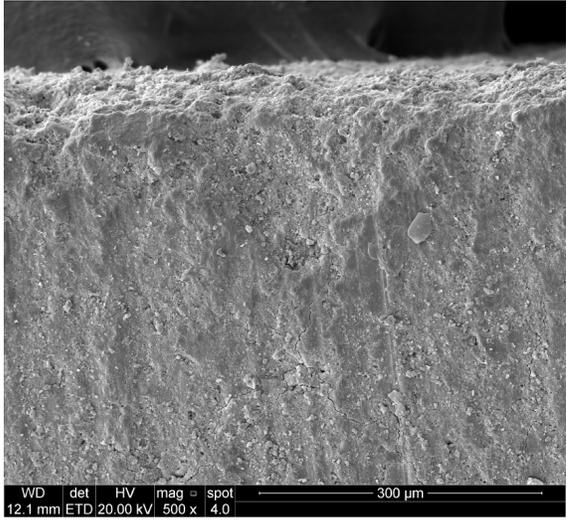
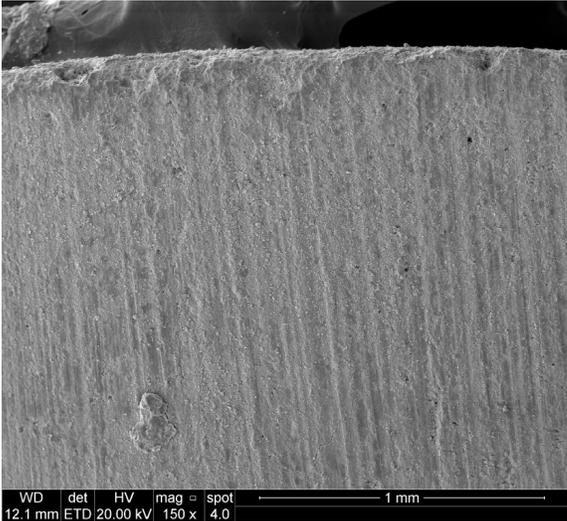
## VISTA TRANSVERSAL- 42 DIAS



### VISTA DE TOPO- 117 DIAS

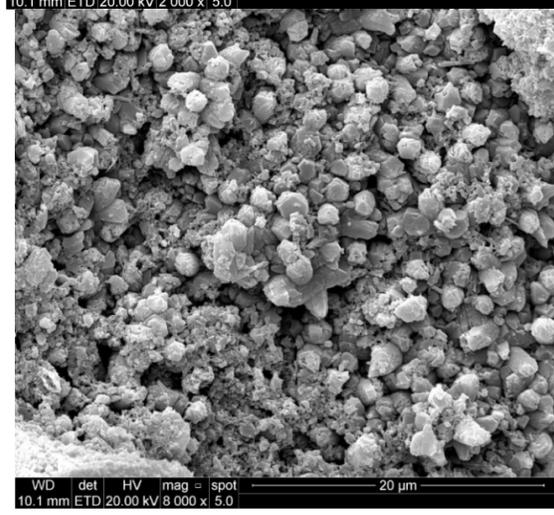
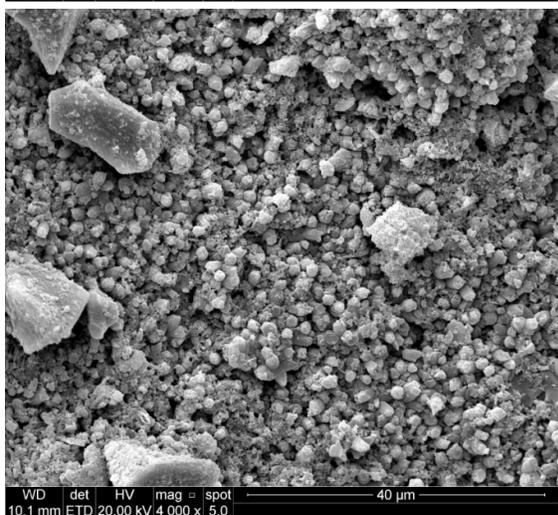
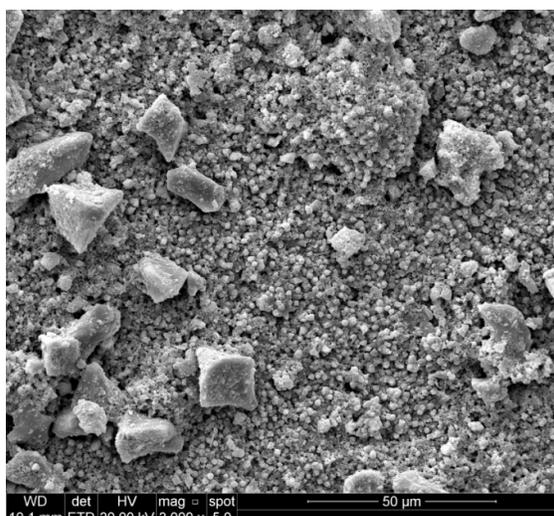
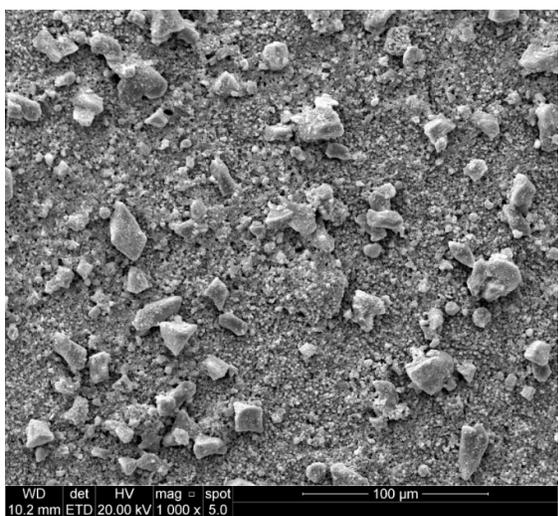
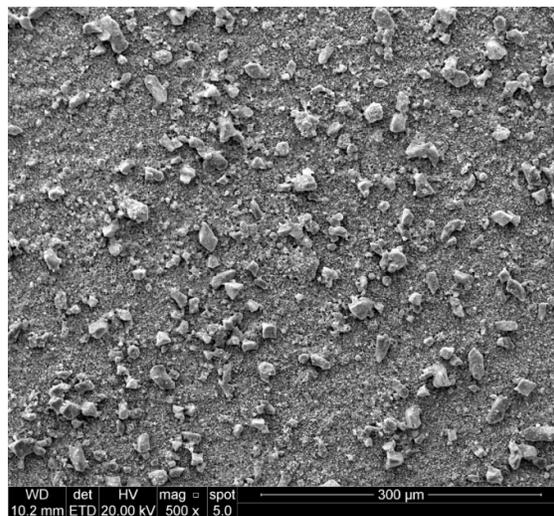
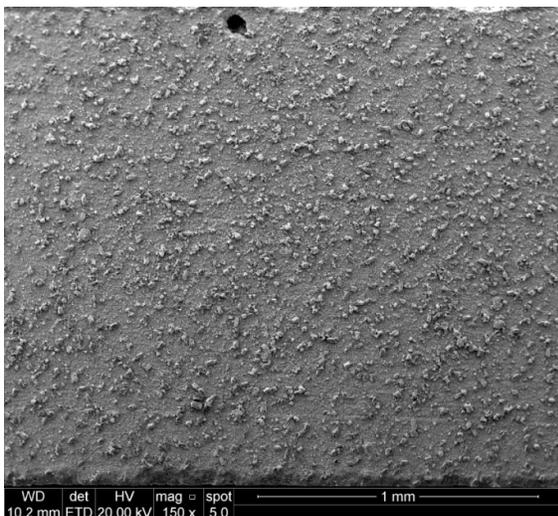


VISTA TRANSVERSAL- 117 DIAS

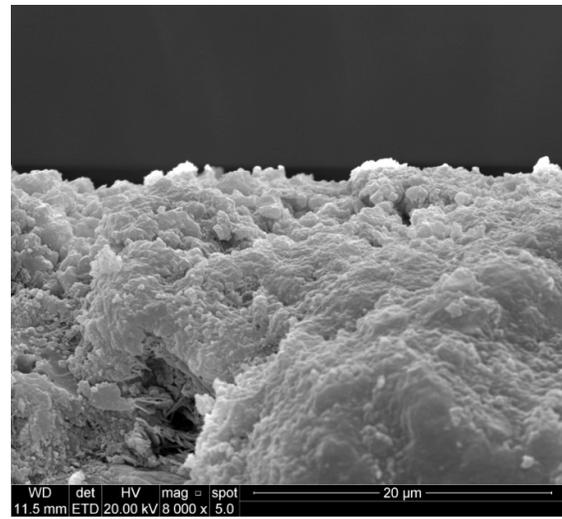
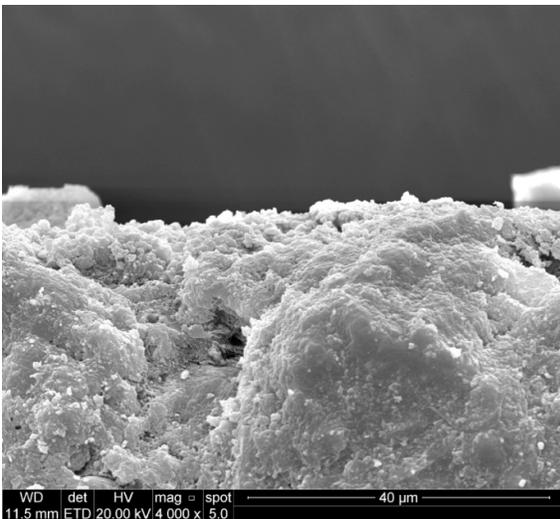
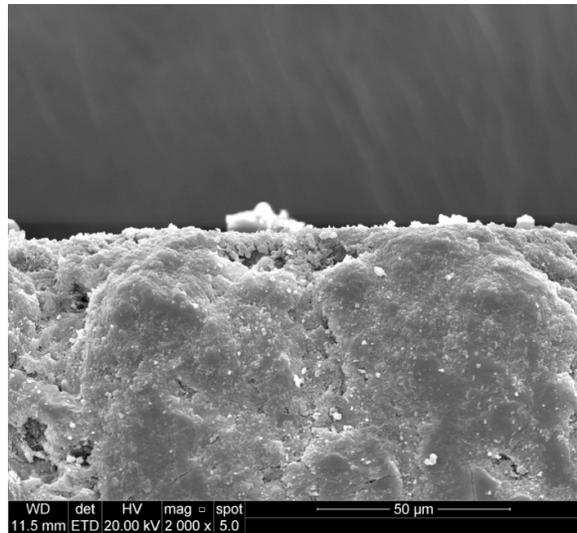
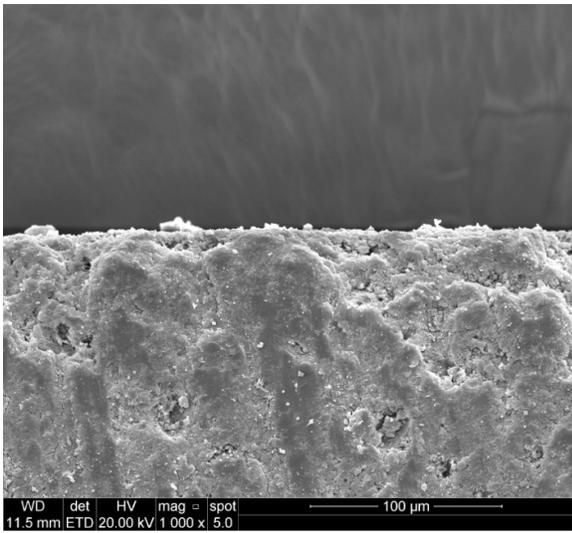
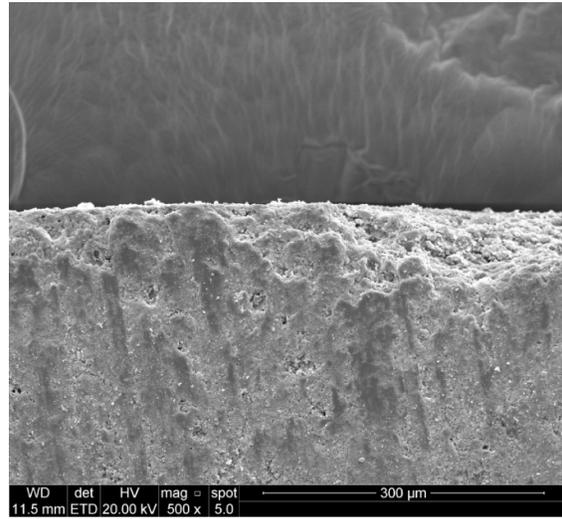
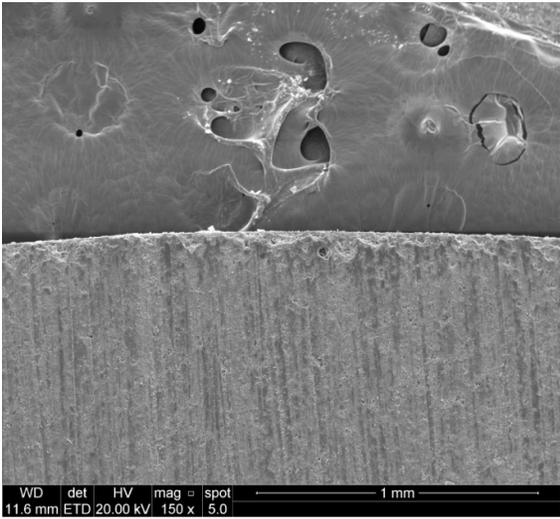


**APÊNDICE III: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,3 APÓS ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO NÍTRICO**

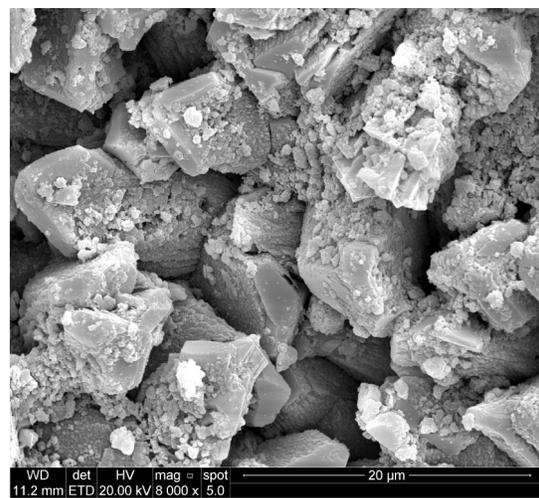
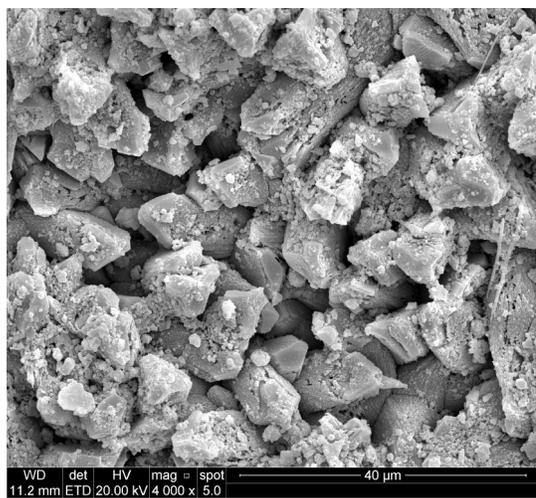
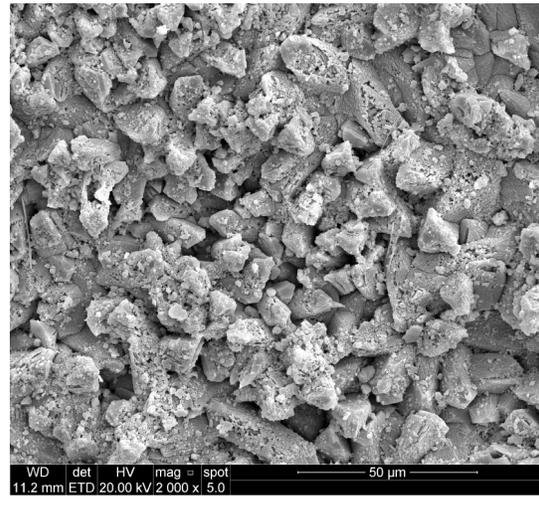
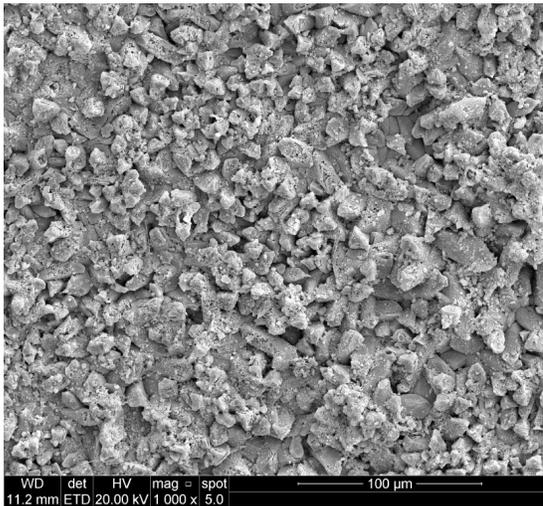
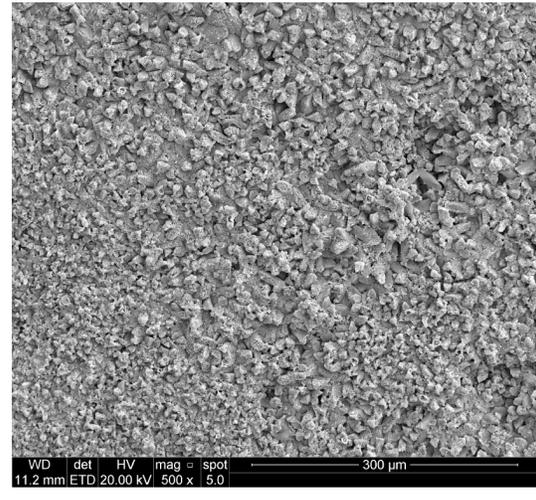
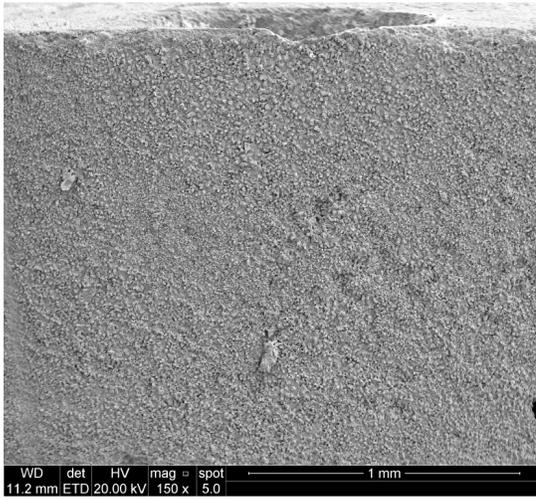
**VISTA DE TOPO- 14 DIAS**



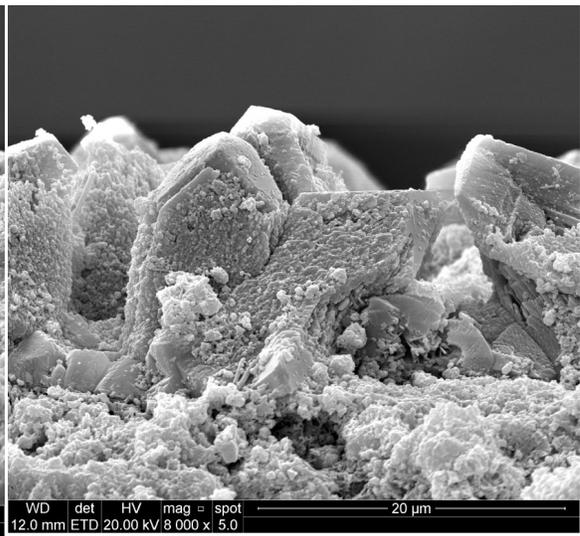
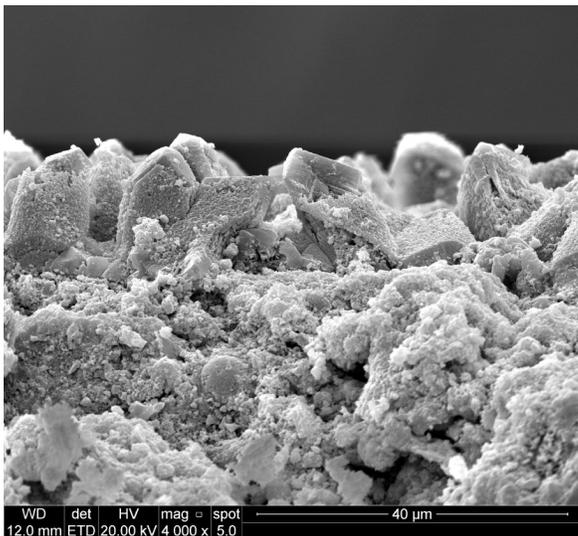
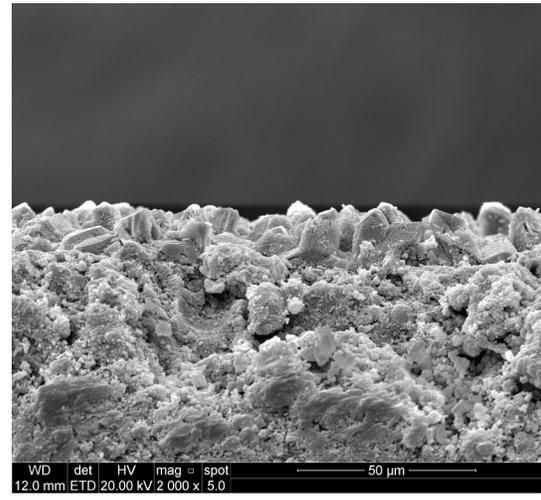
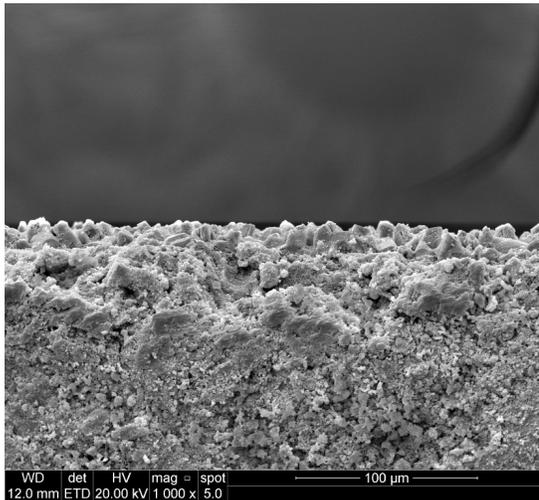
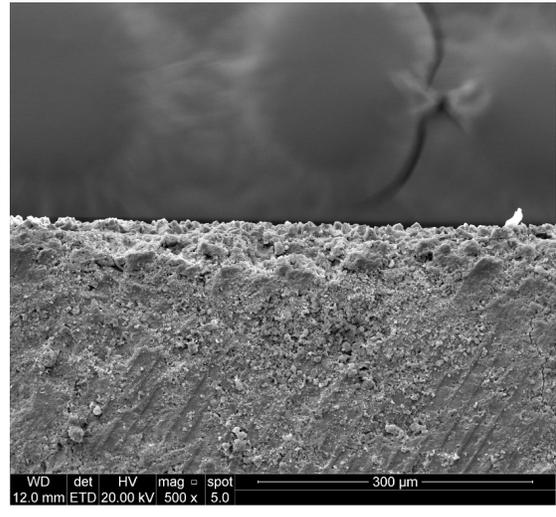
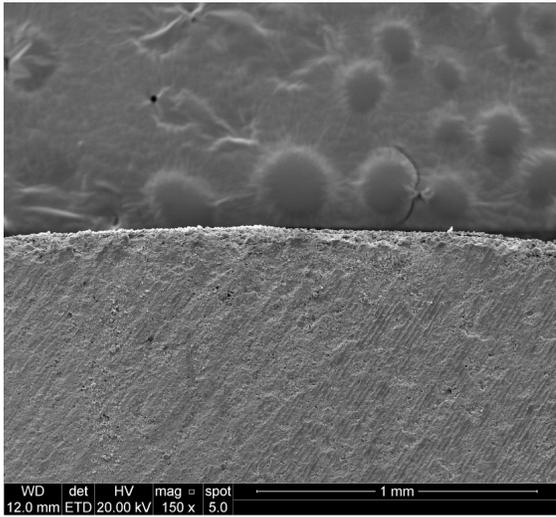
### VISTA TRANSVERSAL- 14 DIAS



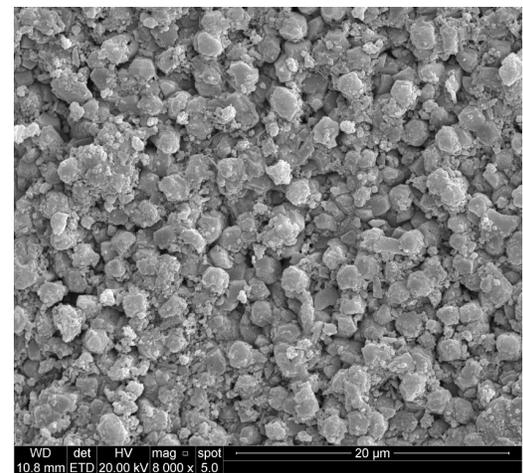
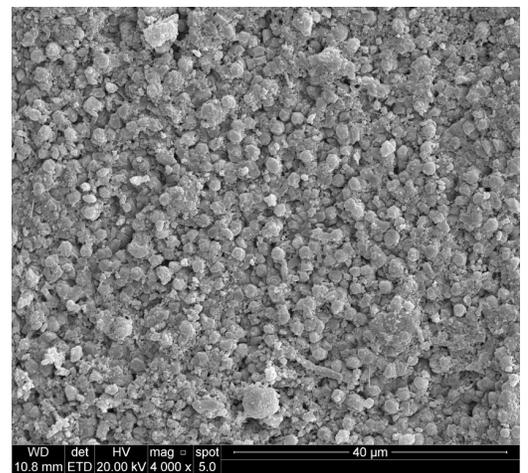
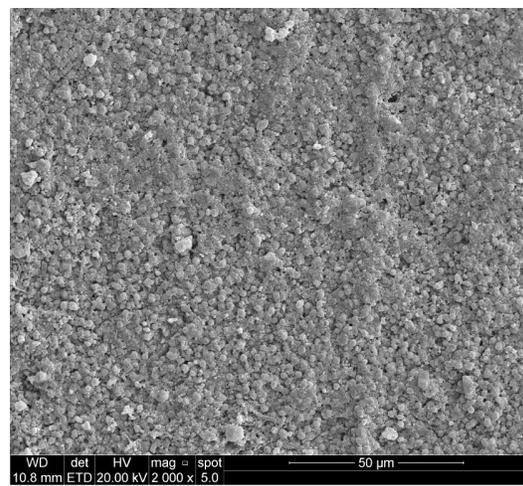
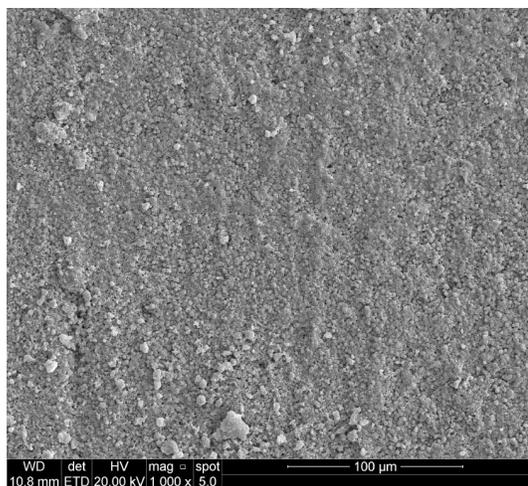
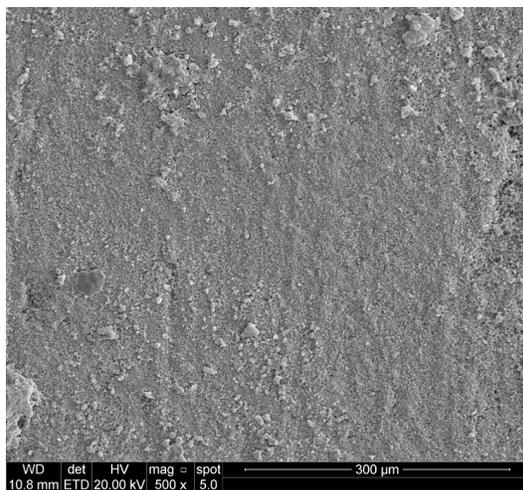
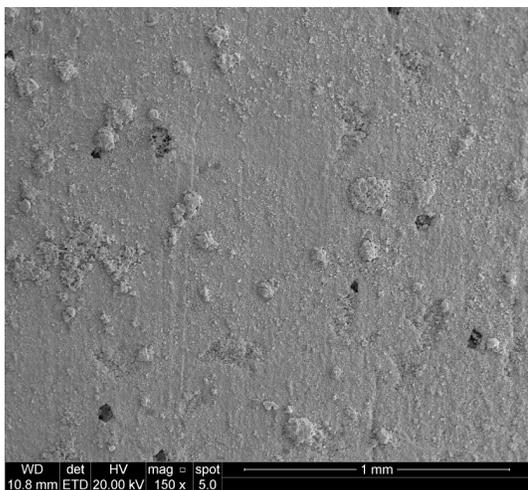
## VISTA DE TOPO- 28 DIAS

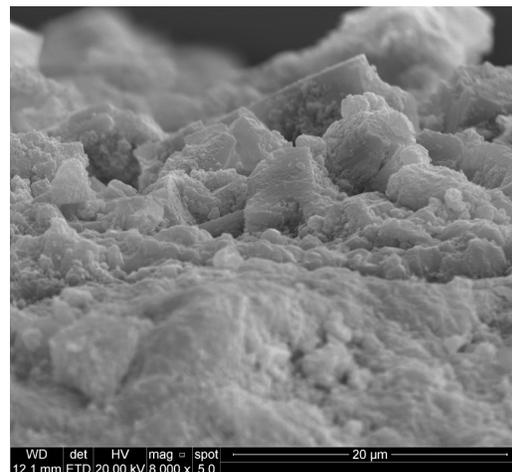
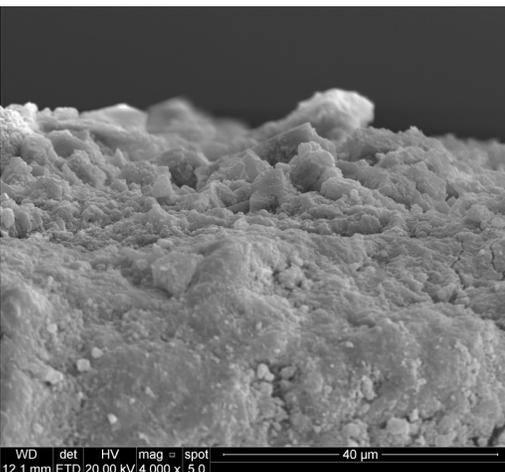
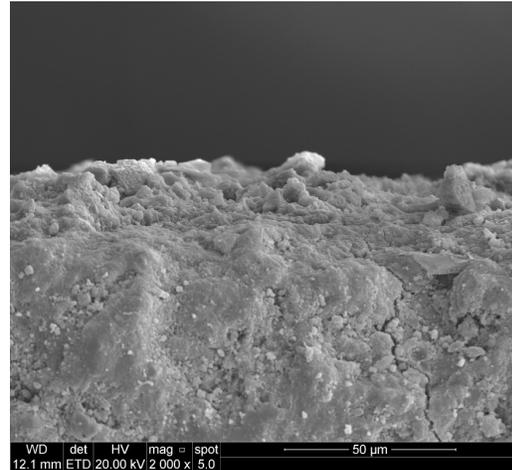
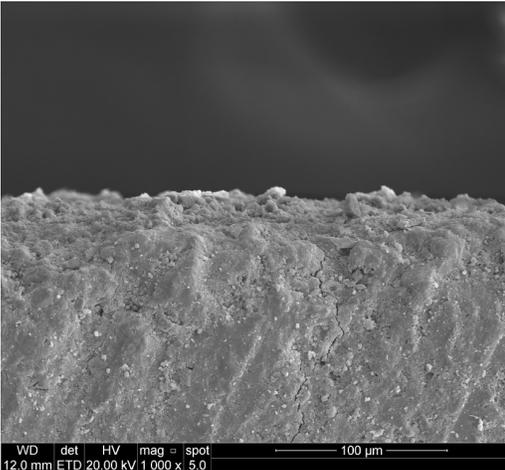
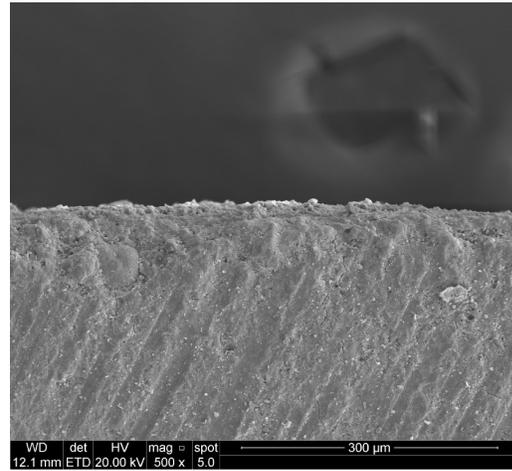
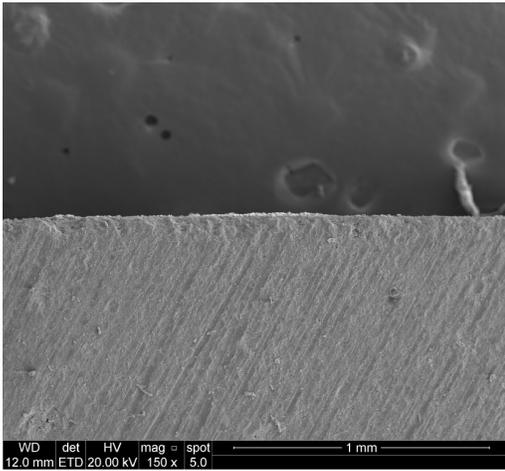


### VISTA TRANSVERSAL- 28 DIAS

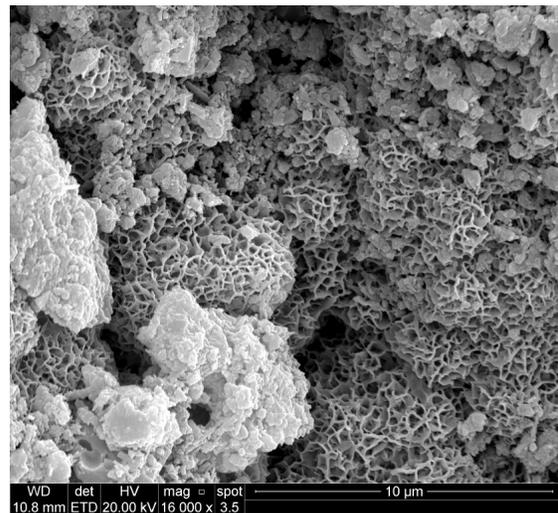
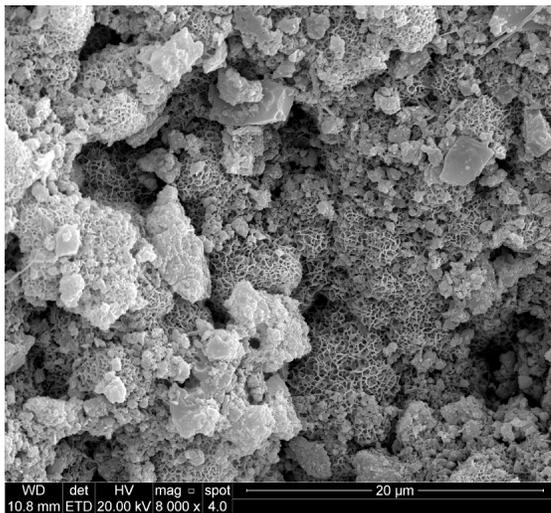
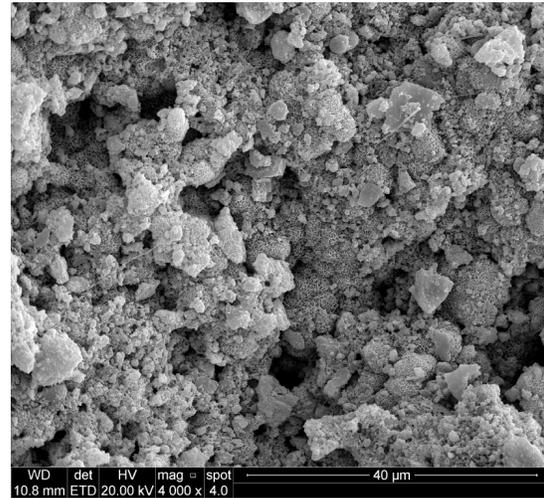
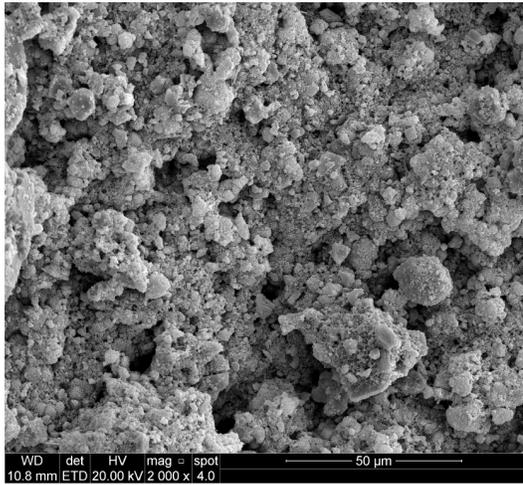
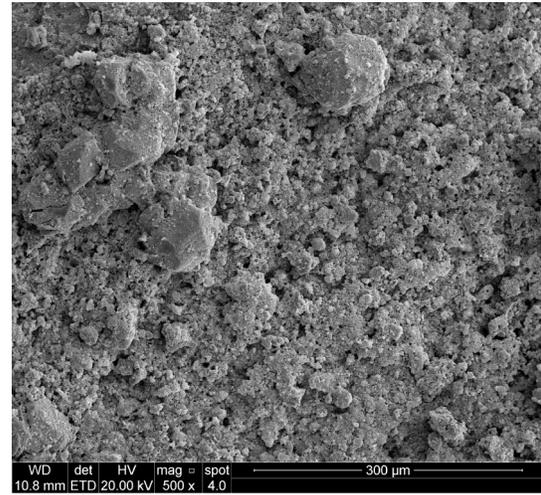
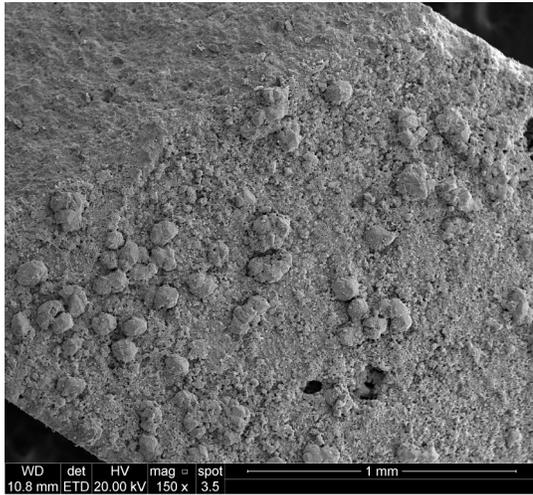


### VISTA DE TOPO- 42 DIAS

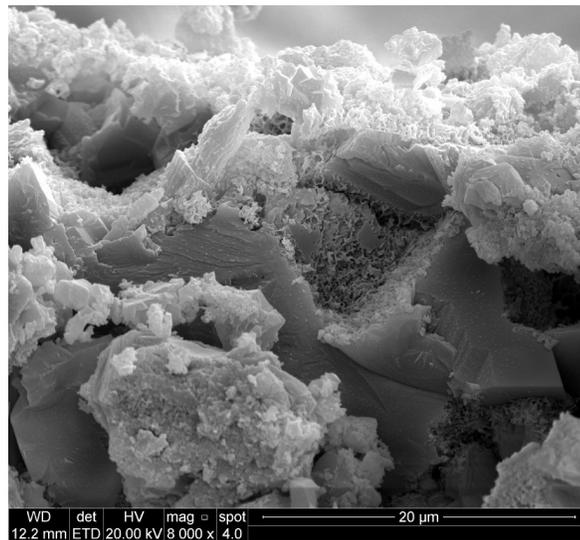
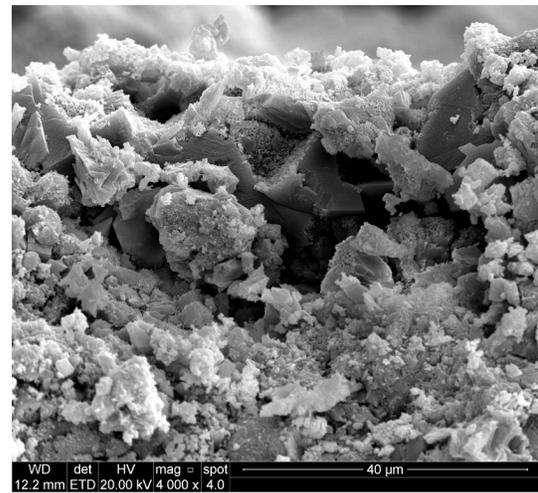
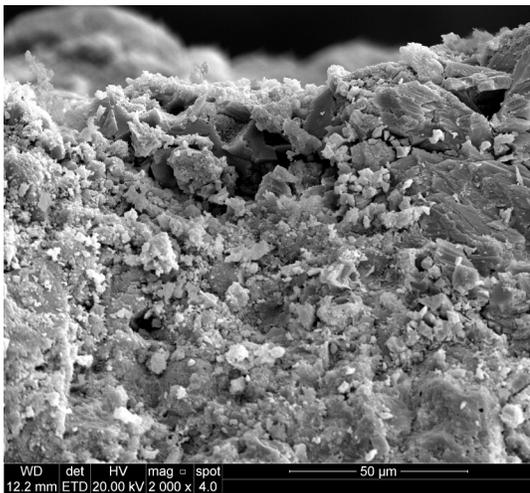
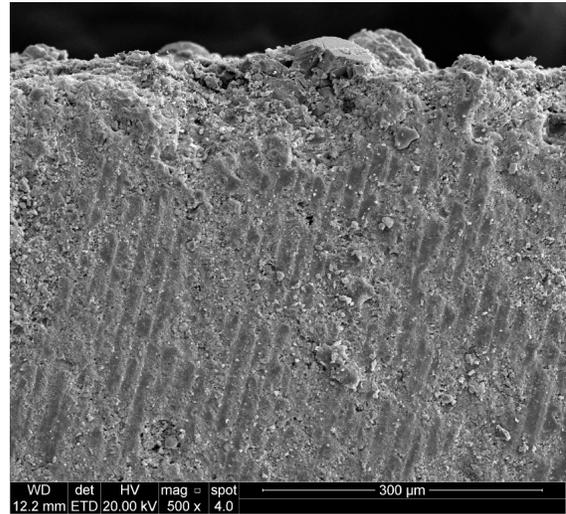
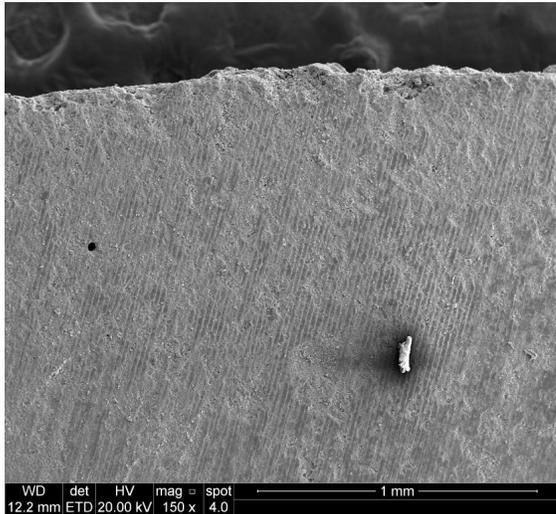


**VISTA TRANSVERSAL- 42 DIAS**

## VISTA DE TOPO- 86 DIAS

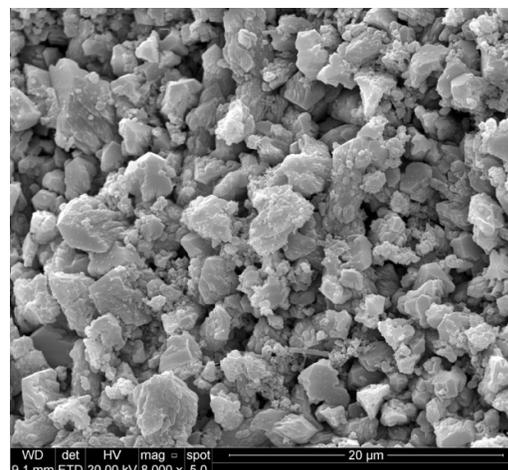
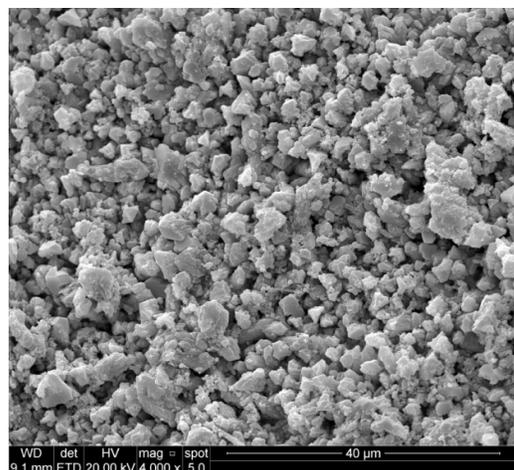
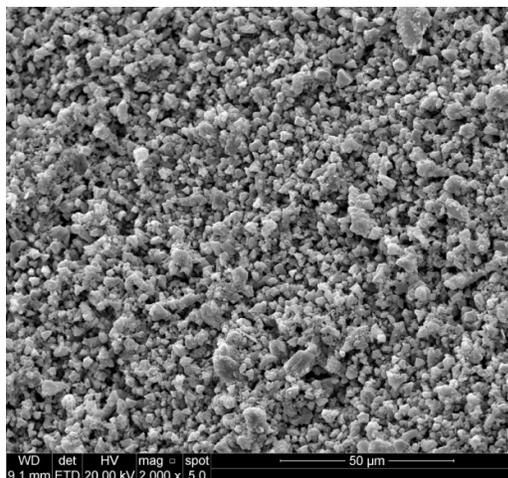
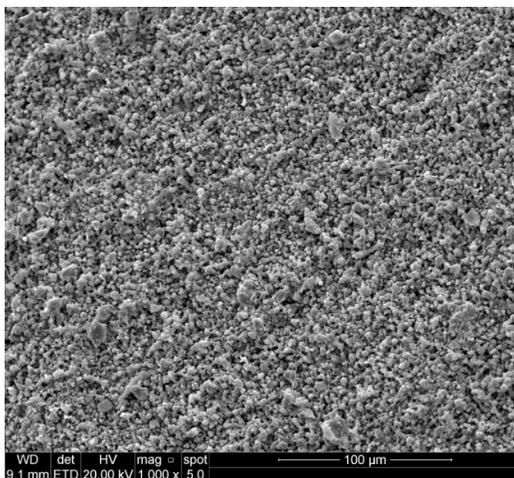
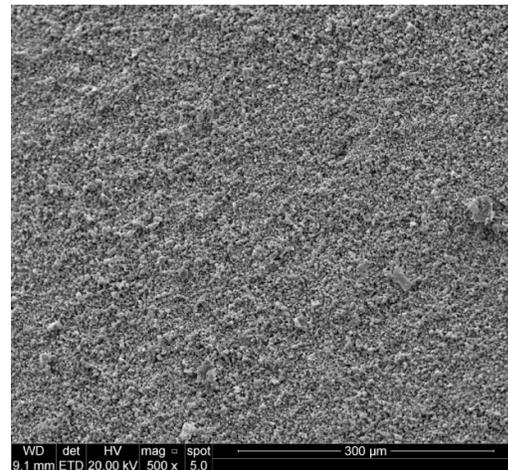
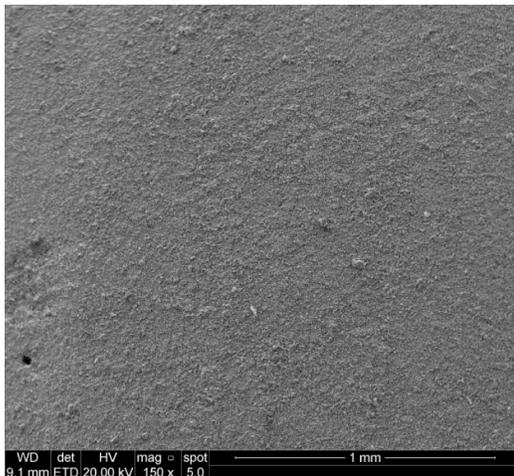


### VISTA TRANSVERSAL- 86 DIAS

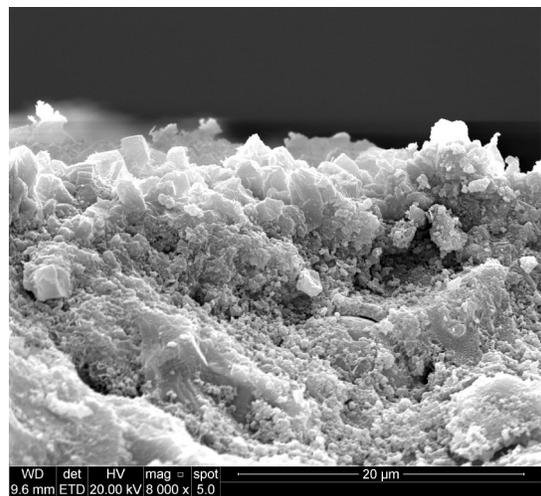
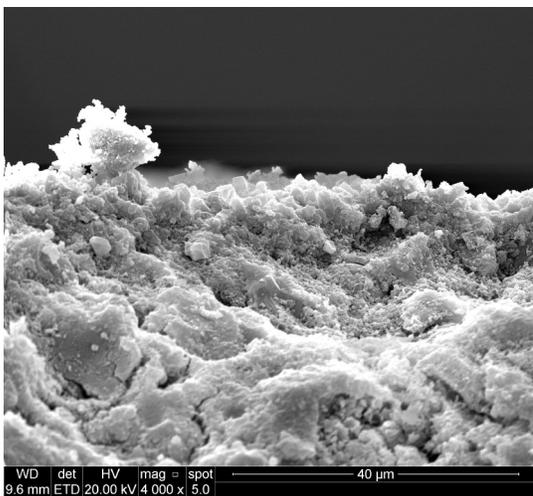
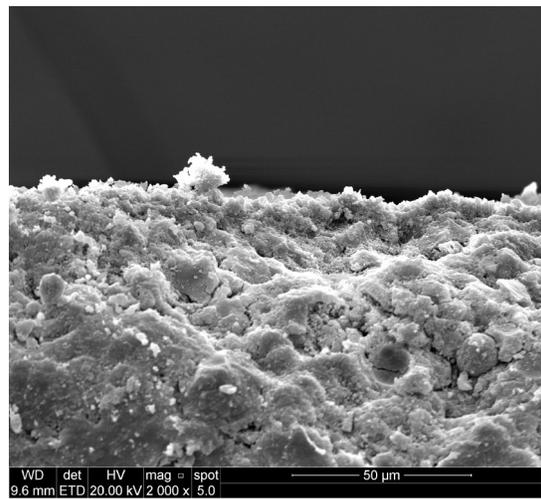
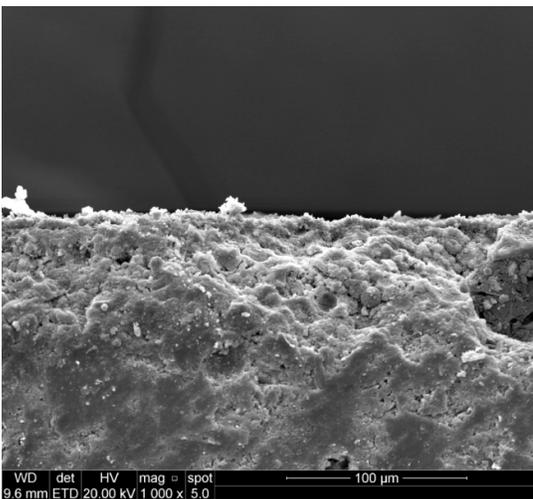
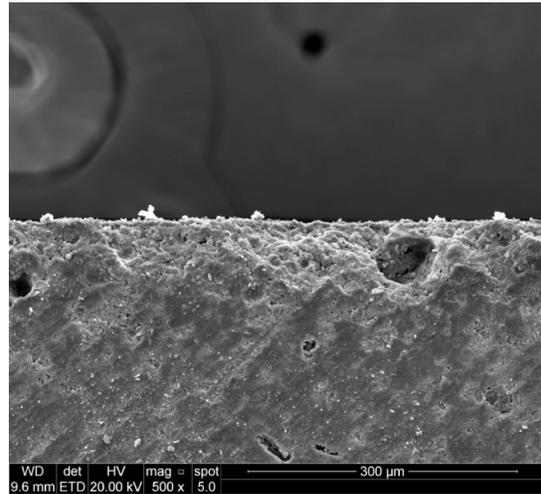
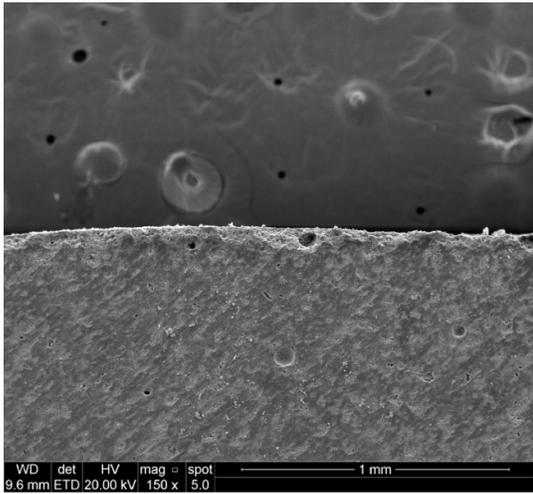


**APÊNDICE IV: IMAGENS DE MEV-FEG DAS MICROESTRUTURAS DA PASTA CIMENTÍCIA COM A/C 0,3 APÓS ATAQUE QUÍMICO COM ÁCIDO SULFÚRICO**

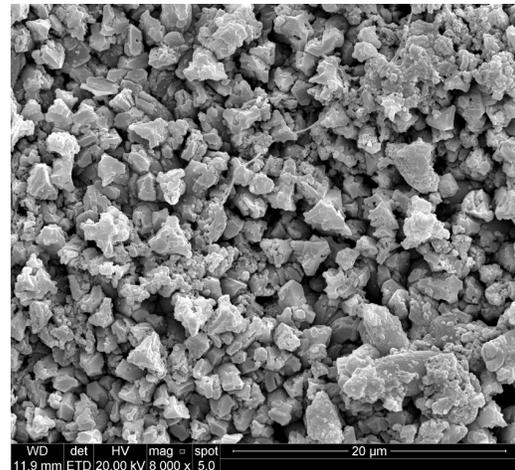
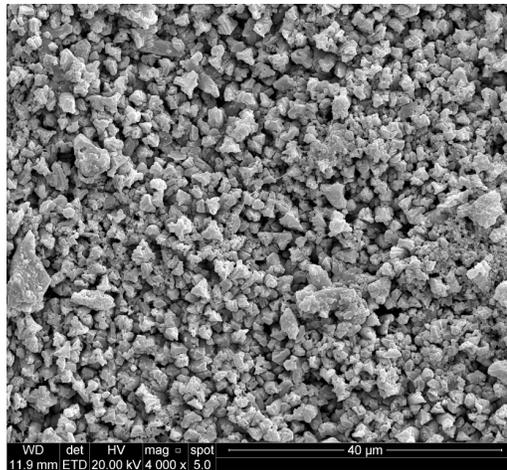
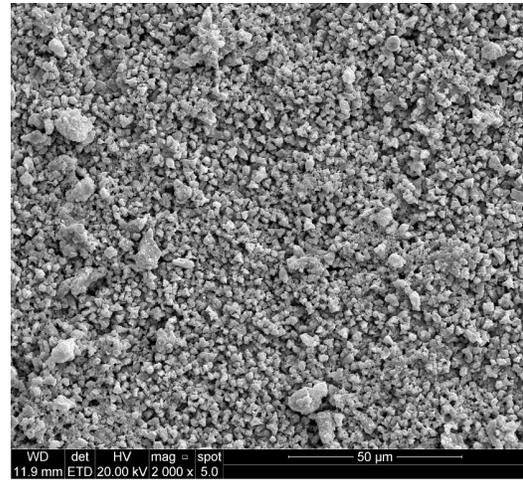
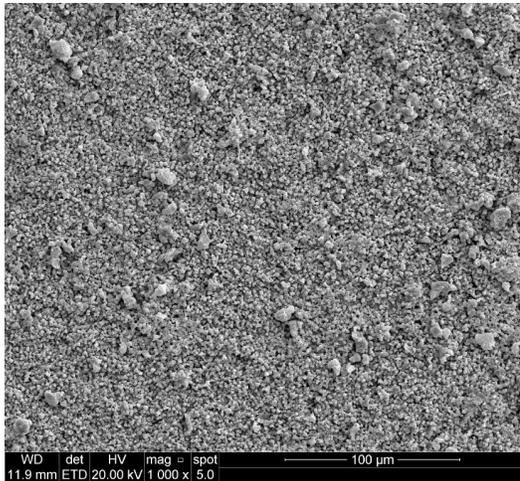
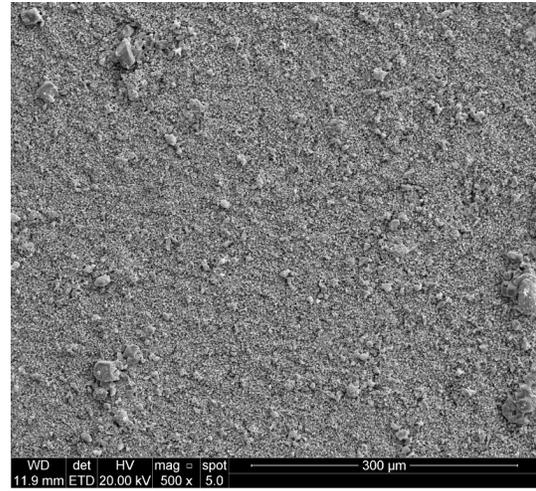
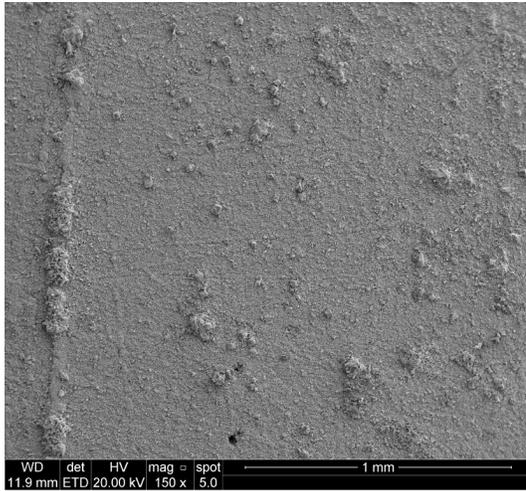
**VISTA DE TOPO- 14 DIAS**



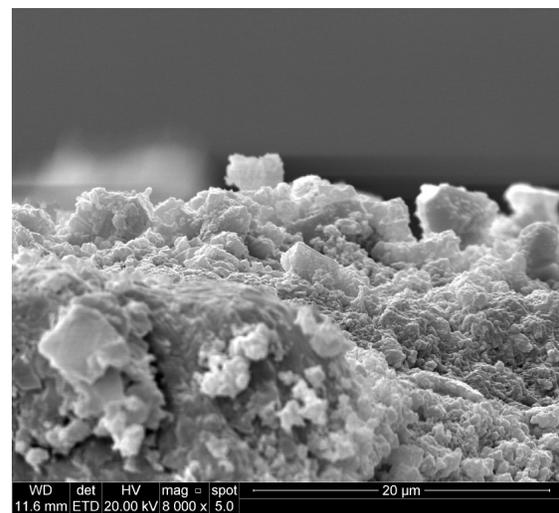
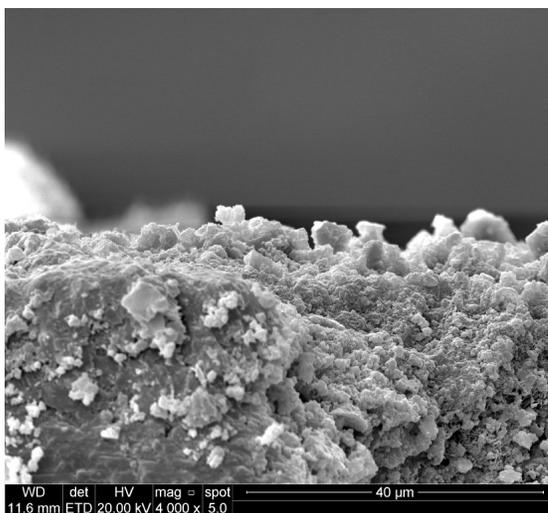
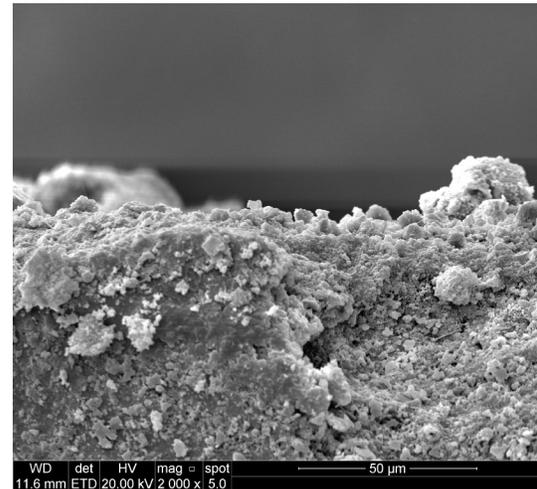
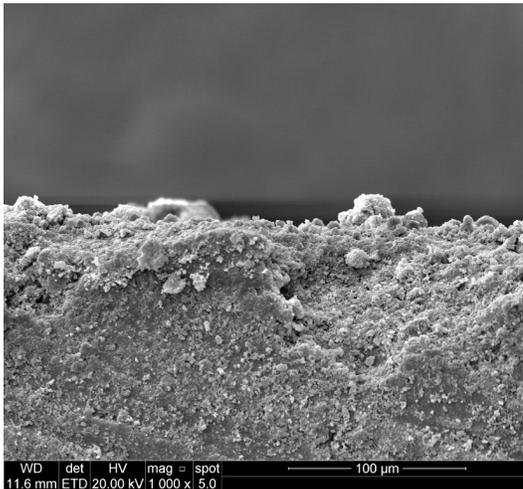
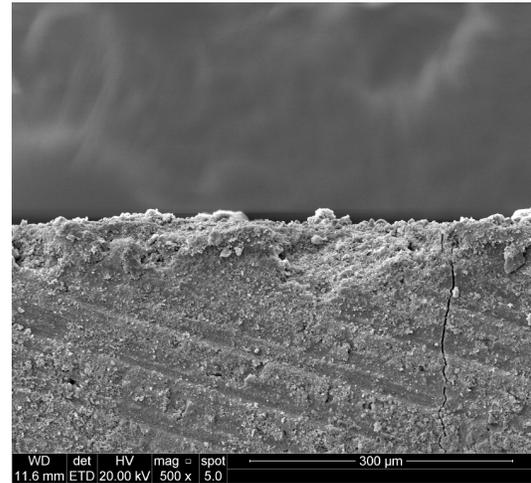
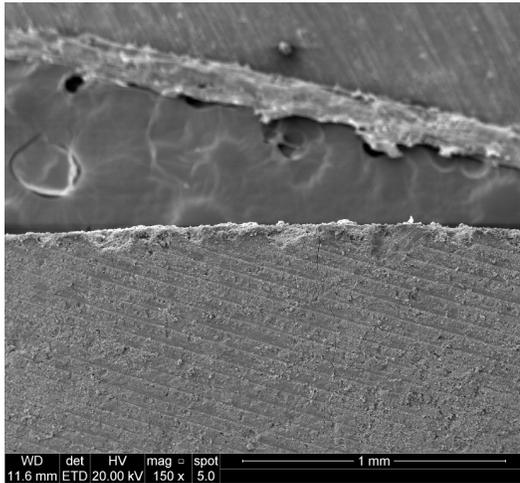
## VISTA TRANSVERSAL- 14 DIAS



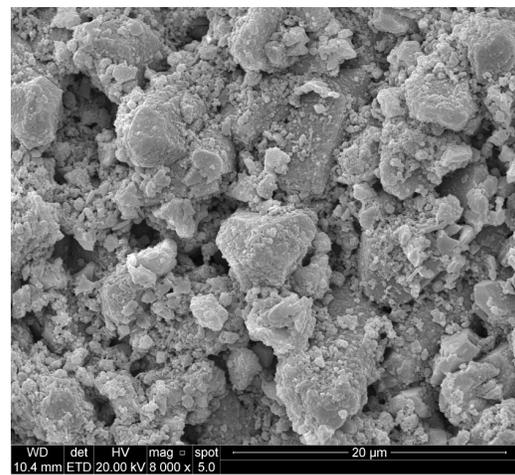
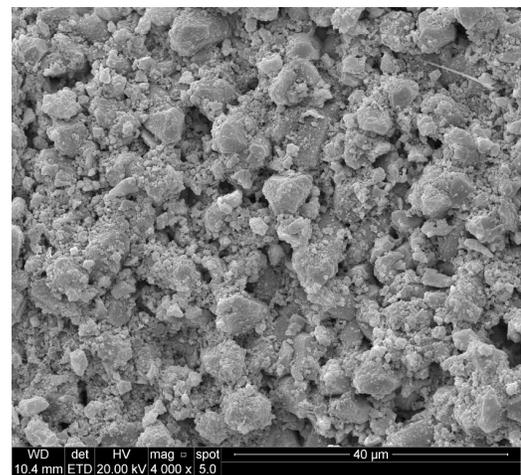
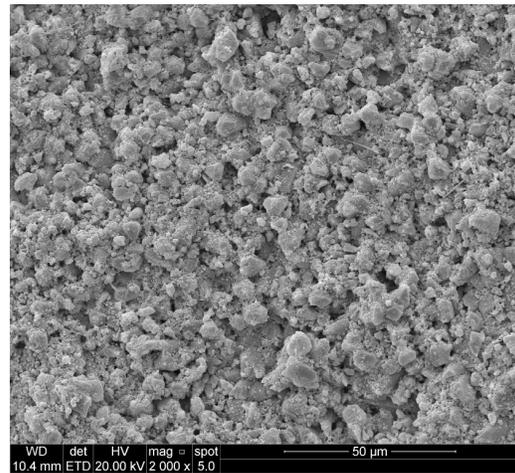
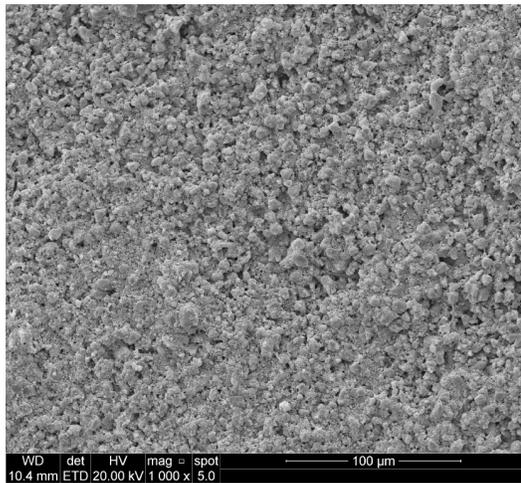
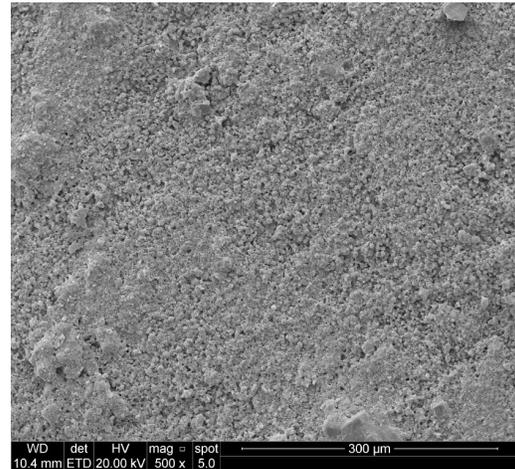
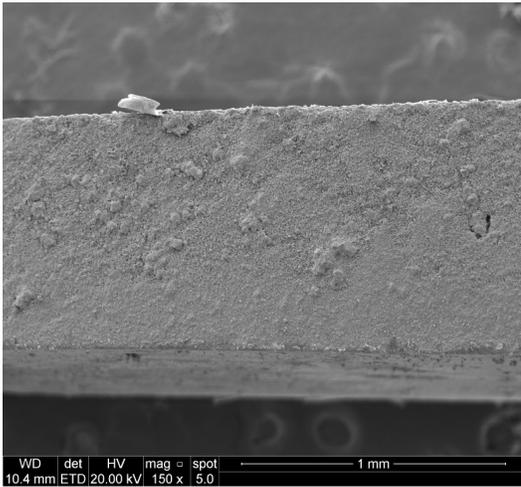
## VISTA DE TOPO- 28 DIAS



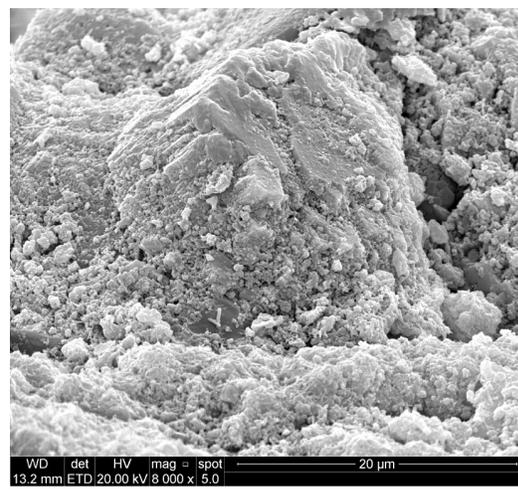
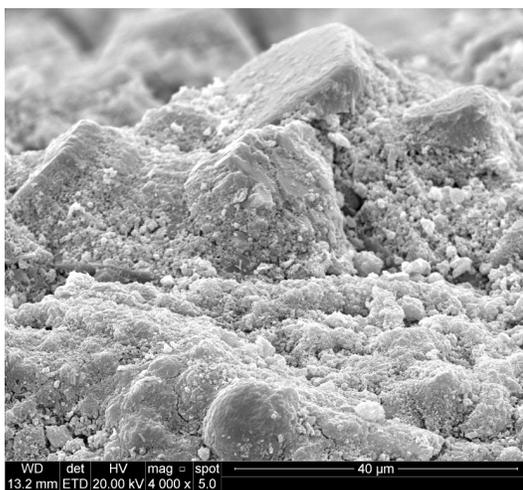
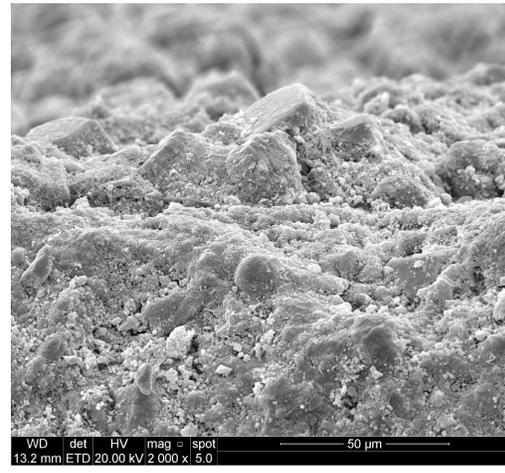
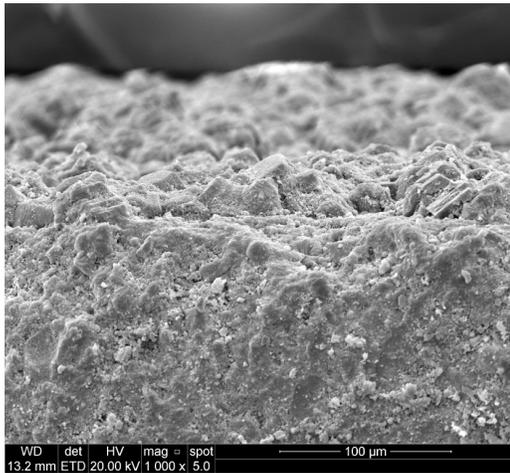
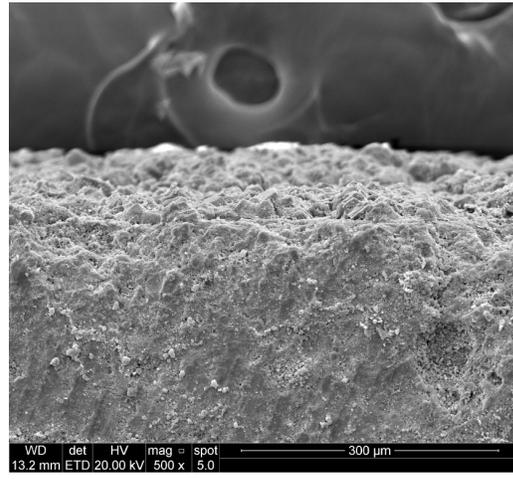
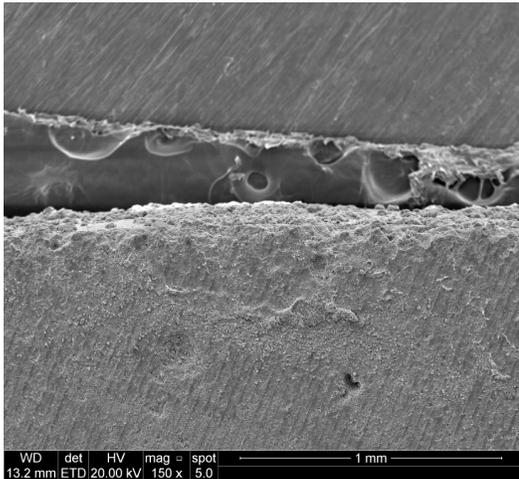
## VISTA TRANSVERSAL- 28 DIAS



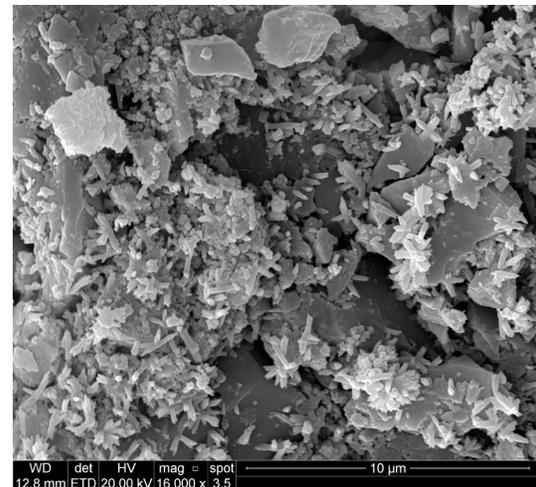
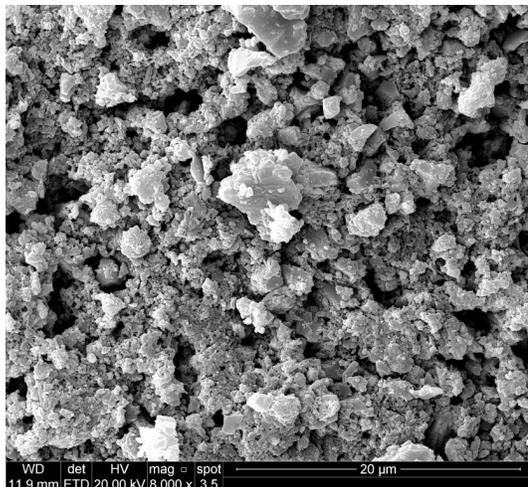
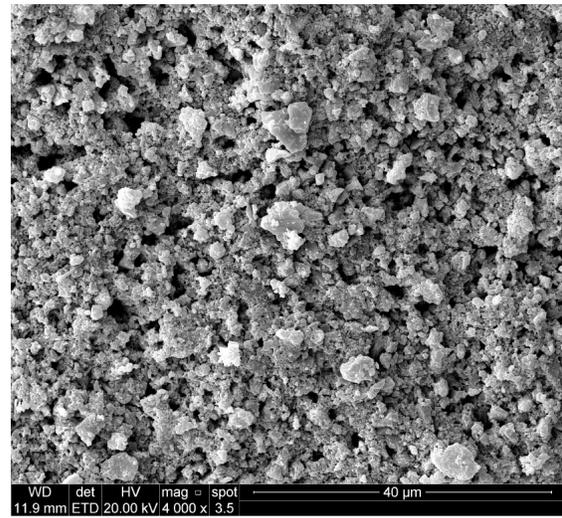
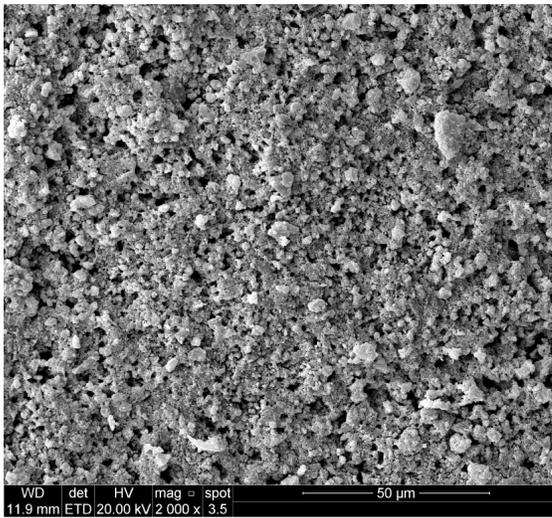
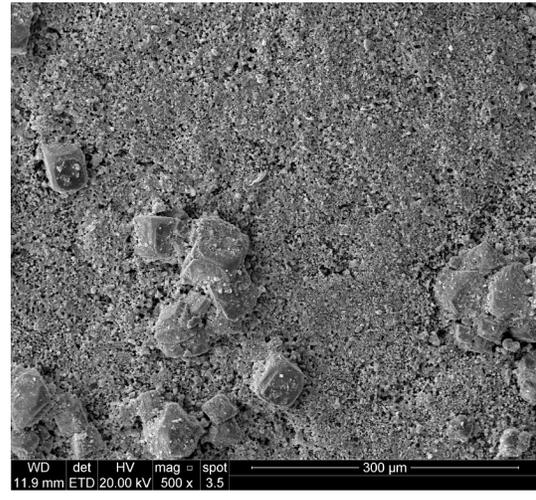
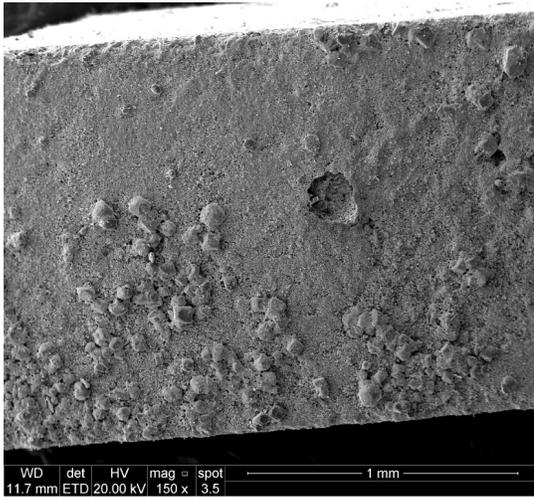
## VISTA DE TOPO- 42 DIAS



## VISTA TRANSVERSAL- 42 DIAS



## VISTA DE TOPO- 86 DIAS



VISTA TRANSVERSAL- 86 DIAS

