# UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

# Centro de Desenvolvimento Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Tese

Concreto com cinza de carvão: Otimização do Traço pelo Delineamento Box-Behnken e Avaliação Eletroquímica frente a Íons Cloreto

**DANIELE FERREIRA LOPES** 

# **DANIELE FERREIRA LOPES**

Concreto com cinza de carvão: Otimização do Traço pelo Delineamento Box-Behnken e Avaliação Eletroquímica frente a Íons Cloreto

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Materiais nanoestruturados).

Orientador: Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Sabrina Neves da Silva

### Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas Catalogação da Publicação

# L864c Lopes, Daniele Ferreira

Concreto com cinza de carvão [recurso eletrônico] : otimização do traço pelo delineamento Box-Behnken e avaliação eletrquímica frente a íons cloreto / Daniele Ferreira Lopes ; César Antonio Oropesa Avellaneda, orientador ; Sabrina Neves da Silva, coorientadora. — Pelotas, 2025.

110 f.: il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Concreto. 2. Cinza volante. 3. Corrosão. 4. Espectroscopia. 5. Sustentabilidade. I. Avellaneda, César Antonio Oropesa, orient. II. Silva, Sabrina Neves da, coorient. III. Título.

Elaborada por Maria Inez Fgueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

# Concreto com cinza de carvão: Otimização do Traço pelo Delineamento Box-Behnken e Avaliação Eletroquímica frente a Íons Cloreto

Tese aprovada, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 12/09/2025

Banca examinadora:

Prof. Dr. César Oropesa Avellaneda (Orientador)

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sabrina Neves da Silva (Coorientadora)

Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Paulo Fernando Marques Duarte Filho

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rubens Camaratta

Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Javier Antonio Gómez Romero (Suplente)

Doutor em Física pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Dedico este trabalho aos meus pais que são os amores da minha vida. ♥

# **AGRADECIMENTO**

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, fundamental para a execução deste trabalho. Expresso também minha gratidão à UFPEL pela oportunidade de realizar o doutorado e pelo suporte institucional ao longo destes quatro anos.

#### **RESUMO**

LOPES, Daniele Ferreira. Concreto com cinza de carvão: Otimização do Traço pelo Delineamento Box-Behnken e Avaliação Eletroquímica frente a Íons Cloreto. Orientador: César Oropesa Avellaneda. Coorientadora: Sabrina Neves da Silva. 2025. 110f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

A demanda por cimento Portland na construção civil impõe sérios impactos ambientais, impulsionando a busca por alternativas sustentáveis. Neste contexto, esta pesquisa avaliou a viabilidade da incorporação de cinza volante (CV) proveniente da queima de carvão mineral de Usinas Termelétricas da região da Campanha (RS) como material cimentício suplementar. O objetivo principal foi otimizar o traço de concreto com CV por meio do delineamento Box-Behnken, buscando maximizar o desempenho mecânico e eletroquímico frente à ação de íons cloreto. Inicialmente, duas amostras de CV foram caracterizadas quanto à composição físico-química, grau de amorficidade e potencial pozolânico, sendo a CV-I, com maior área específica e amorfismo, selecionada para os ensaios posteriores. Em seguida, moldaram-se corpos de prova com diferentes teores de substituição (5%, 10% e 15%) e submetidos a ensaios de compressão. O método Box-Behnken identificou a combinação ótima entre teor de CV, fator água/cimento e tempo de cura. O traço otimizado foi definido como: 9,52% de substituição por CV-I, relação água/cimento de 0,53 e 38 dias de cura, resultando no melhor desempenho mecânico e ajuste do modelo (R2 = 0,925). Por fim, o traço ótimo foi submetido a ensaios de corrosão acelerada em íons cloreto. Os resultados indicaram baixos valores de icorr, alta resistência à transferência de carga, barreiras difusivas e microestrutura mais densa, reduzindo a permeabilidade do concreto. Assim, comprovou-se a viabilidade técnica e ambiental do uso da CV-I, especialmente com abordagem de otimização estatística, melhorando a durabilidade e sustentabilidade do concreto frente à ação de íons cloreto.

**Palavras-chave:** Concreto. Cinza volante. Corrosão. Espectroscopia. Íons cloreto. Sustentabilidade.

#### Abstract

LOPES, Daniele Ferreira. Coal Ash Concrete: Mix Design Optimization Using Box–Behnken Design and Electrochemical Evaluation against Chloride Ions. Advisor: César Oropesa Avellaneda. Coadvisor: Sabrina Neves da Silva. 2025. 110 f. Thesis project (Doctoral Degree in Science and Material Engineering) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

The growing demand for Portland cement in the construction industry imposes significant environmental impacts, driving the search for sustainable alternatives. This study evaluated the feasibility of incorporating fly ash (FA) from coal combustion in thermoelectric plants in the Campanha region (RS, Brazil) as a supplementary cementitious material. The main objective was to optimize the concrete mix with FA using the Box-Behnken design, aiming to maximize mechanical and electrochemical performance against chloride ion ingress. Two FA samples were initially characterized in terms of physicochemical composition, amorphous content, and pozzolanic potential. The sample with higher specific surface area and amorphism (FA-I) was selected for subsequent testing. Concrete specimens with different replacement levels (5%, 10%, and 15%) were produced and tested for compressive strength. Statistical modeling identified the optimal combination of replacement level, water-to-cement ratio, and curing time. The optimized mix was defined as 9.52% replacement with FA-I, water-to-cement ratio of 0.53, and 38 days of curing, yielding the best mechanical performance and model fit (R<sup>2</sup> = 0.925). The optimized mix was further subjected to accelerated corrosion tests under chloride exposure. Results revealed low corrosion current density (icorr), high charge transfer resistance, the formation of diffusive barriers, and a denser microstructure with reduced permeability. These findings demonstrate the technical and environmental feasibility of using FA-I as a mineral addition, highlighting the benefits of statistical optimization in improving concrete durability and sustainability under chloride attack.

Keywords: Concrete. Fly ash. Corrosion. Epectroscopy. Chloride ions. Sustainability.

# **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Representação esquemática da microestrutura do concreto	21
Figura 2 – Diagrama simplicado de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O	27
Figura 3 – Esquema da corrosão por pites com atuação dos íons cloreto	28
Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapol	ação
das retas de Tafel para determinação do valor do $E_{\it corr}$ e da $i_{\it corr.}$	29
Figura 5 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de t	fase)
de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular	31
Figura 6 – Diagrama de Nyquist a) Teórico e b) Medido por EIE	35
Figura 7 – Cubo experimental, Box-Benhken	37
Figura 8 – Fluxograma da pesquisa	39
Figura 9 – Aspecto das cinzas volantes	41
Figura 10 - Representação da sepraração simples de áreas	43
Figura 11 – Componentes do traço.	45
Figura 12 – a) Aferição do Slump test; b e c) corpos moldados; d) corpos de p	orova
cobertos com lona por 24 horas	45
Figura 13 - a) corpos de prova desmoldados; b) desenho esquemático	46
Figura 14 – Arranjo do desenho experimental	47
Figura 15 – a) Molde plástico espaçador para os eletrodos de aço e grafite e b) m	ıolde
e corpo de prova para ensaio eletroquímico, c) corpos de prova desmoldado	s, d)
eletrodo de grafite protegido pro mangueira corrugada de PVC	48
Figura 16 - Amostra para a análise eletroquímica nos corpos de prova de con-	creto
armado	49
Figura 17 – Corpos de prova com solução a meia altura	50
Figura 18 – Análise Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com os adaptac	lores
nos eletrodos	51
Figura 19 – Difratogramas a) CV-I e b) CV-II.	54
Figura 20 – Curva granulométrica da CV – I.	56
Figura 21 – Curva granulométrica da CV – II.	57
Figura 22 – Curva granulométrica CP II F-40.	57
Figura 23 – Micrografias da CV-I por MEV: a) 200x, partículas esférica	as e
homogêneas; b) 1000x, superfície lisa e baixa porosidade	59
Figura 24 – Micrografias da CV-II por MEV: a) 200x, partículas irregulares e porc	osas;
b) 1000x, aglomerados heterogêneos e trincas na matriz	60

Figura 25 – Processo de dosagem e moldagem do concreto63
Figura 26 – Gráficos de superfície de resposta (esquerda) e de contorno (direita) para
a resistência à compressão65
Figura 27 – Curva de polarização demonstrativa para determinação do $E_{\it corr.}$ e $i_{\it corr.}$ .67
Figura 28 – Curvas de polarização, para análises comparativa do $E_{\it corr}$ e $i_{\it corr}$ , analisado
na 1ª e 30ª semana68
Figura 29 – Esquema das camadas de acordo com o circuito equivalente proposto. As
camadas representadas são I (Aço), II (concreto) e III (solução porosa)73
Figura 30 – Curvas de Nyquist para 1ª semana a 30ª semana74
Figura 31 – Modelo de Circuito Equivalente Proposto para a primeira semana
[R(RQ)(RQ)]
Figura 32 – Modelo de Circuito Equivalente Proposto para a última semana
[R(RQ)(R[QW])]76
Figura 33 – Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIE do concreto CV para a
1ª, 10ª, 19ª e 30ª semanas e respectivo fitting77
Figura 34 – Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIE do concreto REF a 1ª
10 <sup>a</sup> , 19 <sup>a</sup> e 30 <sup>a</sup> semanas e respectivo fitting77
Figura 35 – Gráfico de Bode para a 1ª , 10ª, 19ª e 30ª semanas80
Figura 36 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 1ª semana de
ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f). (a) Fator de dissipação
(tan $\delta$ ); (b) Permissividade relativa ( $\epsilon$ '); (c) Permissividade dielétrica imaginária ( $\epsilon$ "); (d
Módulo dielétrico real (M'); (e) Módulo dielétrico imaginário (M")82
Figura 37 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 10ª semana de
ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f)84
Figura 38 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 19ª semana de
ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f)86
Figura 39 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 30ª semana de
ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f)88
Figura 40 – Análise comparativa entre as barras dos concretos: (1) REF e (2) CV90

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaios Mecânicos	40
Tabela 2 – Ensaios Físicos	40
Tabela 3 – Análise Química	40
Tabela 4 – Processo de queima do carvão mineral	41
Tabela 5 – Propriedades do Aditivo	42
Tabela 6 – Consumo de materiais para traços de concreto (Kg/m³)	44
Tabela 7 – Fatores e níveis do delineamento Box-Behnken	47
Tabela 8 – Características gerais das estruturas das fases presentes nas cinzas .	54
Tabela 9 - FRX dos materiais	55
Tabela 10 – Distribuição granulométrica da CV - I	56
Tabela 11 – Distribuição granulométrica da CV – II	56
Tabela 12 – Distribuição granulométrica do CP II F-40	57
Tabela 13 - Atividade pozolânica chapelle para a CV - I e CV - II (mgCa(OH)2/g)	61
Tabela 14 – Valores observados do ensaio mecânico	63
Tabela 15 – Valores observados do ensaio mecânico (REF)	64
Tabela 16 – Valores de $E_{corr}$ , $i_{corr}$ e Taxa de corrosão 1ª semana	68
Tabela 17 – Valores de $E_{corr}$ e $i_{corr}$ e Taxa de corrosão $30^a$ semana	69
Tabela 18 – Síntese dos resultados obtidos a partir das curvas de polarização ao lo	ngo
de 30 semanas	70

# LISTA DE QUADROS

Quadro	1 –	Apresentação	das	celas	unitárias	das	principais	fases	presentes	nas
cinzas										55

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Justificativa	16
1.2 Objetivo geral	16
1.3 Objetivos específicos	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Resíduos sólidos da queima do carvão mineral	17
2.1.1 Cinzas de carvão mineral	18
2.1.2 O emprego de cinzas de carvão no concreto	19
2.2 Pozolanas	19
2.3 Concreto de cimento Portland e sua estrutura porosa	20
2.4 Processo de hidratação do cimento Portland	22
2.5 Durabilidade do concreto	23
2.6 Mecanismos de transporte no concreto	25
2.7 Corrosão no concreto armado	25
2.8 Avaliação e monitoramento da corrosão por técnicas eletroquímicas	28
2.8.1 Curvas de Polarização	28
2.8.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	30
2.9 Comportamento Dielétrico do concreto	32
2.9.1 Influência da corrosão no comportamento Dielétrico do concreto	32
2.10 Utilização da EIE para avaliação da corrosão em concretos armados	34
2.11 Processo acelerado	35
2.12 Metodologia de superfície de resposta	36
2.12.1 Delineamento Box-Behnken	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Programa experimental	38
3.2 Materiais	40
3.2.1 Cimento Portland	40
3.2.2 Cinzas volantes	40
3.2.3 Agregados	41
3.2.4 Água	41
3.2.5 Aditivo	41
3.3 Método	42
3.3.1 Difração de raios X	42

3.3.2 Análise granulométrica	43
3.3.3 Fluorescência de raios X	43
3.3.4 Área específica	43
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.3.6 Ensaio de chapelle modificado	44
3.4 Dosagem do concreto	44
Tabela 6 – Consumo de materiais para traços de concreto (Kg/m³)	44
3.5 Preparação dos corpos de prova para ensaios de compressão	44
3.6 Planejamento Box-Behnken	46
3.6.1 Otimização e modelagem por meio da MSR	46
3.7 Preparação dos corpos de prova para ensaios de eletroquímicos	47
3.7.1 Ciclos de Secagem e Molhagem	49
3.7.2 Ensaios Eletroquímicos	50
3.7.3 Resistividade Elétrica	51
3.8 Análise visual de corrosão nas barras de aço	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 Caracterização das cinzas	53
4.2 Ensaios mecânicos	63
4.3 Ensaios Eletroquímicos	66
4.3.1 Curvas de Polarização	66
4.3.2 Impedância Eletroquímica	71
4.3.2.1 Diagramas de Nyquist	71
4.3.2.2 Diagramas de Bode	78
4.4 Comportamento Dielétrico	81
4.5 Análise visual da corroção nas barras	90
5 CONCLUSÃO	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

# 1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico está ligado ao desenvolvimento de setores como a construção civil, que consome energia e recursos naturais. Seu principal insumo, o cimento Portland, é o segundo material mais utilizado no mundo, devido à sua versatilidade, resistência e facilidade de uso (Watari *et al.*, 2023).

Porém, problemas relacionados à resistência e durabilidade em concretos de cimento Portland não são raros. Uma vez que estes materiais, podem estar sujeitos a agentes agressivos que comprometem sua durabilidade, impondo elevados custos em manutenção e reparação (Sasanipour *et al.*, 2020).

Outro problema é a corrosão das armaduras, principal fator que causa redução da capacidade de carga (Wang et al., 2024). Esse fenômeno inclui a perda de material na superfície do aço, resultando em diminuição da área resistente da barra e da aderência entre concreto e aço, o que afeta a capacidade estrutural (Lin et al., 2019).

A carbonatação e a presença de íons de cloreto são os principais iniciadores da corrosão das armaduras. A ação desses agentes provoca a despassivação do aço, promovendo elevadas taxas de corrosão e levando ao surgimento de trincas e desplacamento do concreto (Wainwright *et al.*, 2020).

No entanto, existe nas indústrias uma busca contínua por novas tecnologias focadas não apenas em minimizar os impactos ambientais na produção do cimento, mas também em melhorar o desempenho de materiais cimentícios do ponto de vista da durabilidade, como os concretos alternativos produzidos com materiais de descarte (Li *et al.*, 2025).

A geração de resíduos provenientes da combustão do carvão mineral em Usinas Termelétricas, como as cinzas de fundo, pode causar danos ambientais se descartadas de forma inadequada. Esses materiais possuem características pozolânicas e reagem com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do cimento, em temperatura ambiente e na presença de água, formando compostos com propriedades hidráulicas (Chuang *et al.*, 2023).

Dentro deste contexto, surge a possibilidade de utilizar CV proveniente da combustão de carvão mineral de Usinas Termelétricas localizadas na região da Campanha do Rio Grande do Sul, como substituta parcial ao cimento, a fim de verificar seu potencial pozolânico e incorporá-la ao concreto como uma possível alternativa para se produzir um material mais resistente frente à ação de íons cloreto.

#### 1.1 Justificativa

Esta tese justifica-se pela proposta de desenvolver um material de construção sustentável, utilizando cinza de carvão mineral gerada em termelétricas. A substituição do cimento por cinza no concreto contribui para a redução do consumo de recursos naturais, preservando os minerais utilizados na produção do cimento e diminuindo os impactos ambientais associados à sua fabricação. Além disso, esse processo oferece uma destinação para um resíduo de difícil descarte.

A metodologia adotada para esta pesquisa visa evitar o desperdício de materiais uma vez que inicialmente, realizou a caracterização físico-química de duas amostras de cinza de carvão mineral para avaliar sua pozolanicidade e o grau de amorfismo. Após a seleção da cinza mais apropriada, foram conduzidos ensaios mecânicos e, por fim, desenvolvido um planejamento experimental do tipo Box-Behnken para otimizar o traço. Essa abordagem permitiu determinar as proporções ótimas dos materiais constituintes do concreto, sendo posteriormente avaliada a resistência frente à ação de íons cloreto.

# 1.2 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a viabilidade da utilização de cinza de carvão mineral como material cimentício suplementar na produção de concretos, empregando o delineamento Box-Behnken para otimização do traço e avaliar as propriedades mecânicas e eletroquímicas frente a ação íons cloretos.

# 1.3 Objetivos específicos

- a) Caracterizar duas CV's por técnicas físico-químicas, como: difração de raios X; análise granulométrica; fluorescência de raios X; área específica; microscopia eletrônica de varredura e chapelle modificado.
- b) Preparar os corpos de prova utilizando a CV com melhor desempenho pozolânico e maior grau de amorfismo, bem como, corpos de prova sem cinza (REF), substituindo (5, 10 e 15% de CV e REF).
- c) Analisar estatisticamente os resultados do ensaio mecânico aplicando o delineamento Box-Behnken, com implementação em ambiente R para obtenção do traço ótimo.
  - d) Realizar os ensaios eletroquímicos.

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos que sustentam esta pesquisa, com ênfase nos resíduos sólidos da queima do carvão mineral em Usinas Termelétricas (2.1), especialmente as cinzas de carvão (2.1.1) e seu uso potencial como material suplementar em concretos (2.1.2). São discutidos também os conceitos de pozolanas (2.2) e de concreto de cimento Portland, incluindo sua estrutura porosa (2.3), o processo de hidratação (2.4) e aspectos de durabilidade (2.5). Na sequência, abordam-se os mecanismos de transporte de agentes agressivos (2.6), a corrosão em estruturas de concreto armado (2.7) e as técnicas eletroquímicas de avaliação e monitoramento (2.8). O capítulo também trata do comportamento dielétrico do concreto (2.9) e da aplicação da EIE (2.10), como ferramenta para analisar o desempenho eletroquímico dos materiais estudados. Por fim, são apresentados os conceitos de corrosão acelerada (2.11), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) (2.12) e o planejamento experimental Box–Behnken (2.12.1), utilizados na otimização do traço do concreto.

# 2.1 Resíduos sólidos da queima do carvão mineral

Apesar do avanço das fontes renováveis, como solar, eólica e hidrelétrica, os combustíveis fósseis ainda são essenciais no suprimento energético. O carvão mineral, em especial, segue bastante utilizado, sobretudo em países que dependem de termelétricas para estabilidade elétrica (Beddu *et al.*, 2024).

A maior parte dos resíduos sólidos gerados pela queima do carvão é descartada em aterros, prática que está relacionada a vários problemas ambientais, como a drenagem ácida de mina, resultante da oxidação da pirita. Esse processo acidifica as águas superficiais e subterrâneas, podendo perdurar por anos após a deposição dos rejeitos, gerando grandes custos para as mineradoras no tratamento da água (Yukutake *et al.*, 2023),

A queima do carvão mineral gera energia e resíduos, que são classificados como escórias, cinzas de fundo (bottom ash) e cinzas leves (fly ash). O aumento no uso dessa matéria-prima energética tende a intensificar os problemas de gestão desses resíduos em diversas partes do mundo. A maneira como são acumulados é, frequentemente, uma decisão de caráter econômico, sem considerar os impactos ambientais, o que resulta, muitas vezes, no descarte inadequado tanto em áreas urbanas quanto rurais (Gunasekara *et al.*, 2024).

A queima do carvão mineral gera resíduos cujos impactos têm sido profundamente estudados. A caracterização desses materiais visa sua reutilização na construção civil, tornando os produtos mais eficientes e acessíveis, além de reduzir a demanda por aterros e a extração de matérias-primas em pedreiras, contribuindo para a preservação ambiental (Haddadian *et al.*, 2022).

A geração termelétrica a carvão inclui tecnologias como a combustão pulverizada (PCC), em que o carvão finamente moído é queimado em suspensão a altas temperaturas (≈ 1300-1700 °C), o que favorece alta eficiência, porém gera maiores emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> (Ohenoja *et al.*, 2020).

Já a tecnologia de leito fluidizado opera a temperaturas moderadas (≈ 800-900 °C), permitindo suspensão das partículas de combustível, uso de calcário como agente redutor de SO<sub>x</sub>, e flexibilidade para combustíveis de menor qualidade ou misturas com biomassa. Apesar de custos de implantação mais elevados, destaca-se por sua eficiência ambiental e versatilidade operacional (Kwong, 2021).

Uma das principais dificuldades para valorizar esses resíduos é que, embora exista viabilidade técnica em aplicações específicas, os impactos ambientais e os custos logísticos, especialmente relacionados ao transporte de materiais originados em locais remotos, ainda são elevados. Sem uma avaliação econômica cuidadosa considerando a distância entre a fonte de resíduos e o ponto de uso, soluções tecnicamente válidas podem não ser efetivamente viáveis (Rodriguez *et al.*, 2017).

#### 2.1.1 Cinzas de carvão mineral

Os principais componentes das cinzas incluem SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SO<sub>3</sub> em quantidades menores, com ferro proveniente principalmente de sulfetos como a pirita. Em estudo brasileiro sobre cinzas de usinas do Pecém-CE, confirmaram-se proporções semelhantes na composição química (Cirino *et al.*, 2021).

Os resíduos da queima do carvão em termelétricas representam um desafio ambiental, devido ao risco de contaminação do solo e da água. Sua reutilização no concreto, como substituto parcial do cimento, reduz impactos ambientais e a extração de matérias-primas, ajudando a preservar os recursos naturais (Poudel *et al.*, 2024).

A substituição do cimento por adições pozolânicas reduz custos, proporciona um produto mais homogêneo e diminui o calor de hidratação. Isso é especialmente importante em grandes elementos estruturais, onde o alto consumo de cimento pode

causar fissuras térmicas. Nesse caso, a redução dessas fissuras justifica a substituição parcial do cimento por uma pozolana (Lee *et al.*, 2020).

# 2.1.2 O emprego de cinzas de carvão no concreto

Nas matrizes cimentícias, a incorporação de CV pode influenciar de forma significativa a trabalhabilidade, propriedades mecânicas, durabilidade e porosidade do concreto, além de contribuir para redução de custos e estabilidade do sistema (Kang et al., 2024).

Estes materiais aumentam a fluidez do concreto devido ao formato esférico de suas partículas. Além disso, sua maior densidade em relação ao cimento ajuda a preencher vazios na mistura, e a hidratação mais lenta contribui para esse efeito nas idades iniciais do concreto, bem como, a redução da demanda por cimento na mistura e a eliminação da necessidade de aditivos químicos, que geralmente são empregados para melhorar a plasticidade (Ma *et al.*, 2021).

#### 2.2 Pozolanas

Pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos finamente pulverizados que, quando incorporados ao cimento, reagem quimicamente e interagem fisicamente com os produtos da hidratação do clínquer. Essas interações promovem alterações na microestrutura do material, resultando em uma matriz cimentícia mais densa e resistente (Antonovič *et al.*, 2024).

As pozolanas naturais, quando finamente moídas e em contato com umidade, reagem com o hidróxido de cálcio, formando compostos com propriedades cimentantes. Subprodutos e resíduos industriais ricos em sílica também têm sido estudados como aditivos para o cimento Portland (Felix et al., 2025).

Tais pozolanas promovem o aumento da resistência mecânica do material, sendo comum avaliar sua eficácia por meio da evolução da resistência ao longo do tempo. A durabilidade e a capacidade cimentante desses materiais são evidenciadas pelas construções romanas, cuja conservação está relacionada ao uso de técnicas como a mistura a quente com pozolanas, que favorece a autorregeneração do concreto (Seymour *et al.*, 2023).

A NBR 12653 (ABNT, 2015) classifica as pozolanas quanto a sua origem, dividindo-as em três classes, descritas a seguir:

- a) Classe N: Pozolanas de origem natural ou artificial, materiais vulcânicos, argilas calcinadas e terras diatomáceas.
- b) Classe C: Pozolana gerada através da combustão de carvão mineral oriundo de usinas termoelétricas.
- c) Classe E: Pozolanas não enquadradas nas classes anteriores.

Durante a hidratação do cimento Portland, forma-se Ca(OH)<sub>2</sub>, que pode contribuir para a deterioração do concreto. A adição de pozolanas com sílica amorfa promove reações com essa cal, gerando mais C-S-H, composto essencial para a resistência do concreto. Esse processo reduz o teor de Ca(OH)<sub>2</sub> e melhora a cimentação, resultando em um concreto mais durável e com melhor desempenho (Hong *et al.*, 2023).

# 2.3 Concreto de cimento Portland e sua estrutura porosa

Joseph Aspdin patenteou o cimento Portland em 1824. O construtor inglês queimou pedras calcárias e argila, transformando-as em um pó fino. Ele observou que, após secar, a mistura se tornava tão dura quanto as pedras utilizadas nas construções. Além disso, a mistura não se dissolvia em água, o que levou Aspdin a patentear o produto no mesmo ano, nomeando-o como cimento Portland. O nome "Portland" foi inspirado pelas rochas calcárias de Portland, localizadas no sul da Inglaterra (Piancastelli *et al.*, 2025).

Este material é um pó fino com propriedades aglomerantes que endurece ao entrar em contato com a água, sendo um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer. O clínquer é produzido a partir de calcário e argila, finamente moídos em proporções específicas até atingir uma consistência de pó muito fino, com partículas geralmente menores que 75 µm de diâmetro. Esse pó é então calcinado a cerca de 1400°C, resultando na formação do clínquer (Ju *et al.*, 2024).

As características das principais fases mineralógicas presentes no cimento Portland são bem descritas em revisões científicas recentes. O silicato tricálcico ( $C_3S$ ) é responsável pela resistência inicial e libera calor durante a hidratação. O silicato dicálcico ( $C_2S$ ) promove ganho de resistência em idades avançadas, com liberação de calor mais lenta. O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) libera calor intenso nas primeiras horas e reage formando etringita, enquanto o ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) tem influência limitada na resistência final do concreto (Lavagna, 2022).

A Figura 1 representa esquematicamente a microestrutura do concreto, destacando os possíveis caminhos internos formados durante o processo de hidratação da pasta de cimento. Esses caminhos determinam a conectividade entre os poros e influenciam diretamente o transporte de fluidos e íons no interior do material. Eles podem ser classificados em três categorias principais:

- Caminho Condutivo Contínuo (CCC): formado por microporos interligados de forma contínua, resultando em uma rede conectada de poros e cavidades capilares que facilita o fluxo de substâncias através do concreto.
- Caminho Condutivo Descontínuo (CCD): caracterizado por microporos parcialmente conectados, cuja continuidade é interrompida por regiões compactas da pasta de cimento, limitando o transporte entre os poros.
- Caminho Isolante de Condutividade (CIC): ocorre quando a pasta de cimento atua como uma barreira isolante, impedindo totalmente a comunicação entre os poros e, consequentemente, o fluxo de qualquer substância.

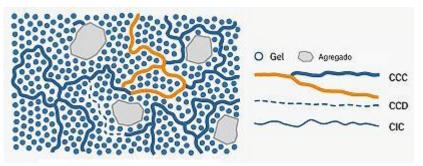


Figura 1 – Representação esquemática da microestrutura do concreto. Fonte: Adaptado de Kong *et al.*, 2016.

O excesso de água na mistura do concreto gera vazios e caminhos capilares na estrutura, pois a água não utilizada na hidratação evapora durante a cura. Isso reduz o volume da massa, aumenta a porosidade e facilita a entrada de agentes agressivos, comprometendo a durabilidade. Controlar a relação água/cimento é essencial para obter um concreto mais denso e resistente (Zhuang *et al.*, 2022).

A entrada de agentes agressivos no concreto está vinculada à porosidade da pasta de cimento, especialmente a distribuição, ao tamanho e a conectividade dos poros. Por se tratar de um material com porosidade aberta, o concreto permite o transporte de substâncias nocivas por meio de seus poros capilares. A quantidade desses poros e o grau de interligação entre eles são determinantes para a velocidade e a extensão da penetração desses agentes (Vigor *et al.*, 2024).

Em materiais como o concreto, cuja estrutura porosa é complexa, a análise do processo de transporte torna-se desafiadora, devido as condições de conectividade e tortuosidade dos poros. Além disso, o processo de transporte de íons é influenciado por interações químicas, como a ligação de cloretos aos produtos de hidratação do cimento. Esse fator desempenha um papel importante na avaliação da vida útil das estruturas de concreto armado (Wang *et al.*, 2020).

# 2.4 Processo de hidratação do cimento Portland

A estrutura interna de materiais à base de cimento resulta da reação de hidratação, em que o cimento reage com a água formando produtos como o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsáveis pela pega e endurecimento. Esse processo ocorre de forma progressiva, sendo o C-S-H fundamental para o ganho inicial de rigidez (Xu et al., 2024).

Nos diversos tipos de concreto, a pasta de cimento hidratada, principal elemento de ligação, sofre alterações estruturais ao longo dos estágios de cura. Esse processo é dinâmico e complexo, envolvendo várias fases e reações químicas ativas, como demonstrado por Xie, Cheng e Wan (2019), que identificaram mudanças significativas na microestrutura ao longo da hidratação do cimento.

A pasta de cimento hidratada consiste em uma estrutura heterogênea formada por partículas, filmes, microcristais e elementos sólidos, conectados por uma matriz porosa que, em seu estado original, apresenta espaços preenchidos por soluções e poros (Zhou *et al.*, 2019).

O desempenho e as propriedades dos compósitos cimentícios dependem diretamente de sua composição e do processo de fabricação. A pasta de cimento endurecida possui uma estrutura heterogênea, com diferentes fases sólidas, poros e fissuras distribuídos de maneira irregular. Assim que o cimento entra em contato com a água, ocorre uma troca de espécies iônicas entre os sólidos e a fase líquida (Beaudoin, 2019).

Nas primeiras 24 horas, a hidratação da pasta de cimento pode ser dividida em quatro estágios principais, conforme descrito por (Tu *et al.* 2021):

 Dissolução inicial: ocorre a rápida liberação de íons Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup> com a dissolução de compostos como C<sub>3</sub>S e C<sub>3</sub>A.

- Indução (ou dormência): uma fina camada de gel ao redor dos grãos reduz temporariamente a reatividade.
- Aceleração: a hidratação se intensifica, formando C–S–H e Ca(OH)<sub>2</sub>, com aumento de temperatura e resistência.
- Desaceleração (início do endurecimento): os produtos formados dificultam a difusão, reduzindo a taxa de reação.

A hidratação do concreto é influenciada por diversos fatores, incluindo o tipo e a finura do cimento, a relação água/cimento, a temperatura, o processo de cura e a presença de aditivos químicos e minerais. Uma hidratação mais intensa nas idades iniciais contribui para uma microestrutura mais homogênea, e a finura granulométrica dos compostos favorece a evolução da resistência nas primeiras idades (Scrivener *et al.*, 2019).

A inclusão de aditivos minerais, sejam inertes ou reativos, modifica a cinética de hidratação do cimento por efeitos de preenchimento. A substituição parcial do cimento por esses aditivos provoca um efeito de diluição, reduzindo a formação de produtos de hidratação para uma mesma razão água/cimento. Em contrapartida, a nucleação heterogênea pode acelerar a hidratação, favorecendo o desenvolvimento da microestrutura cimentícia (Sowoidnich *et al.*, 2023).

## 2.5 Durabilidade do concreto

O termo "durabilidade do concreto" é bastante utilizado para descrever sua resistência a agentes agressivos físicos e químicos. No entanto, a variação na natureza, intensidade e mecanismos desses ataques torna essa definição bastante ampla e de compreensão subjetiva (Liu, 2022).

Em materiais cimentícios que exigem características específicas, é comum o uso de adições que anteriormente não eram empregadas. Dependendo do tipo de material e da proporção utilizada, essas adições podem modificar suas propriedades macroscópicas e microestruturais, aumentando a durabilidade dos elementos e estruturas de concreto (Li *et al.*, 2023).

A ABNT NBR 6118 (2014), define que a vida útil mínima de projeto para estruturas usuais é de 50 anos, desde que haja uso, manutenção e exposição adequados. Durante esse período, a estrutura deve manter segurança e funcionalidade. Sinais de deterioração, como corrosão e fissuras, podem surgir,

especialmente em ambientes agressivos ou sem manutenção. Ensaios tecnológicos são essenciais para avaliar a estrutura e orientar intervenções.

É importante destacar que a utilização de concreto "durável" não garante, por si só, a durabilidade da estrutura. Além de fatores como intemperismo, ataque químico e abrasão, o tempo é uma variável crucial, pois o concreto deve manter um desempenho mínimo ao longo de toda a vida útil da estrutura. O desempenho de um material refere-se ao seu comportamento em relação ao uso, abrangendo aspectos mecânicos, acústicos, estéticos e químicos (Li *et al.*, 2023).

A norma de desempenho ABNT NBR 15575 (ABNT, 2013), que trata de edificações habitacionais, estabelece parâmetros objetivos e quantitativos passíveis de medição, com foco não apenas nos materiais, mas também na capacidade de uso e operação. Dessa forma, busca-se disciplinar as relações entre os diferentes agentes da cadeia econômica e reduzir as incertezas associadas a critérios subjetivos.

A degradação do concreto depende de fatores como materiais, traço, fundição, cura, cargas, projeto, exposição e manutenção. Ao contrário da pedra, o concreto é monolítico e impõe desafios específicos à conservação, um campo ainda emergente, com pouca experiência prática e sem regras fixas aplicáveis (Macdonald, 2019).

Um dos principais testes de durabilidade do concreto é o de permeabilidade ao cloreto, já que a entrada desses íons reduz a alcalinidade dos poros, despassiva a armadura e acelera a corrosão. Essa deterioração compromete a integridade estrutural, especialmente em ambientes com água do mar ou sais de degelo (Awoyera et al., 2024).

A combinação de condições severas, a resistência à penetração de fluidos no concreto e os limites estabelecidos para as taxas máximas de penetração são fatores essenciais para a avaliação do desempenho e da durabilidade do material (Hooton, 2019).

Geralmente, são analisados os efeitos combinados dos processos que podem levar à degradação do material, como corrosão, ciclos de secagem e molhagem, e tensões de operação na estrutura. Esses fatores são estudados com base em índices de durabilidade, como a profundidade de carbonatação e a corrosão do reforço, por meio da aplicação de modelos teóricos (Gopal, 2020).

# 2.6 Mecanismos de transporte no concreto

A deterioração do concreto armado é causada principalmente pela ação de agentes agressivos que penetram nos poros do material. O transporte desses agentes depende da configuração dos poros, microfissuras e da presença de água, influenciando a integridade do concreto ao longo do tempo (Ahmad *et al.*, 2024).

O transporte de fluidos no concreto é um fator essencial para sua durabilidade e está diretamente relacionado à sua permeabilidade, isto é, à facilidade com que líquidos e gases penetram no material. A difusão ocorre devido a diferenças de concentração e é influenciada pelo movimento capilar nos poros expostos ao ambiente (Dehwah *et al.*, 2024).

Substâncias agressivas que afetam tanto o concreto quanto as armaduras infiltram-se por meio da rede de poros da microestrutura do material. Entre os principais agentes, destacam-se a água, pura ou com íons dissolvidos, especialmente cloretos e sulfatos, além do gás carbônico e do oxigênio (Bajić, 2025).

As mudanças na porosidade, incluindo a estrutura e a conectividade dos poros, podem ter um impacto significativo na permeabilidade do material, influenciando o transporte de fluidos. Essa permeabilidade pode resultar em materiais mais duráveis, pois as características microestruturais influenciam diretamente a eficiência do transporte de fluidos no concreto (Azarsa *et al.*, 2020).

Pesquisas indicam que fluidos podem se mover em uma direção na macroestrutura de materiais porosos, mas não na direção oposta. Esse transporte direcional, influenciado por pressão, tensão superficial ou forças químicas, varia conforme o lado de entrada do líquido, tornando sua observação experimental mais complexa (Zhao, 2017).

#### 2.7 Corrosão no concreto armado

A corrosão das armaduras dentro do concreto ocorre predominantemente por mecanismos eletroquímicos, envolvendo reações químicas que possibilitam a condução de cargas (elétrons) entre diferentes regiões do mesmo metal. Em uma área, denominada região anódica, acontecem reações de perda de elétrons, enquanto em outra, chamada região catódica, ocorrem reações de consumo de elétrons (Wang, et al. 2024).

Na região anódica, ocorre a oxidação do metal, um processo no qual os átomos metálicos se dissolvem ou liberam íons metálicos no eletrólito, gerando um fluxo de

elétrons através do metal (eletrodo) em direção à região catódica. Já na região catódica, ocorrem as reações de redução dos íons presentes no eletrólito, consumindo os elétrons provenientes da região anódica (Wang et al. 2023).

Em outras palavras, os íons de ferro (Fe<sup>2+</sup>), com carga positiva na região anódica, são liberados na solução, enquanto os elétrons livres (e<sup>-</sup>), com carga negativa, fluem através do aço em direção ao cátodo. No cátodo, esses elétrons são absorvidos pelos componentes do eletrólito e se combinam com a água e o oxigênio para formar os íons de hidróxido (OH<sup>-</sup>) (Tian, *et al.*, 2023; Andrade, *et al.*, 2023).

Na região anódica (corroída) a reação que ocorre é a dissolução do ferro (oxidação), descrita na Equação 1:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{1}$$

A reação catódica, expressa pelas equações 2 e 3, dependerá, da disponibilidade de oxigênio e do pH próximo à superfície do metal.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{2}$$

$$H_2O + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$
 (3)

A armadura no concreto é protegida quimicamente pela alta alcalinidade dos poros, que forma uma camada passivadora de óxidos de ferro sobre o aço. Fisicamente, o cobrimento de concreto atua como barreira contra agentes agressivos, como cloretos, CO<sub>2</sub> e oxigênio, que causam a corrosão (Zomorodian, 2023).

A presença de microfissuras facilita a penetração de agentes agressivos nas estruturas, iniciando a corrosão das armaduras ao interagir com água e oxigênio. A resistividade elétrica do concreto e a disponibilidade de oxigênio são os principais fatores que controlam o processo: a resistividade dificulta a mobilidade dos íons, enquanto a falta de oxigênio interrompe as reações catódicas (Chopperla, 2024).

O processo corrosivo das armaduras é influenciado por diversos fatores, como o ambiente de exposição, as condições estruturais, a eficiência do cobrimento, a infiltração de agentes agressivos no concreto e os materiais utilizados na concretagem. Dentre esses agentes, os íons cloreto são os mais prejudiciais, impactando tanto a fase de iniciação quanto a de propagação da corrosão (Liu *et al.* 2024).

O caráter alcalino do concreto é devido à solução presente nos poros, com pH que varia entre 12 e 14. Essa solução, rica em oxigênio, protege o aço contra agentes agressivos. A alcalinidade é causada pela alta concentração de íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>

no fluido dos poros da pasta de cimento, além da formação de hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento (Sumanth *et al.*, 2024).

As armaduras em concreto armado são protegidas pela alcalinidade do meio e pelo cobrimento. No Diagrama de Pourbaix (Figura 2), o Fe, com pH em torno de 12, fica passivado por uma película de  $Fe_3O_4$  ou  $Fe_2O_3$ . No entanto, esse equilíbrio é alterado se o pH do concreto subir (> 13) ou cair (< 8) (Wu let al., 2024).

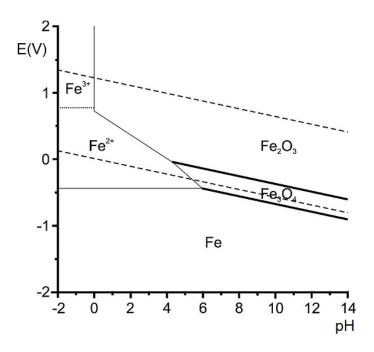


Figura 2 – Diagrama simplicado de Pourbaix para o sistema Fe- $H_2O$ . Fonte: LI *et al.*, 2023.

A ruptura localizada da camada passiva, causada pelos íons cloreto, provoca a dissolução da película protetora e inicia a corrosão da armadura na presença de água e oxigênio. Nessas áreas, formam-se regiões anódicas com pH ácido (~3) onde o metal se dissolve, próximas a zonas catódicas com pH alcalino (~13,5) onde ocorre a redução do oxigênio. Os íons cloreto não são consumidos e permanecem no meio, permitindo a continuidade da corrosão (Lee *et al.*, 2022).

Na Figura 3, é apresentado um esquema da atuação de íons cloreto na corrosão de estruturas armadas de concreto.

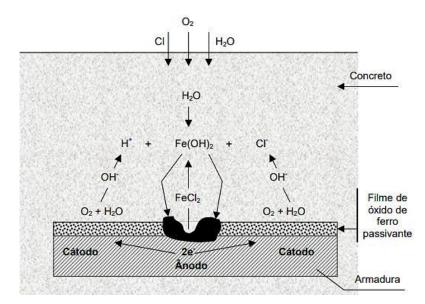


Figura 3 – Esquema da corrosão por pites com atuação dos íons cloreto. Fonte: THOMPSON *et al.*, 1988.

# 2.8 Avaliação e monitoramento da corrosão por técnicas eletroquímicas

Os processos de corrosão são complexos e variados, motivando o desenvolvimento de diversos métodos de ensaio. Para avaliar a corrosão em concreto armado, as técnicas eletroquímicas mais usadas são: as curvas de polarização e a EIE. Além de analisarem a corrosão como fenômeno eletroquímico, essas técnicas são rápidas, não causam danos à estrutura e podem ser aplicadas em campo ou laboratório (Ali *et al.*, 2024).

# 2.8.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização foram uma das primeiras técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo da corrosão em corpos de prova de concreto armado. Elas consistem em varrer o potencial elétrico a partir do potencial de corrosão (ou de um valor catódico inferior), aumentando-o a uma taxa constante, com o objetivo de analisar o comportamento eletroquímico da armadura (Lv *et al.*, 2024).

Pourbaix (1949) foi pioneiro no uso de curvas de polarização em aço imerso em solução saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, estabelecendo fundamentos da estabilidade eletroquímica em meios alcalinos. Depois, Kaesche, Baumel e Engell (1959) ampliaram esses estudos para argamassa sem adições. Desde então, tais curvas têm sido aplicadas ao concreto armado para investigar corrosão galvânica, sob tensão, e os efeitos da carbonatação e dos íons cloreto.

A Figura 4 mostra o gráfico de polarização com as curvas anódica e catódica. A partir da extrapolação das retas de Tafel, pode-se determinar o valor do  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ .

A interpretação das tangentes  $\theta$  e  $\gamma$ , associadas aos coeficientes  $b_a$  e  $b_c$ , ajudam na determinação desses parâmetros eletroquímicos.

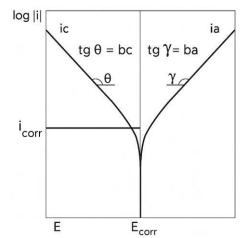


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor do  $E_{corr}$  e da  $i_{corr}$ . Fonte: Adaptado de Ponte (2014).

A Equação de Tafel (4) é uma das relações fundamentais da eletroquímica e descreve como a corrente de corrosão varia com a sobretensão (η), ou seja, o desvio do potencial em relação ao equilíbrio. Ela é utilizada para caracterizar processos corrosivos, como a oxidação de metais em concreto armado.

$$\eta = b_a + b_c \cdot \log(I) \tag{4}$$

Onde:

 $\eta$  = Sobretensão (=E-Ei=0);

ba, bc = Coeficientes (declives) de Tafel anódico e catódico respectivamente;

I = Corrente

A resistência à polarização ( $R_p$ ) é um parâmetro eletroquímico fundamental para avaliar a taxa de corrosão de metais, especialmente em sistemas como o concreto armado. Ela é derivada da curva de polarização, que relaciona o potencial aplicado com a densidade de corrente resultante e a inclinação (resistência à polarização  $R_p$ ) da curva de polarização pode ser obtida a partir de um gráfico de potencial versus corrente, de acordo com a Equação 5 (Zhang *et al.*, 2021).

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right), \ \Delta E \to 0$$
 (5)

Onde i é a densidade de corrente e  $\Delta$ E é a diferença de potencial de corrosão, obtida pelo método de potencial de circuito aberto (Andrade, 2004). Em seguida, combinando com o método de extrapolação de Tafel, a densidade de corrente de corrosão  $i_{corr}$  é obtida a partir da constante de Tafel B e da resistência à polarização  $R_p$ , como mostra a Equação 6 e 7, conforme (Stem, 1957).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \tag{6}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \tag{7}$$

Onde:

i<sub>corr</sub> = densidade de corrente de corrosão (A/cm²)

R<sub>p</sub> = resistência de polarização (Ω·cm²)

B = constante de Tafel em volts (V).

Os parâmetros  $b_a$  e  $b_c$  representam, respectivamente, as inclinações anódica e catódica das curvas de Tafel. Com base em extensos dados experimentais, os valores empíricos da constante B para concretos são de aproximadamente 52 mV para amostras em condição passiva e 26 mV para amostras em condição ativa (Andrade 1978).

A taxa de corrosão (mm/ano) e eficiência de inibição à corrosão, foram calculadas a partir das Equações 8 e 9, de acordo com (Yousif *et al.*, 2014; Abdulsada, 2023).

$$Taxa_{corr} = \frac{i_{corr.K.EW}}{\rho.A} \tag{8}$$

Onde:

 $i_{corr:}$  densidade de corrente de corrosão (A/cm²)

K: constante de conversão (mm/ano)

EW: peso equivalente do metal (g/equivalente)

ρ: densidade do metal (g/cm³)

A: área da amostra

$$EI(\%) = \left(\frac{i_{corr, sem inibidor} - i_{corr, inibido}}{i_{corr, sem inibidor}}\right) \times 100$$
(9)

Onde:

EI(%): eficiência de inibição

## 2.8.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A EIE é uma técnica usada para analisar sistemas eletroquímicos e identificar os processos específicos em eletrodos ou eletrólitos. Após décadas de desenvolvimento, o monitoramento da corrosão por EIE pode ser facilmente realizado com um potenciostato comercial (Asmara, 2024).

Um espectro de impedância pode ser analisado com base em um diagrama Nyquist. Este mostra a correlação entre a parte real e a parte imaginária da impedância quando a frequência varia, isto é, o diagrama é um plano complexo (real versus imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) (Lazanas e Prodromidis, 2023).

Já o diagrama de Bode consiste de um plano de eixos ortogonais o qual se tem no eixo das ordenadas o logaritmo do módulo de impedância, log |Z| e o ângulo de fase ( $\phi$ ) (Santos, 2024).

Outra vantagem é o fato de o diagrama de Bode para |Z| representar a magnitude |Z| em escala logarítmica, permitindo a visualização de uma grande faixa de limites de impedância em um eixo (Laschuk *et al.*, 2021), como mostra a Figura 5.

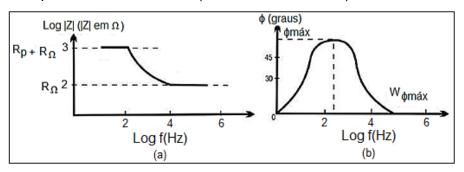


Figura 5 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular. Fonte: Adaptado de Ribeiro et. al (2015).

A corrente medida é linearmente proporcional ao potencial aplicado, de acordo com a lei de Ohm, onde, no lugar da resistência (R), utiliza-se a impedância (Z). A resposta depende da frequência com a qual o potencial e a corrente oscilam quando é aplicado um potencial alternado (Wang *et al.*, 2019). A equação da resistividade (10) é mostrada a seguir.

$$R = \rho . l/A \tag{10}$$

Onde:

R: Resistência elétrica do material  $(\Omega)$ ;

ρ: Resistividade elétrica do material (Ω.m);

l: Comprimento do material (m);

A: Área da seção transversal do material (m²).

As técnicas eletroquímicas permitem obter informações sobre os parâmetros termodinâmicos e cinéticos do processo corrosivo, podendo ser combinadas com outros métodos de avaliação. Entre as técnicas destacam-se a medição de potenciais

de corrosão, resistência de polarização (R<sub>p</sub>) e EIE, as quais apresentam boa correlação em estudos relacionados aos íons de cloreto (Raczkiewicz *et al.*, 2023).

# 2.9 Comportamento Dielétrico do concreto

O comportamento dielétrico do concreto armado depende da microestrutura e do teor de umidade nos poros. A constante dielétrica varia conforme o conteúdo de água, a porosidade e o grau de hidratação, alterando a resposta a campos eletromagnéticos. Durante a cura, essas propriedades mudam significativamente, o que torna medições úteis para monitorar a integridade estrutural e o avanço da hidratação (He *et al.*, 2023).

Além da umidade, o comportamento dielétrico do concreto é influenciado por armaduras, adições e contaminantes como íons cloreto. Esses fatores afetam a constante dielétrica e a condutividade, indicando o estado de degradação. A permissividade dielétrica também se relaciona com a porosidade, ajudando a identificar áreas vulneráveis a agentes agressivos (Liu *et al.*, 2024).

De acordo com Taylor *et al.* (2022), o estudo do comportamento dielétrico também é essencial para tecnologias de monitoramento em ambientes agressivos. Alterações na constante dielétrica indicam saturação, microfissuras e até início de corrosão. Os autores ainda mostram que é possível detectar a degradação do concreto por meio da variação dielétrica, o que contribui para diagnósticos precoces e manutenção preventiva das estruturas.

## 2.9.1 Influência da corrosão no comportamento Dielétrico do concreto

A corrosão das armaduras altera significativamente o comportamento dielétrico do concreto armado. A formação de produtos de corrosão modifica a microestrutura, aumentando a condutividade e reduzindo a constante dielétrica nas áreas afetadas (Liu *et al.*, 2024).

Segundo Bouzaffour *et al.* (2023), isso ocorre pela presença de íons livres e pela criação de caminhos condutivos entre a armadura e o concreto, afetando a propagação de ondas eletromagnéticas e permitindo detectar a corrosão por métodos não destrutivos.

Além disso, Zhang *et al.* (2023) mostraram que há relação direta entre a perda de seção da armadura e a alteração das propriedades dielétricas, especialmente em

ambientes com alta umidade e presença de cloretos. Esse monitoramento contribui para diagnósticos mais precisos e ações preventivas nas estruturas.

Para uma melhor compreensão do comportamento dielétrico, apresenta-se os principais parâmetros utilizados, Gopinandan (2024), Sudo *et al.*, (2023).

 Tangente de perdas dielétricas (tan δ): é a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada durante a aplicação de um campo elétrico alternado. Equação (11).

$$tang(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{11}$$

Onde:

ε' (permissividade real) representa a energia armazenada no material.

ε" (permissividade imaginária) representa a energia dissipada (perdida) como calor, devido à movimentação de cargas.

 Permissividade real (ε'): representa a capacidade de armazenamento de energia elétrica em um material quando submetido a um campo elétrico. Equação (12).

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega |z|^2} \cdot \frac{1}{C_0} \tag{12}$$

 Permissividade imaginária (ε"): relaciona-se à dissipação de energia elétrica (perdas dielétricas) no material.

$$\varepsilon' = \frac{z'}{\omega |z|^2} \cdot \frac{1}{C_0} \tag{13}$$

Onde:

Z' e Z" são as partes real e imaginária da impedância

 $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular

C<sub>0</sub> é a capacitância do vácuo para a geometria do eletrodo.

 Módulo dielétrico real (M'): indica a rigidez dielétrica do material e está relacionado ao inverso da permissividade real. Equação (14).

$$M' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \tag{14}$$

 Módulo dielétrico imaginário (M"): relacionado aos mecanismos de relaxação elétrica e à mobilidade de cargas no material. Equação (15).

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \tag{15}$$

# 2.10 Utilização da EIE para avaliação da corrosão em concretos armados

A EIE em concreto armado permite obter informações sobre filmes de superfície, características do concreto e transferência de massa, mas sua interpretação é complexa devido à sobreposição de processos e ruído nas baixas frequências (Wong *et al.*, 2022).

Uma das dificuldades diz respeito à caracterização de uma armadura essencialmente passiva. Nesse estado, a transferência de carga ao longo da armadura, que denota um processo de corrosão é muito pequena. Sendo assim, os semicírculos ou arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica, evidenciados no Diagrama de Nyquist, são pouco desenvolvidos prejudicando a interpretação dos resultados (Ojala, 2023).

Cada componente da matriz cimentícia atua como elemento resistivo ou capacitivo. A pasta de cimento é condutiva devido à rede de poros com água contendo íons dissolvidos. Assim, espera-se que aditivos inibidores aumentem a impedância e reduzam a taxa de corrosão em comparação ao meio sem aditivos (Schwarz *et al.*, 2017).

A EIE assume que um circuito elétrico pode representar o comportamento eletroquímico, utilizando componentes como resistores e capacitores para modelar processos como reações redox e transporte de íons. Essa abordagem facilita a análise e interpretação de fenômenos fisicoquímicos em dispositivos como baterias, sensores e células a combustível (Santa Cruz, et al. 2024).

Observa-se que os modelos de circuitos equivalentes variam entre autores, mas há consenso em associar as respostas de alta frequência às propriedades intrínsecas do material cimentício, enquanto as respostas de baixa frequência são frequentemente atribuídas à interface entre o concreto e o aço, bem como, ao comportamento difusional (Wang *et al.*, 2023).

A Figura 6a, R1 é associada à resistência da solução dos poros e R2 à resistência entre as fases sólida e líquida do concreto. Hu *et al.* (2019), atribuem o ponto o qual o valor da impedância imaginária é mínimo à resistência do concreto, em inglês bulk, (R<sub>bulk</sub>), indicado na Figura 6b.

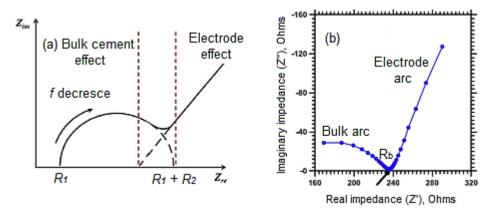


Figura 6 – Diagrama de Nyquist a) Teórico e b) Medido por EIE. Fonte: (a) Adaptado de Ribeiro e*t al.* (2015) e (b) Adaptado de Ravikumar e Neithalath (2013).

Com base no exposto acima, pode-se relacionar a condutividade efetiva das amostras ( $\sigma_{ef}$ ) com R<sub>bulk</sub> pela Equação 16, conforme adaptado e estabelecido em estudos de EIE (Istuque *et al.*, 2022).

$$\sigma_{ef} = \frac{L}{R_{bulk} \cdot A} \tag{16}$$

Onde:

L = Comprimento da amostra (m);

 $R_{\text{bulk}}$  = Resistência de bulk ( $\Omega$ );

A = Área transversal do corpo de prova (m²).

#### 2.11 Processo acelerado

Os ciclos de secagem e molhagem são geralmente identificados como a condição ambiental mais prejudicial para a estrutura do concreto, pois aceleram os processos de deterioração induzidos por cloreto (Otieno *et al.*, 2019).

Para prever o comportamento do concreto, os ensaios de corrosão acelerada são frequentemente utilizados pela comunidade científica, com o objetivo de obter resultados em um período mais curto, considerando que o processo natural de corrosão costuma levar anos para se manifestar (Wu et al., 2024).

Dai (2024) analisou o transporte de cloretos em concreto semi-enterrado exposto a ciclos de molhagem e secagem com água do mar. Os resultados indicaram que alta umidade relativa e esses ciclos elevam a concentração de cloretos, favorecendo a corrosão. A condição mais propícia ocorre entre 90% e 95% de umidade relativa, especialmente com variações cíclicas de umidade.

Embora um teste acelerado altere as condições do ambiente natural, ele pode ser uma ferramenta valiosa para identificar como variações nos materiais impactam seu comportamento. Esses testes permitem observar efeitos de longo prazo em um período mais curto, possibilitando a avaliação da degradação ao longo do tempo (Meira e Ferreira, 2019).

Nos ensaios de imersão e secagem, ocorrem etapas que envolvem movimentos iônicos. Durante a molhagem, os cloretos dissolvidos penetram no concreto por absorção capilar e difusão. Já na secagem, os íons que permanecem nos poros, fixos por adsorção, continuam a difundir-se, mantendo o processo iônico em andamento (Xu et al., 2022).

# 2.12 Metodologia de superfície de resposta

A MSR é uma técnica estatística para solucionar problemas multivariados, permitindo o planejamento racional de experimentos e a modelagem de equações quadráticas que representam as relações entre fatores e variáveis de resposta. O planejamento experimental de Box–Behnken, proposto por Box & Behnken em 1960, continua sendo aplicado na engenharia por sua eficiência em gerar modelos quadráticos com um número reduzido de ensaios (Guo *et al.*, 2022).

Nas últimas décadas, houve um crescimento significativo na aplicação da MSR em pesquisas envolvendo aditivos e concreto, refletindo o interesse crescente em aprimorar o desempenho e a sustentabilidade desses materiais (Ma, 2022; Li, 2021).

Zhang et al. (2020), identificaram, por meio da MSR, uma combinação de graduação dos agregados e proporção de aditivos que resultou em concreto permeável com resistência à compressão de aproximadamente 28,9 MPa, coeficiente de permeabilidade de 1,2 mm/s e taxa de abrasão reduzida para cerca de 12%.

Shi et al. (2022), obtiveram, com a aplicação da MSR, argamassas geopoliméricas com resistência à compressão de 80,5 MPa e resistência à tração de 11,98 MPa, ao otimizar a proporção de escória granulada de alto-forno (75%), a relação solução/aglomerante (0,45) e a relação Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH (1,5).

Song *et al.* (2021), desenvolveram um modelo preditivo eficiente da resistência à compressão de concretos de alto desempenho, demonstrando alta precisão na estimativa dos resultados em função das proporções dos materiais, especialmente do superplastificante e do acelerador de pega.

#### 2.12.1 Delineamento Box-Behnken

O delineamento Box–Behnken organiza três fatores controláveis em três níveis para identificar suas influências na variável resposta e otimizar o processo. Esse método exige poucas combinações, reduzindo tempo e recursos (Li *et al.*, 2023).

Este planejamento é um projeto rotativo, onde é necessário que todas as variáveis independentes envolvidas na análise tenham três níveis para cada fator e estes valores devem ser ordenados de forma igual, em comparação com o ponto médio. A Figura 7 apresenta o cubo experimental.

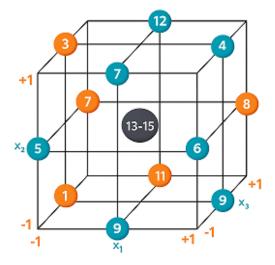


Figura 7 – Cubo experimental, Box-Benhken.

Kumar *et al.* (2020), aplicaram a otimização pelo modelo Box–Behnken na MSR para desenvolver um concreto leve com resíduos de micro-finos, alcançando uma composição com boas propriedades de endurecimento e desempenho mecânico superior, validado por modelos quadráticos ajustados.

Tiza et al. (2025), utilizou o modelo Box–Behnken para otimizar a resistência à compressão do concreto, considerando variáveis como água, cimento, areia, agregado graúdo e agregado asfáltico reciclado (AAR). O modelo indicou uma resistência ideal de aproximadamente 30 MPa, com proporções otimizadas de 24,7 % de água, 10 % de cimento, 25 % de areia, 33 % de AAR e o restante de agregado graúdo.

Mohamed *et al.* (2024), investigou o uso de tampas de garrafas plásticas recicladas como aditivo no concreto para promover a sustentabilidade e reduzir resíduos. A aplicação da MSR resultou em modelos preditivos com R<sup>2</sup> de 0,85 para a resistência à compressão, demonstrando boa capacidade de previsão e desempenho comparável ao de redes neurais artificiais.

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo é apresentado o programa experimental (3.1); materiais empregados (3.2); métodos de caracterização das cinzas volantes (3.3), DRX (3.3.1), granulometria (3.3.2), FRX (3.3.3), área específica (3.3.4), MEV (3.3.5) e ensaio de Chapelle modificado (3.3.6); dosagem do concreto (3.4); preparação dos corpos de prova para compressão (3.5); otimização do traço pelo planejamento Box-Behnken (3.6); preparação para ensaios eletroquímicos (3.7) e análise visual da corrosão nas armaduras (3.8).

# 3.1 Programa experimental

O programa experimental foi estruturado em três etapas principais, conforme ilustrado na Figura 8. As etapas 1 e 2 foram integralmente realizadas durante a fase de qualificação da tese, enquanto a etapa 3 foi executada no período posterior, visando à defesa final da pesquisa.

A 1º etapa consistiu na coleta de amostras de CV de duas Usinas Termelétricas, identificadas como CV-I e CV-II. As amostras foram caracterizadas para avaliar seu potencial pozolânico e grau de amorficidade, visando à sua aplicação como material suplementar ao cimento Portland. Foram realizadas as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), granulometria a laser, fluorescência de raios X (FRX), área específica (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de Chapelle modificado.

A 2º etapa, consistiu na moldagem de corpos de prova cilíndricos de concreto (100 × 200 mm), conforme a NBR 5738 (ABNT, 2015), com diferentes teores de substituição de cimento por CV-I. Após ensaios de compressão aos 14, 28 e 42 dias (NBR 5739, ABNT, 2018), os dados foram analisados por meio de delineamento experimental Box-Behnken, com o objetivo de determinar o traço ótimo.

A 3º etapa, compreende a avaliação eletroquímica de corpos de prova armados com o traço ótimo, proveniente do delineamento Box-Behnken. Foram aplicadas EIE e curvas de polarização para verificar o potencial da CV como inibidor de corrosão.

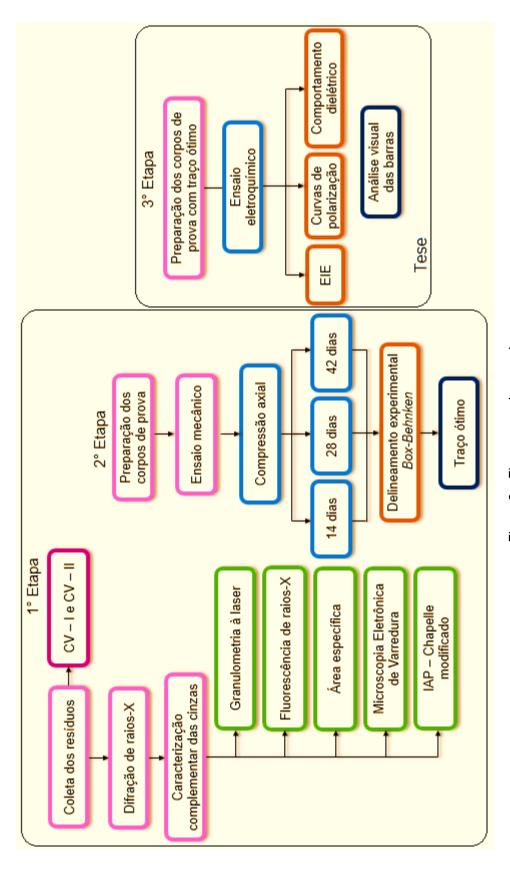


Figura 8 – Fluxograma da pesquisa.

#### 3.2 Materiais

#### 3.2.1 Cimento Portland

Foi empregado o CP II F-40 de classe de resistência de 32 MPa e massa específica de 3,05 g/cm³ segundo a norma brasileira ABNT 16605 (ABNT, 2017). O cimento adotado possui menos adições e deste modo, menos variáveis no estudo. As Tabelas: 1, 2 e 3 apresentam as especificações do fornecedor do cimento utilizado.

Tabela 1 – Ensaios Mecânicos

Idade (dias)	Resistência à Compressão (MPa)
1	-
3	≥ 10,0
7	≥ 20,0
28	≥ 32,0

Fonte: Votorantim (2022).

Tabela 2 - Ensaios Físicos

Limites da NBR 16697					
Massa Específica (g/cm³) 3,05					
Finura	75 µm	0,06	≤ 12,0		
Resíduos de Peneiração (%)	45 µm	0,43			
	32 µm	4,27			
Tempo de Pega (min)	Início	191	≥ 60		
	Fim	242	≤ 600		
Expansividade (mm)		0,16	≤ 5,0		

Fonte: Votorantim (2022).

Tabela 3 - Análise Química

Limites da NBR 16697						
Perda de Fogo (%)	-	5,59	≤ 12,5			
Resíduo Insolúvel (%)	-	1,15	≤ 7,5			
Óxido de Silício (%)	$S_iO_2$	17,04				
Óxido de Alumínio (%)	$Al_2O_3$	4,41				
Óxido de Ferro (%)	$Fe_2O_3$	2,71				
Óxido de Cálcio (%)	CaO	60,82				
Óxido de Magnésio (%)	MgO	3,91				
Sulfatos (%)	SO <sub>3</sub>	3,07	≤ 4,5			

Fonte: Votorantim (2022).

## 3.2.2 Cinzas volantes

Oriundas da queima de carvão mineral, fornecidas por duas Usinas Termelétricas localizadas na região da Campanha – RS. A Tabela 4 apresenta o processo de queima do carvão de cada Usina Termelétrica. E a Figura 9, apresenta o

aspecto das CV's analisadas. As amostras foram coletadas secas em sacos de 20kg. Para a realização dos ensaios não foram necessários procedimentos prévios.

Tabela 4 – Processo de queima do carvão mineral

Cinza	Processo de queima	Temperatura de queima (°C)
CV - I	Combustão de carvão pulverizada	1200 a 1500
CV - II	Combustão em leito fluidizado	700 a 850

Fonte: Santana, et al. 2011, adaptado.



Figura 9 – Aspecto das cinzas volantes.

## 3.2.3 Agregados

Seguindo o padrão estipulado para agregado miúdo, foram, dois tipos de agregados utilizados, sendo o primeiro com módulo de finura 2,13 (areia 1) e o segundo com módulo de finura 1,04 (areia 2) conforme a norma NBR 7211(ABNT, 2019). Ambos os agregados naturais são originários da região de Pelotas, peneirados e secos em estufa a 100°C por 24 horas.

Foi adotado neste trabalho um tipo de agregado graúdo com diâmetro máximo de 19 mm (Brita 1) e massa específica 2,72kg/m³ conforme a norma ABNT 7211 (ABNT, 2019). O agregado é proveniente da britagem de rocha granítica da região de Pelotas.

# 3.2.4 Água

Para a produção dos concretos utilizados na pesquisa, empregou-se água potável proveniente da rede municipal de abastecimento.

#### 3.2.5 Aditivo

O aditivo superplastificante utilizado foi do tipo Tec-Flow, fornecido pela empresa GCP, conhecido por seu alto poder de redução de água e pela ausência de cloretos. A Tabela 5, detalhas as características do aditivo.

Tabela 5 – Propriedades do Aditivo

Descrição do produto	Aspecto/cor	Dosagem recomendada (%)	Massa específica (g/cm³) – NBR 10908
Aditivo desenvolvido para artefatos de cimento. Proporciona manutenção da trabalhabilidade por elevados períodos e obtenção de elevadas resistências iniciais e finais.	Líquido alaranjado	0,3 a 2,0%	1,080 - 1,120

Fonte: Forcenedor, ec-Flow.

#### 3.3 Método

Para conhecimento das propriedades das CV's, foram realizadas as seguintes caracterizações:

- a) Difração de raios X;
- b) Granulometria à laser;
- c) Fluorescência de raios X;
- d) Área específica;
- e) Microscopia eletrônica de varredura;
- f) Chapelle modificado.

# 3.3.1 Difração de raios X

A microestrutura do material foi analisada por difração de raios X, utilizando um difratômetro Rigaku ULTIMA IV (geometria Bragg-Brentano) no Laboratório de Raios X da UNIPAMPA. As condições operacionais foram: 40 kV, 20 mA, radiação Cu Kα, passo de 0,02°/s e varredura de 5° a 70° (2θ).

As fases foram identificadas utilizando o software X-pert HighScore Plus, versão 2.2d de 2008, em conjunto com os padrões difratométricos da base de dados Inorganic Crystal Structure Database – ICSD.

O grau de cristalinidade foi estimado pelo método de separação de áreas, que consiste na subtração da área amorfa pela área total do difratograma, integrando os picos cristalinos e a banda amorfa em um intervalo específico.

Após a separação das áreas, o percentual de cristalinidade foi calculado por meio da Equação 17. A Figura 10 ilustra o processo de separação de áreas (Tarani *et al.*, 2023).

$$Cr(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} x 100 \tag{17}$$

Onde:

Cr é o percentual de cristalinidade, expresso em porcentagem (%);

Ac e Aa são as áreas cristalina e não cristalinas, respectivamente.

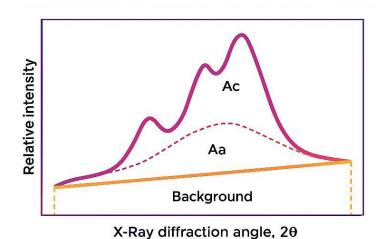


Figura 10 - Representação da sepraração simples de áreas. Fonte: Adaptado de Usun (2023).

# 3.3.2 Análise granulométrica

Realizada em um granulômetro à laser modelo 1090L com faixa de  $0.04~\mu m$  -  $2500.00~\mu m$  / 100~Classes. A análise forneceu o diâmetro médio do grão e o ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Química da UNIPAMPA. Os materiais ensaiados foram as duas CV's e o cimento Portlant CP II-F40.

# 3.3.3 Fluorescência de raios X

A análise foi realizada em equipamento de espectrometria de fluorescência de Raios X, marca Bruker, modelo S1 Turbo SD LE, no LATRAM - Laboratório de Lavras e Tratamento de Minérios da Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul.

# 3.3.4 Área específica

A obtenção da área superficial foi feita através da análise de BET (Brunauer - Emmet - Teller) com analisador de área superficial (NOVA 4200e, Quantachrome Instruments, EUA), e com adsorção física de gás nitrogênio em pressões diferentes na temperatura de 77 K, no Laboratório de Engenharia Química da UNIPAMPA.

## 3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu com tensão de 15 kV e detecção de imagens de elétrons secundários, acoplado a um analisador de espectroscopia de

energia dispersiva (EDS), realizada no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal de Rio Grande.

## 3.3.6 Ensaio de chapelle modificado

Para avaliar a atividade pozolânica das CV's, foi conduzido o ensaio de Chapelle modificado conforme preconizado pela NBR 15895 (ABNT, 2010). O ensaio foi realizado no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS.

## 3.4 Dosagem do concreto

A dosagem do concreto utilizado na pesquisa seguiu o método do IPT/EPUSP (Helene e Terzian, 1993). A opção por esse método se deve à sua ampla aplicação no Brasil, à facilidade de adaptação aos materiais disponíveis em diferentes regiões e à possibilidade de ajustes para a incorporação de adições no traço.

A partir do ajuste da dosagem do traço de referência, foi possível definir um traço unitário de 1:1,6:2,3 (cimento, agregado miúdo, agregado graúdo), com uma relação água/cimento de 0,51 e um consumo de cimento de 440 kg/m³.

Nesta pesquisa, inicialmente foi realizada a dosagem de um traço convencional, REF. A partir desse traço, procedeu-se à substituição do cimento por CV em porcentagens de 5, 10 e 15 %, teores estes baseados em pesquisas encontradas na literatura, conforme especificado na Tabela 6.

Tabela 6 – Consumo de materiais para traços de concreto (Kg/m³).

Traço	Cimento (kg)	Cinza (kg)	Areia Fina (kg)	Areia média (kg)	Brita 1 (kg)	Aditivo Superplastificante (%)
Referência	440	0	141	536	1058	0,15
CV 5	418	22	141	536	1058	0,21
CV 10	396	44	141	536	1058	0,45
CV 15	374	66	141	536	1058	0,59

Fonte: Autora (2023).

## 3.5 Preparação dos corpos de prova para ensaios de compressão

O ensaio seguiu a normativa da NBR 5738 (ABNT, 2015) que consiste na moldagem de corpos de prova cilíndricos de 100x200 mm em prensa hidráulica automática do Laboratório de Materiais de Construção da Universidade da Região da Campanha. Foram realizados nas idades de 14, 28 e 42 dias, com o propósito de

avaliar a influência da CV sobre a evolução da resistência à compressão ao longo do tempo.

Os procedimentos de moldagem, adensamento, cura e rompimento se deu de forma padronizada. Foram preparados corpos de prova: REF, bem como, corpos de prova contendo 5, 10 e 15% de CV em substituição ao cimento Portland. A Figura 11 mostra os componentes do traço do concreto.

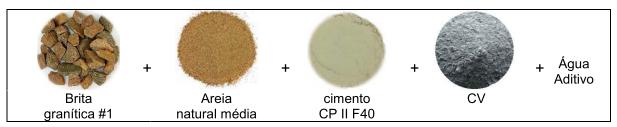


Figura 11 – Componentes do traço.

Após cada procedimento de mistura dos traços, foi realizado ensaio de abatimento de tronco de cone (*Slump test*) de acordo com a NBR 16889 (ABNT, 2020) com o objetivo de verificar a consistência e fluidez do concreto, para então dar sequência a moldagem dos corpos de prova. O adensamento foi realizado de forma manual com haste metálica. A Figura 12, mostra o procedimento de moldagem.



Figura 12 – a) Aferição do *Slump test*; b e c) corpos moldados; d) corpos de prova cobertos com lona por 24 horas.

Após 24h, os corpos foram desmoldados e submersos em tanque com água saturada de cal, este procedimento serve para garantir que o concreto mantenha sua umidade e evite a perda de água durante o processo de cura. Os corpos permaneceram até a idade de ruptura. A Figura 13 mostra os corpos de prova desmoldados.

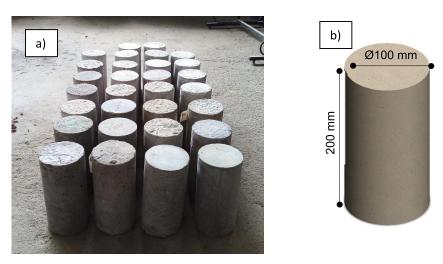


Figura 13 - a) corpos de prova desmoldados; b) desenho esquemático.

# 3.6 Planejamento Box-Behnken

Para análise estatística dos dados, e otimização do traço com CV, foi empregado um planejamento Box-Behnken implementado em ambiente R. O planejamento foi executado com três fatores, e três níveis, acrescido de três repetições no ponto central, o mesmo resultando em um número total de 15 experimentos.

## 3.6.1 Otimização e modelagem por meio da MSR

Os dados experimentais foram utilizados para desenvolver e validar abordagens empíricas de predição da resposta. As Equações (18) e (19), para relações lineares e quadráticas, respectivamente, ilustram como os fatores de entrada interagem e afetam a resposta desejada, o que pode ser usado para determinar a forma do modelo utilizado por (Bheel *et al.*, 2025).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_2 + \beta_2 x_2 + \beta_n x_n + \epsilon \tag{18}$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=2}^k \sum_{j=1}^{j=1} \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon$$
 (19)

#### Onde

Y: é a variável resposta: resistência mecânica;

 $X_i$ : são as variáveis independentes (traço do concreto, fator a/c e tempo de cura);

k: número de variáveis (k = 3);

 $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$ : são os coeficientes de regressão para os termos de interceptação, linear, quadrático e de interação, respectivamente.

Este planejamento teve como objetivo avaliar as correlações lineares entre variáveis que influenciam a resistência mecânica do concreto. O modelo matemático adotado é um modelo quadrático completo, bastante utilizado em pesquisas recentes sobre otimização e predição de propriedades mecânicas do concreto. A Tabela 7 apresenta os fatores e níveis do planejamento Box-Behnkein e a Figura 14, apresenta o desenho do arranjo experimental.

Tabela 7 – Fatores e níveis do delineamento Box-Behnken

Fator	Unidada	Unidade Simbologia		Nível			
Fator	Unidade	Sillibologia	_	0	+		
Traço do concreto	m³	tra_conc	5	10	15		
Fator a/c	_	fator_ac	0,58	0,60	0,62		
Tempo de cura	Dias	temp_cura	14	28	42		

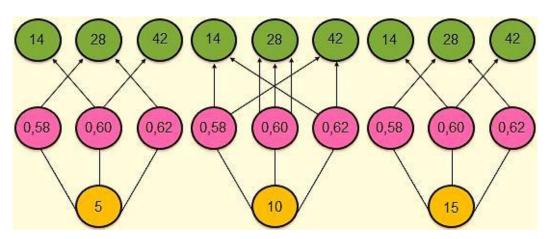


Figura 14 – Arranjo do desenho experimental.

# 3.7 Preparação dos corpos de prova para ensaios de eletroquímicos

Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 100 x 200mm, com a inserção de um eletrodo de aço carbono (CA-50), eletrodo de referência e um eletrodo de grafite, contra-eletrodo, ambos de 8 mm de diâmetro, sendo este, inerte e poroso. Para garantir que as amostras tivessem o mesmo cobrimento e espaçamento, foi utilizado um molde plástico confeccionado em impressor 3D conforme a Figura 15a. Já a Figura 15b apresenta o molde com os eletrodos de aço e grafite durante a moldagem dos corpos de prova, a 15c, mostra os corpos de prova desmoldados e

15d, os eletrodos de grafite envoltos por uma mangueira de PVC que foi utilizada para proteger as barras de possíveis colisões durante os ciclos de molhagem e secagem.



Figura 15 – a) Molde plástico espaçador para os eletrodos de aço e grafite e b) molde e corpo de prova para ensaio eletroquímico, c) corpos de prova desmoldados, d) eletrodo de grafite protegido pro mangueira corrugada de PVC.

O cobrimento de 40 mm foi adotado de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 6118 (ABNT, 2014) para classe de agressividade ambiental III (risco de deterioração grande, agressividade forte, ambiente de projeto marinho ou industrial.

O espaçamento de 20 mm entre os eletrodos foi adotado semelhante ao modelo proposto no procedimento de hidratação de materiais cimentícios proposto por Dong *et al.* (2017).

A área média de exposição da barra de aço CA-50 à passagem de corrente no interior do corpo de prova foi de 0,0035 m². Os resultados foram expressos pelos diagramas de Nyquist e Bode em função das impedâncias real e imaginária e a

frequência. A Figura 16, mostra o esquema de confecção das barras de aço e grafite inseridas no corpo de prova.

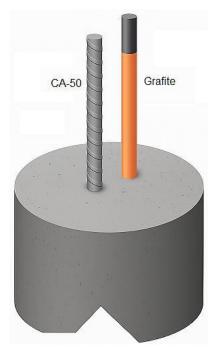


Figura 16 - Amostra para a análise eletroquímica nos corpos de prova de concreto armado.

# 3.7.1 Ciclos de Secagem e Molhagem

Para aceleração da corrosão via ação de cloretos foi utilizado o método de imersão alternada dos corpos-de-prova (ciclos de molhagem e secagem), onde dentro do tempo total dos ensaios os corpos de prova foram submetidos a imersão parcial (a meia altura) em uma solução de concentração de NaCl encontrada na água do mar, em torno de 5% (Chang et al., 2017; ÖzyurT et al., 2019; Wang et al., 2019). Para garantir a concentração adequada de cloretos, a solução foi monitorada quanto ao pH e à temperatura, sendo rigidamente trocada a cada dois meses, com o objetivo de manter altos níveis de aeração e concentração.

A forma de ciclos de imersão e secagem mais empregados são de 3 dias para imersão e 4 dias para secagem ou de 2 dias para imersão e 5 dias para secagem (Ferreira, 2015). A metodologia utilizada neste trabalho foi de 3 dias imersos e 4 dias de secagem, sendo o ciclo reproduzido semanalmente durante 210 dias (Angst *et al.*, 2011; Otieno *et al.*, 2019; Dasar *et al.*, 2020).

Como os fatores que influenciam a durabilidade das estruturas de concreto são, principalmente, o meio ambiente de exposição, as amostras que foram submetidas ao ciclo de secagem e molhagem foram mantidas protegidas de intempéries e mantidas

protegidas de chuva e sol. A solução foi colocada a meia altura dos corpos de prova, como mostra a Figura 17.



Figura 17 – Corpos de prova com solução a meia altura.

# 3.7.2 Ensaios Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos de curvas de polarização e EIE, foi utilizado o Potenciostato/Galvanostato da marca Gamry Reference 3000. Para as curvas de polarização utilizou-se o intervalo de potencial de 1000 mV nos sentidos anódico e catódico em relação ao  $E_{corr}$  na velocidade de varredura de 10 mV/s.

As medidas de EIE foram realizadas no intervalo de frequência de  $10^5$  Hz até  $10^{-2}$  Hz, medido no  $E_{corr}$  com amplitude do sinal de 10 mV. Todos os ensaios descritos na metodologia foram realizados em triplicata, baseado em um procedimento semelhante a Obot e Onyeachu (2018).

A partir das curvas de polarização, realizou-se a análise da corrosão com base na mudança dos parâmetros:  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , taxa de corrosão,  $R_p$  e El (%). Todos os potencias foram convertidos para escala padrão de hidrogênio (EPH).

A solução eletrolítica, para os experimentos, adotada consiste na solução de 35 g/l de cloreto de sódio (NaCl P.M. 58,44, teor de pureza 99,9%) que corresponde a concentração do sal na água do mar (Yan *et al.*, 2021) e posteriormente, ajustada para 5%, para acelerar o processo corrosivo.

As medidas eletroquímicas foram realizadas após o ciclo molhado, com os corpos de prova ainda úmidos, por representarem a condição mais crítica de

durabilidade. Em amostras úmidas, a solução nos poros facilita a condução elétrica, reduzindo a impedância. Já em amostras secas, a menor disponibilidade de íons eleva a resistividade. Essa influência da umidade na condutividade elétrica é confirmada por estudos recentes (Liang *et al.*, 2024). A Figura 18, mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas eletroquímicas.



Figura 18 – Análise Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com os adaptadores nos eletrodos.

#### 3.7.3 Resistividade Elétrica

O cálculo da resistividade é obtido através da medida de impedância (Z) do material cimentício. A resistividade elétrica, foi calculada multiplicando-se a resistência (Z), que é a resposta da medida eletroquímica, pela área da seção transversal e o comprimento do cilindro (Chidiac e Shafikhani, 2019).

A área da seção transversal do material, foi de 78,5 cm². A área exposta na célula galvânica no eletrodo de trabalho (de interesse), considerando o eletrodo de 8 mm de diâmetro e o comprimento médio interno exposto de 14 cm para o grupo amostral, foi de 35 cm². Assim, os valores da impedância real e imaginária (Z' e Z") obtidos para uma área unitária foram multiplicados pela área média de exposição da barra de aço CA-50 à passagem de corrente.

Após a construção do diagrama de Nyquist, realizou-se a extrapolação da borda direita do semicírculo até o encontro com o eixo real. O diâmetro do semicírculo é equivalente à resistência de transferência de carga, também denominada resistência de polarização (R<sub>p</sub>) (Kim *et al.*, 2022). Após a determinação das medidas do R<sub>p</sub>, a *i<sub>corr</sub>* foi calculada pela equação (5).

# 3.8 Análise visual de corrosão nas barras de aço

A análise morfológica das barras embutidas nos corpos de prova de concreto, foi realizada em Microscópio Estereoscópico da marca Motic, modelo binocular 45°. A ampliação utilizada para a observação de amostras foi de 16x e o ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Química da UNIPAMPA.

O objetivo da análise foi observar a formação icrustação ou perda de espessura nas barras, ocasionada pela corrosão. Esta análise foi realizada após a finalização dos ensaios eletroquímicos e o procedimento para retirada das barras, consistiu no rompimento diametral dos blocos, seguindo prescrições da NBR 7222 (ABNT, 2011).

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Este capítulo apresenta os principais resultados da pesquisa, articulando-os com os fundamentos teóricos. Inicia-se apresentando a caracterização físico-química das cinzas, dos ensaios mecânicos e do delineamento experimental. Resultados apresentados no exame de Qualificação. A seguir, a partir do tópico 4.3, apresentase e discute-se os ensaios eletroquímicos e de análise morfológica.

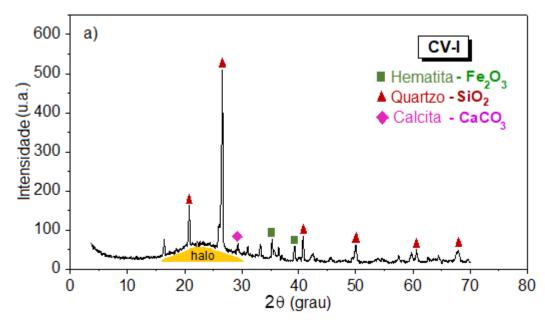
# 4.1 Caracterização das cinzas

# 4.1.1 Difração de raios X

A difração de raios X mostrou a composição mineralógica da amostra de CV - I, apresentando um padrão característico de material amorfo. Foram identificadas fases de quartzo (SiO<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fases estas comumente encontradas em cinzas da combustão de carvão mineral. Verifica-se também um halo, no intervalo entre 15° a 35° (2θ), característicos de fases amorfas (Karan *et al.*, 2024).

Já, para a CV-II, a difração de raios X mostrou um padrão característico de material cristalino. Composto também por fases de quartzo (SiO<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A Figura 19(a-b) apresenta os difratogramas das CV-I e II.

CV-I corresponde a uma cinza volante menos calcinada, mantendo fases amorfas, e a CV-II sugere uma cinza mais reativa e bem calcinada, com transformação quase completa dos silicatos e aluminatos em fases cristalinas.



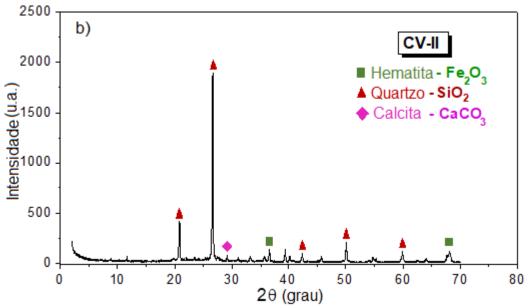


Figura 19 – Difratogramas a) CV-I e b) CV-II.

Através da pesquisa ao ICSD foram selecionados dados estruturais dos compostos presentes nas CV's. Uma súmula é apresentada na Tabela 8, com os parâmetros de rede, sistema cristalino, grupo espacial e o n° da ficha cristalográfica de cada cela unitária, que foi obtida com o auxílio do software Vesta versão 3. E no Quadro 1, a apresentação das celas unitárias das principais fases presentes nas amostras de cinzas volantes.

Tabela 8 – Características gerais das estruturas das fases presentes nas cinzas

Material	Composto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	Volume (Å) <sup>3</sup>	Estrutura cristalina	Grupo espacial	n° ficha
	Quartzo	4,91	4,91	5,40	90	113,01	Hexagonal	P 32 21	9013321
CV-I	Calcita	4,98	4,98	17,04	90	366,86	Hexagonal	R-3 c	7020139
	Hematita	5,04	5,04	13,75	90	301,98	Hexagonal	R-3 c	9015964

Fonte: Autora (2024).

Quartzo Calcita Hematita

Si Ca Fe

O C
O

Quadro 1 - Apresentação das celas unitárias das principais fases presentes nas cinzas

#### 4.1.2 Fluorescência de raios X

As propriedades químicas do cimento e das cinzas são apresentados na Tabela 9. Os resultados corroboram com pesquisas da literatura, Nordin *et al.*, (2023), ao estudar cinzas volantes como materiais alternativos para construção civil, encontrou 52,2% de SiO<sub>2</sub>; 23,59% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 7,39% de FeO<sub>3</sub>. Hanum *et al.*, (2023) ao estudar a utilização de cinzas volantes de diferentes processos de combustão, encontrou 45,48 de SiO<sub>2</sub>; 21,34% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 14,05% de FeO<sub>3</sub>.

Tabela 9 - FRX dos materiais

	. 450.			acoa.	•	
Amostras		(	Compost	os (%)		
Amostras	S <sub>i</sub> O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>
Cimento	18,53	4,57	2,79	0,26	60,87	3,02
CV-I	54,80	15,10	2,60	1,25	1,10	0,08
CV-II	50,30	9,11	3,31	0,92	1,14	0,71

Além disso, a análise de FRX confirmou que a CV-I é classificada como material pozolânico uma vez que o conteúdo total de S<sub>i</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> excede 70%, em conformidade com ASTM C 61825, tendo a sílica como maior constituinte, que representa cerca de 54,8% para CV-I e 50,3%, para CV-II, seguido por alumina que representa 15,10% para CV-I e 9,11% para CV-II.

## 4.1.3 Granulometria

O resultado da granulometria à laser pode ser visualizado na Tabela 10 que apresenta os diâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ , que são os tamanhos de partículas abaixo dos quais correspondem a 10, 50 e 90% da massa do material, respectivamente. E a Figura 20 apresenta a curva granulométrica.

Tabela 10 – Distribuição granulométrica da CV - I

Distribuição granulométrica				
Faixa : 0.04 µm - 2500.00 µm / 100 Classes				
Diâmetro a 10%	85,21 μm			
Diâmetro a 50%	22,61 μm			
Diâmetro a 90%	2,18 µm			
Diâmetro médio	34,47 µm			

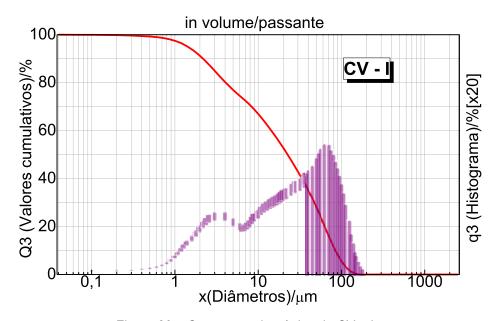


Figura 20 – Curva granulométrica da CV – I.

Para a difração a laser da CV - II, analisando-se a curva granulométrica, observou-se que o diâmetro médio é de 21,25  $\mu m$ . A Tabela 11, apresenta os demais resultados e a Figura 21, a curva granulométrica.

Tabela 11 – Distribuição granulométrica da CV – II

Distribuição granulométrica				
Faixa : 0.04 µm - 2500.00 µm / 100 Classes				
Diâmetro a 10%	44,23 µm			
Diâmetro a 50%	18,16 μm			
Diâmetro a 90%	2,59 μm			
Diâmetro médio	21,25 μm			

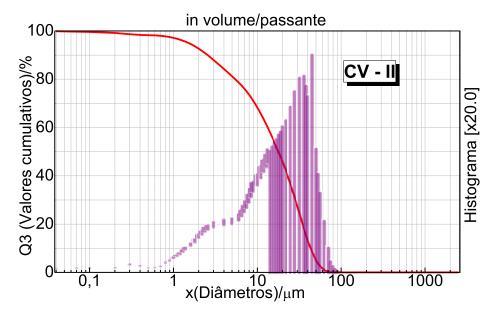


Figura 21 – Curva granulométrica da CV – II.

Para o CP II-F-40, analisando-se a curva granulométrica, observou-se que o diâmetro médio é de 18,77 µm. A Tabela 12 apresenta os demais resultados e a Figura 22 mostra a curva granulométrica.

Tabela 12 – Distribuição granulométrica do CP II F-40

Distribuição granulométrica				
Faixa : 0.04 µm - 2500.00 µm / 100 Classes				
Diâmetro a 10%	37,93 μm			
Diâmetro a 50%	16,15 μm			
Diâmetro a 90%	2,89 µm			
Diâmetro médio	18,77 µm			

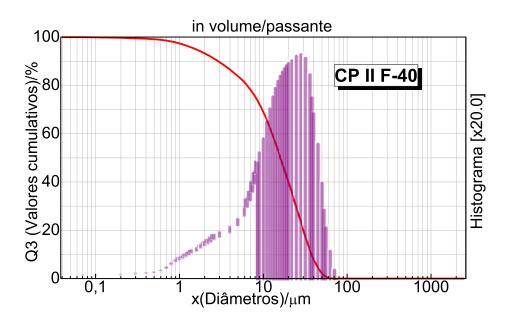


Figura 22 – Curva granulométrica CP II F-40.

A dispersão do tamanho das partículas, mostrou que os materiais são classificados como finos. Os valores encontrados estão de acordo com a literatura, entre 0,01 e 100 µm (Costa, 2020). Salienta-se que os tamanhos das partículas estão relacionados à tecnologia aplicada (gaseificação ou combustão), às condições operacionais (granulometria e composição do carvão, temperatura, etc) e metodologias de análise.

As as partículas de cinza volante, menores que 10 µm, influenciam no aumento da resistência mecânica até os 28 dias de idade, e as partículas com diâmetro de 10 µm a 45 µm, ganho de resistência mecânica nas idades superiores aos 28 dias, enquanto nas acima de 45 µm, nenhuma influência no ganho de resistência.

Ainda, a finura da cinza volante é o principal fator que afeta sua qualidade, podendo contribuir para a redução do índice de eficiência térmica (°C/MPa) por aumentar a resistência à compressão em concretos após 28 dias, sem alterar significativamente a elevação adiabática de temperatura dos concretos (Matos, 2019).

# 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 23a, apresenta a análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da CV-I, com magnitude de x200. Na imagem, observa-se partículas majoritariamente esféricas, com superfícies lisas e distribuição granulométrica homogênea, características que favorecem o empacotamento, a fluidez e a densificação da matriz, sendo, portanto, adequada para aplicação em concretos (Duan *et al.*, 2023). E a Figura 23b, apresenta a MEV com magnitude de x1000.

Já a Figura 24a (x200), mostra partículas com morfologia irregular, angulosa e porosa, formando aglomerados não uniformes sobre a superfície analisada. Além disso, a presença de trincas visíveis na matriz sugere tensões internas ou fragilidade estrutural (Ma *et al.*, 2021). Essa combinação de fatores resultou em baixa eficiência pozolânica prática e propriedades reológicas inadequadas, inviabilizando o uso da CV-II como adição mineral em concretos. E a Figura 24b, apresenta a MEV com magnitude de x1000.

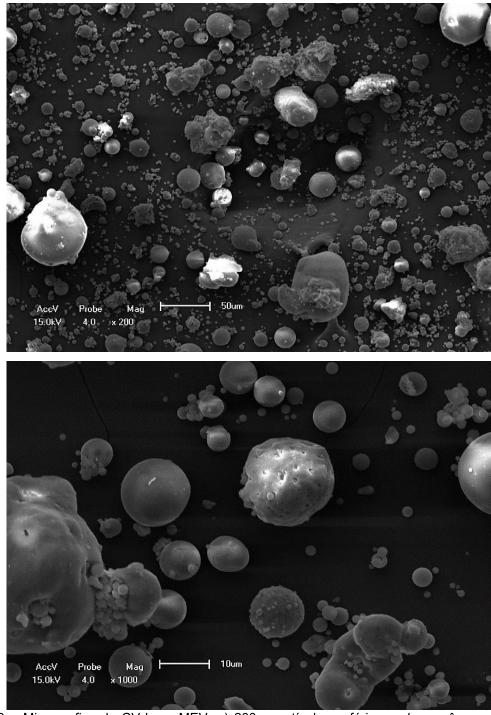


Figura 23 – Micrografias da CV-I por MEV: a) 200x, partículas esféricas e homogêneas; b) 1000x, superfície lisa e baixa porosidade.

A Figura 24 mostra micrografias da CV – II. Observa-se pontos claros em uma matriz escura, bem como, a presença de aglomerados com dimensão variada e distribuições heterogêneas. Este tipo de morfologia não garante um bom resultado quando o objetivo é melhorar o desempenho mecânico de concretos.

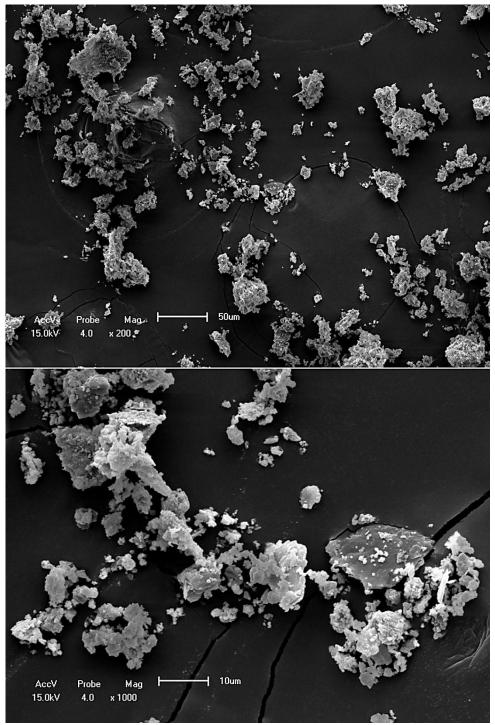


Figura 24 – Micrografias da CV-II por MEV: a) 200x, partículas irregulares e porosas; b) 1000x, aglomerados heterogêneos e trincas na matriz.

# 4.1.5 Chapelle Modificado

Para a determinação do teor de cal fixado por atividade pozolânica das cinzas volantes, foi realizdo o ensaio de Chapelle modificado. A Tabela 13 apresenta os teores de cal fixados [Ca(OH)<sub>2</sub>/g] pelas cinzas volantes.

Tabela 13 - Atividade pozolânica chapelle para a CV - I e CV - II (mgCa(OH)2/g)

•			` • • •
	Ordem	Amostra	Atividade pozolânica
	1	CV - I	763,2240
	2	CV – I	718,8720
	1	CV – II	348,8174
	2	CV – II	319,8999

Destaca-se a alta atividade da CV - I e o baixo valor apresentado pela CV - II. Para que um material possa ser considerado uma pozolana, ao ser utilizado em substituição parcial ao cimento Portland, deve apresentar um consumo mínimo de CaO de 330,0 miligramas por grama de pozolana. Por estequiometria, esse valor corresponde a 435,6 mg de Ca(OH)2/g de pozolana. Sendo assim, com os resultados do ensaio de Chapelle modificado, como esperado, a CV – I se enquadra como uma pozolana (ASTM C 61825).

# 4.1.6 Seleção da CV

A caracterização físico-química e morfológica das CV-I e CV-II revelou diferenças significativas entre os materiais, que impactam diretamente sua aplicabilidade como substitutas parciais do cimento em matrizes cimentícias. Diversas técnicas foram empregadas para esta análise, incluindo difração de raios X (DRX), análise granulométrica, fluorescência de raios X (FRX), granulometria à laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o ensaio de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado.

A análise dos difratogramas revelou que a amostra CV-I apresenta predominância de fases amorfas, com halo difuso entre 15° e 35° (2θ), indicando presença de sílica amorfa e, portanto, maior potencial pozolânico. Também contém quartzo, hematita e calcita em menor intensidade. Já a CV-II é majoritariamente cristalina, com picos intensos de quartzo, calcita e hematita, o que indica menor reatividade. Assim, a CV-I se destaca como material pozolânico, enquanto a CV-II atua mais como carga mineral inerte.

A análise da cristalinidade das amostras CV - I e CV - II, pelo método de separação simples de áreas (SSA), evidenciou que a CV - I apresent cristalinidade de 34,98%, indicando maior presença de fases amorfas, possivelmente devido à maior reatividade pozolânica. Já a CV - II, com 64,69% de cristalinidade, revela uma estrutura mais ordenada e consolidada. Assim, conclui-se que a CV - I é mais amorfa em comparação à CV - II.

Quanto à composição química, apenas a CV-I atendeu plenamente aos critérios estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 2015) para ser classificada como material pozolânico, apresentando a soma de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superior a 70% e teor de SO<sub>3</sub> inferior a 5%. A CV-II, por outro lado, apresentou valores aquém dos exigidos, não sendo enquadrada como pozolana conforme a referida norma.

A análise granulométrica revelou que ambas as cinzas possuem partículas finas, com diâmetro médio de 34,47 µm para a CV-I e 21,25 µm para a CV-II.

A distribuição de partículas da CV-I, com proporção significativa na faixa de 10–45 µm favorece o ganho de resistência mecânica em idades superiores a 28 dias, comportamento desejável em concretos estruturais duráveis.

A análise morfológica por MEV reforçou a superioridade da CV-I para uso em concreto. Observou-se predominância de partículas esféricas com superfície lisa e baixa porosidade, características que contribuem para melhor empacotamento no compósito cimentício, redução da demanda de água e melhora das propriedades mecânicas. A CV-II, ao contrário, apresentou morfologia irregular e matriz heterogênea, fatores que podem comprometer o desempenho do concreto.

O ensaio de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado confirmou o elevado potencial reativo da CV-I, com valores médios de consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> superiores a 700 mg/g, superando o valor mínimo de 435,6 mg/g estabelecido pela norma NBR 15895 (2010). A CV-II, por outro lado, não atingiu esse critério, com média inferior a 350 mg/g, não sendo, portanto, considerada pozolana reativa.

Com base nesse conjunto de análises, conclui-se que a CV-l apresenta propriedades mineralógicas, químicas, físicas e morfológicas mais favoráveis à aplicação como material pozolânico em substituição parcial ao cimento Portland. Sua elevada amorficidade, composição química compatível, morfologia esférica e atividade pozolânica comprovada a colocaram como uma alternativa técnica e ambientalmente viável para o desenvolvimento de concretos mais sustentáveis.

## 4.2 Ensaios mecânicos

Os procedimentos de moldagem, adensamento, cura e rompimento se deu de forma padronizada. Foram preparados corpos de prova com traço REF, bem como, corpos de prova contendo 5, 10 e 15% de CV-I em substituição ao cimento Portland. A Figura 25 mostra o processo de dosagem e moldagem do concreto.

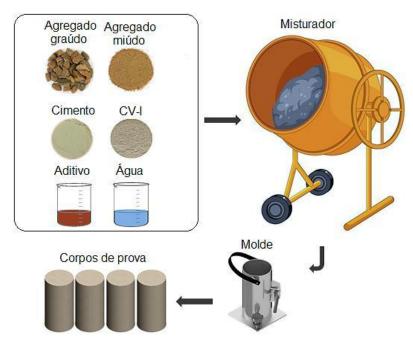


Figura 25 – Processo de dosagem e moldagem do concreto.

Na Tabela 14 estão sumarizados os resultados dos ensaios mecânicos, e a Tabela 15, apresenta os resultados dos corpos de prova REF.

Tabela 14 – Valores observados do ensaio mecânico

Mistura	tra_conc	fat_ac	temp_cura	Resistência
Mistura	$(\%) x_1$	$x_2$	$x_3$	(MPa)
1	5	0,58	28	22,28
2	15	0,58	28	21,11
3	5	0,62	28	18,98
4	15	0,62	28	17,88
5	5	0,60	14	19,03
6	15	0,60	14	16,26
7	5	0,60	42	22,99
8	15	0,60	42	19,13
9	10	0,58	14	24,03
10	10	0,62	14	22,42
11	10	0,58	42	31,20
12	10	0,62	42	29,98
13	10	0,60	28	28,51
14	10	0,60	28	28,27
15	10	0,60	28	27,98

Tabela 15 – Valores observados do ensaio mecânico (REF)

Mistura	F	Resistência (MPa)			
RFF -	14 dias	28 dias	42 dias		
KEF -	21,06	23,29	24,46		

O concreto com 10% de CV manteve desempenho superior nas idades avaliadas. A diferença de resistência entre os traços com CV e o traço REF evidenciou que a adição de CV, quando bem dosada e acompanhada de cura adequada, melhora significativamente a resistência à compressão do concreto. Esses resultados também reforçam o potencial da CV como adição pozolânica eficiente e sustentável, contribuindo para a durabilidade e desempenho mecânico do material.

Para estudar as condições ótimas do processo, foram analisados de forma simultânea as superfícies de resposta e os contornos. A Figura 26 apresenta os gráficos de superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita), correlacionando as variáveis com a resistência mecânica.

De acordo com a Figura 26a, fixou-se a variável não preditora (temp\_cura) em seu valor médio (28 dias) e as variáveis fat\_ac e tra\_conc foram confrontados com a região ótima para a resposta. Neste caso, observou-se que a resistência é intensificada à medida que o valor de fat\_ac se aproxima do seu nível mínimo (0.58) e o tra\_conc está na faixa de 8 a 11% de CV.

Na Figura 26b, o fat\_ac foi mantido constante (0.60) e as variáveis tra\_conc e temp\_cura foram correlacionadas com a região ótima. Verificou-se, com essas condições, que a resistência tende a aumentar quando o temp\_cura se aproxima do seu maior nível estudado (42 dias) e o tra\_conc permanece na faixa de 8 a 11%.

Já na Figura 26c, fixou-se o valor médio do tra\_conc e as variáveis fat\_ac e temp\_cura foram correlacionadas com a região ótima. Observou-se que a redução do fat\_ac para os seu menor nível e o aumento de temp\_cura para o seu maior nível, favoreceu o aumento da resistência.

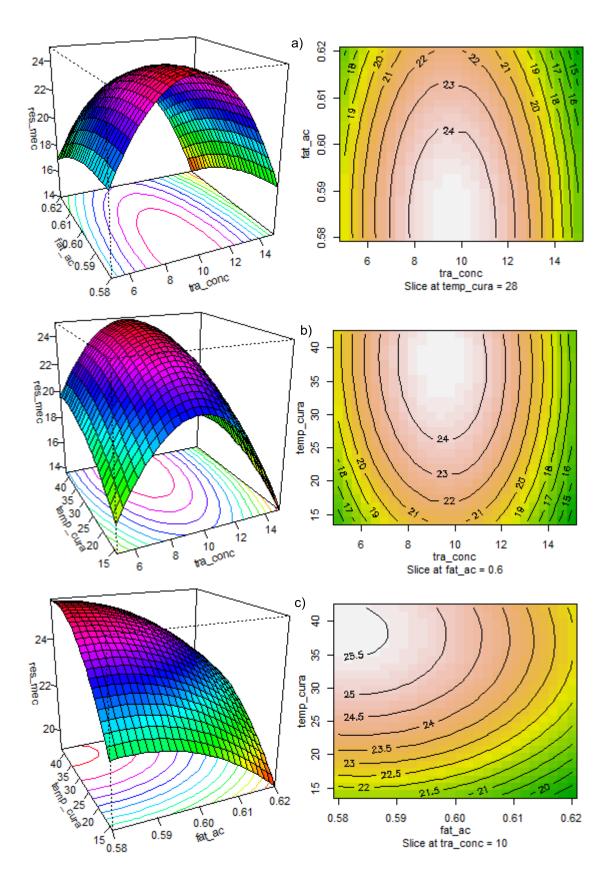


Figura 26 – Gráficos de superfície de resposta (esquerda) e de contorno (direita) para a resistência à compressão.

Com base no delineamento experimental Box-Behnken, os valores ótimos sugeridos para o traço de concreto foram: 9,52% de substituição de cimento por CV (tra\_conc), fator água/cimento (fat\_ac) de 0,53 e tempo de cura de 38 dias (temp\_cura). Este traço está em em concordância com os resultados experimentais obtidos. O ajuste do modelo foi de R<sup>2</sup> = 0,9254 e a equação (20) do modelo quadrático (em termos codificados) é mostrado abaixo:

$$Y = 24.2533 - 1.25x1 - 1.42x2 + 1.81x3 - 0.2325x1.x2 - 0.2975x1.x3 - 0.1525x2.x3 - 6.6354x1^2 - 0.8054x2^2 - 1.2904x3^2$$
(20)

Esses parâmetros indicam um equilíbrio entre reatividade pozolânica e desempenho mecânico, contribuindo para a melhoria da durabilidade e redução da permeabilidade, mantendo uma boa hidratação da matriz.

O tempo de cura de 38 dias favorece o desenvolvimento de reações pozolânicas tardias, que são características da CV, promovendo ganho de resistência ao longo do tempo. Assim, esses valores configuram uma formulação tecnicamente otimizada para desempenho balanceado entre resistência, trabalhabilidade e durabilidade.

## 4.3 Ensaios Eletroquímicos

Os resultados apresentados referentes ao processo acelerado de exposição à cloretos, com a utilização de ciclos de secagem e molhagem durante 30 semanas (210 dias), são apresentados a seguir. Para investigar o comportamento eletroquímico dos materiais frente à ação dos íons cloreto, foram realizados ensaios de curvas de polarização e EIE e por fim, foi analisado o comportamento dielétrico do concreto.

## 4.3.1 Curvas de Polarização

A Figura 27 mostra uma curva de polarização "característico", para demonstrar a forma a qual foi realizada a extrapolação gráfica da porção linear, entre  $\pm$  300 mV em relação ao  $E_{corr}$  e para determinação da  $i_{corr}$ . Na curva estão indicadas as reações anódica (oxidação da armadura) e catódica (redução do oxigênio).

No eixo x, tem-se o E (mV): Potencial e no eixo y:  $\log(|i|/\mu A \cdot cm^2)$ : Logaritmo da densidade de corrente (magnitude de corrente associada à corrosão). Quanto menor o valor de  $i_{corr}$ , menor a taxa de corrosão. Também foram destacados dois parâmetros eletroquímicos importantes:  $E_{corr}$ : Potencial de corrosão (Potencial em que ocorre o

equilíbrio entre as reações de oxidação e redução) e *i<sub>corr</sub>*: Densidade de corrente de corrosão, relacionada diretamente com a taxa de corrosão do material.

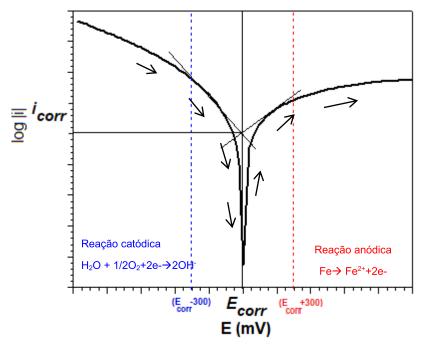
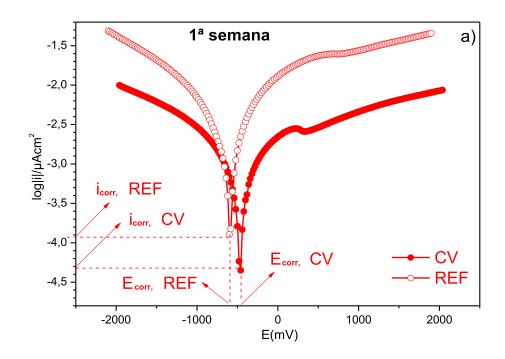


Figura 27 – Curva de polarização demonstrativa para determinação do  $E_{corr}$  e  $i_{corr.}$ 

Os gráficos a seguir, mostram as curvas de polarização medidas para o concreto REF e para as amostras com CV após a  $1^a$  semana, Figura 28a e após a  $30^a$  semanas (28b) de ciclos de molhagem e secagem, nelas, estão mostradas curvas para análise da variação do  $E_{corr}$  e da  $i_{corr}$  comparando-se os traços.



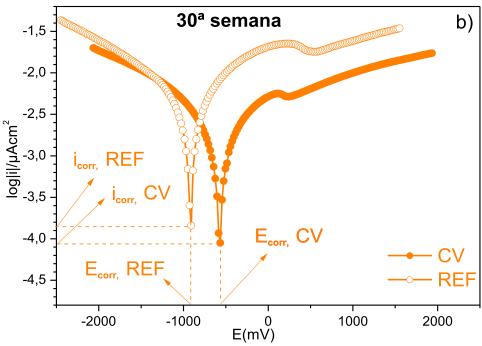


Figura 28 – Curvas de polarização, para análises comparativa do  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ , analisado na 1ª e 30ª semana.

Observa-se na Figura 28(a) que o concreto com CV, após a 1ª semana em meio corrosivo, apresenta menor densidade de corrente e potencial de corrosão mais nobre em comparação ao concreto REF, indicando maior resistência à corrosão. Isso se deve à ação pozolânica da CV, que reduz a porosidade e aumenta a resistividade elétrica do concreto, dificultando a penetração de agentes agressivos (Campos *et al.*, 2018).

Gaikwad e Sathe (2023) também destacam que concretos com CV apresentam menor taxa de corrosão e maior estabilidade eletroquímica. Resultados semelhantes foram observados por Ho e Huynh (2024), reforçando a eficácia da CV na proteção das armaduras.

A Tabela 16, apresenta os valores de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  e Taxa de corrosão dos corpos de prova na 1<sup>a</sup> semana.

Tabela 16 – Valores de <i>Ecorr</i> , <i>i</i> corr e Taxa de corrosão 1ª semana							
Amostras	E <sub>corr</sub> (mV)	log i /(μΑ/cm²)	i <sub>corr</sub> (μΑ/cm²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)			
REF	- 612	-3,91	1,23 × 10 <sup>-4</sup>	$1,43 \times 10^{-6}$			
CV	- 459	-4,34	$4,57 \times 10^{-5}$	5,31 × 10 <sup>-7</sup>			

Na 30<sup>a</sup> semana de exposição, Figura 28b, o concreto com CV ainda apresenta densidade de corrente de corrosão menor e potencial de corrosão mais nobre que o

concreto REF, confirmando a proteção prolongada proporcionada pela CV. Esse efeito se relaciona à microestrutura mais densa e maior resistividade elétrica do concreto com CV, retardando a corrosão da armadura.

Hoque *et al.* (2023) investigaram o desempenho eletroquímico de concretos binários com cinza volante sob transporte acelerado de cloretos e relataram  $i_{corr}$  significativamente mais baixo e  $E_{corr}$  mais nobre, corroborando os resultados desta pesquisa sobre efeito protetor prolongado da CV.

Miyata, Ueda e Tsukagoshi (2015) investigaram a resistência à corrosão de armaduras de aço em concreto com CV, utilizando curvas de polarização. Os resultados mostraram que a adição de CV reduziu a taxa de corrosão da armadura, especialmente quando substituiu parcialmente o agregado fino. O efeito de supressão foi mais pronunciado a  $20^{\circ}$ C, diminuindo com o aumento da temperatura. Esses resultados indicam que o CV melhora a durabilidade do concreto em ambientes com cloretos. A Tabela 17, apresenta os valores de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  e Taxa de corrosão dos corpos de prova na  $30^{\circ}$  semana (210 dias).

Tabela	Tabela 17 – Valores de <i>E<sub>corr</sub></i> e <i>i<sub>corr</sub></i> e Taxa de corrosão 30 <sup>a</sup> semana							
Amostras	E <sub>corr</sub> (mV)	log i /(μΑ/cm²)	i <sub>corr</sub> (μΑ/cm²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)				
REF	- 907	-3,82	1,51 × 10⁻⁴	$1,95 \times 10^{-6}$				
CV	- 545	-4,04	$9,12 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-6}$				

Miranda *et al.* (2017) em seu estudo sobre a resistência à corrosão em concretos com CV, observaram que as curvas de polarização apresentaram um comportamento típico de Tafel. Os resultados mostraram que os concretos com maior incorporação de CV apresentaram valores de *icorr* menores, o que reforça o papel da CV na melhora das matrizes cimentícias, além de contribuir para a redução da permeabilidade a agentes agressivos. A Tabela 18, apresenta um resumo geral das 30 semanas analisadas.

Tabela 18 – Síntese dos resultados obtidos a partir das curvas de polarização ao longo de 30 semanas.

D. H. H.	Ciclo 1 1º semana		Ciclo 2 4º semana	
Resultados eletroquímicos				
eletroquillicos	REF	CV	REF	CV
E <sub>corr</sub> (mV)	-612	-459	-562	-398
i <sub>corr</sub> (µAcm <sup>-2</sup> )	1,23 × 10⁻⁴	4,57 × 10⁻⁵	1,27 × 10⁻⁴	$4,65 \times 10^{-5}$
$b_a$ (mV)	250,6	311,4	255,8	315,7
$b_c$ (mV)	313,1	248,5	318,2	253,9
Taxa de corrosão (µm/ano)	$1,43 \times 10^{-6}$	$5,30 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$5,40 \times 10^{-7}$
EI (%)		62,85		63,39

Descritorios	Ciclo 3 7º semana		Ciclo 4 10º semana	
Resultados				
eletroquímicos	REF	CV	REF	CV
E <sub>corr</sub> (mV)	-535	-326	-507	-323
<i>i<sub>corr</sub></i> (μAcm⁻²)	1,29 × 10⁻⁴	$4,66 \times 10^{-5}$	1,34 × 10⁻⁴	$5,08 \times 10^{-5}$
$b_a$ (mV)	258,2	320,7	262,9	326,4
$b_c  (mV)$	322,6	258,2	324,5	263,7
Taxa de corrosão (µm/ano)	1,50 × 10 <sup>-6</sup>	$5,41 \times 10^{-7}$	1,55 × 10 <sup>-6</sup>	$6,13 \times 10^{-7}$
EI (%)		63,88		60,60

Dooulto do o	Ciclo 5 13º ensaio		Ciclo 6 16º semana	
Resultados				
eletroquímicos	REF	CV	REF	CV
E <sub>corr</sub> (mV)	-482	-313	-461	-284
<i>i<sub>corr</sub></i> (μAcm <sup>-2</sup> )	1,37 × 10⁻⁴	$5,28 \times 10^{-5}$	1,39 × 10⁻⁴	$5,34 \times 10^{-5}$
$b_a  (mV)$	269,1	330,2	274,1	336,8
$b_c  (mV)$	330,1	269,1	334,9	273,9
Taxa de corrosão (µm/ano)	1,59 × 10 <sup>-6</sup>	$6,13 \times 10^{-7}$	1,61 × 10 <sup>-6</sup>	$6,20 \times 10^{-7}$
EI (%)		61,46		61,58

Descritorios	Ciclo 7 19º semana		Ciclo 8 22º semana	
Resultados eletroquímicos				
	REF	CV	REF	CV
E <sub>corr</sub> (mV)	-480	-336	-599	-500
<i>i<sub>corr</sub></i> (μAcm⁻²)	1,41 × 10⁻⁴	$7,41 \times 10^{-5}$	1,48 × 10⁻⁴	$8,42 \times 10^{-5}$
$b_a$ (mV)	280,1	340,2	282,1	341,7
$b_c$ (mV)	340,8	278,3	342,1	283,3
Taxa de corrosão (µm/ano)	$1,64 \times 10^{-6}$	$8,60 \times 10^{-7}$	$1,72 \times 10^{-6}$	$9,77 \times 10^{-7}$
EI (%)		47,45		43,11

Descritedes	Ciclo 9 25º semana		Ciclo 10 30° semana	
Resultados eletroquímicos				
eietroquimicos	REF	CV	REF	CV
E <sub>corr</sub> (mV)	-773	-574	-907	-545
<i>i<sub>corr</sub></i> (μAcm⁻²)	1,49 × 10⁻⁴	$8,58 \times 10^{-5}$	1,51 × 10⁻⁴	$9,12 \times 10^{-5}$
$b_a$ (mV)	283,1	342,5	286,5	347,3
$b_c$ (mV)	344,4	285,1	345,3	289,5
Taxa de corrosão (µm/ano)	$1,73 \times 10^{-6}$	$9,96 \times 10^{-7}$	$1,75 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-6}$
EI (%)		42,42		39,60

A análise dos coeficientes de Tafel,  $b_a$  (anódico) e  $b_c$  (catódico), ao longo das 30 semanas de ensaio, mostrou diferenças significativas entre os concretos.

O coeficiente anódico  $b_a$  (anódico) no REF apresentou crescimento gradual de 250,6 mV para 286,5 mV, indicando um leve aumento da resistência à oxidação da armadura com o tempo. Em contrapartida, os valores  $b_a$  no concreto com CV foram mais altos, variando de 311,4 mV a 347,3 mV, o que demonstra uma evolução contínua da passivação da armadura e maior dificuldade para a ocorrência de reações de oxidação, refletindo uma menor suscetibilidade à corrosão anódica.

Quanto ao coeficiente  $b_c$  (catódico), observou-se um crescimento de 313,1 mV para 345,3 mV no REF, enquanto no CV os valores aumentaram de 248,5 mV para 289,5 mV. Ainda que ambos apresentem tendência de crescimento, o  $b_c$ , no CV permaneceu inferior ao do REF, o que indica menor facilidade para as reações catódicas, como a redução de oxigênio. Esses dados confirmam que o concreto com CV apresenta comportamento eletroquímico mais estável e maior resistência à corrosão ao longo do tempo.

Isso implica que aumentar  $b_a$  e reduzir  $b_c$  leva a um maior B (Equação 7), o que diminui a  $i_{corr}$ , indicando menor taxa de corrosão (Zhang *et al.*, 2021).

Resultados semelhantes foram encontrados por Kumar *et al.* (2024), que aplicaram curvas de polarização para avaliar concretos auto-adensáveis contendo até 40% de CV. Observou-se que os concretos com maior teor de CV apresentaram menores taxas de corrosão e curvas de Tafel mais estáveis, atribuídas à densificação da matriz e à passivação eficiente da armadura, compatíveis com a elevação dos coeficientes  $b_a$  e a redução de  $b_c$ .

Phuong et al. (2019), também observaram aumento no coeficiente anódico  $b_a$  e redução no coeficiente catódico  $b_c$  com 30 % de CV, especialmente em meio com cloretos, resultado atribuído à densificação da matriz que favoreceu a passivação da armadura.

## 4.3.2 Impedância Eletroquímica

## 4.3.2.1 Diagramas de Nyquist

Para uma melhor visualização e avaliação do comportamento eletroquímico nas 30 semanas alalisadas, e comparação dos concretos, foram apresentados os diagramas de Nyquist. E de forma mais clara, o estudo do comportamento da curva e

o estabelecimento da correlação entre os processos eletroquímicos pelo diagrama de Bode. As semanas apresentadas para os diagramas de Bode foram: 1ª, 10ª, 19ª e 30ª (apenas as semanas onde há alterações significativas, isto é, onde ocorrem modificações no comportamento da curva).

As representações de Bode, juntamente com Nyquist são muito utilizadas na literatura. Elas consistem na representação de logaritmo do módulo de impedância  $\log |Z|$  e ângulo de fase ( $\Theta$ ) correspondente ao valor |Z| em função do logaritmo da frequência.

De modo a verificar a magnitude, em termos de valores absolutos, das propriedades interpretadas a partir dos dados da caracterização por EIE nos diagramas de Nyquist, os dados foram analisados matematicamente através do ajuste de circuitos elétricos equivalentes.

Sabe-se que, o primeiro semicírculo do circuito, a região de altas freqüências, representa as características do concreto em si e pode ser analisado como um circuito composto de resistores (R) e capacitores (Q/CPE) (processo de transferência de carga) (Tabarelli, 2020).

Já o segundo processo, caracterizado na região de baixas freqüências, representa a interface entre armadura e o concreto, além dos elementos resistores e capacitores também é identificada por mecanismos de difusão iônica, elemento de Warburg no circuito (W) (Bragança, 2014).

O fundamento na aplicação de circuitos equivalentes leva em consideração o comportamento da célula eletroquímica (Figura 16) utilizada durante as medidas de EIE. Além disso, há um efeito resistivo da solução de íons representada por R<sub>s</sub> (resistência da solução).

Como a  $R_p$  equivale à resistência a transferência de carga (diâmetro do semicírculo) sabe-se que houve aumento da resistência de polarização pelo aumento do diâmetro do semicírculo.

A Figura 29 mostra a representação esquemática da interface aço/concreto onde, I representa a interação barra aço/concreto, última parte do circuito, II representa a interação com o concreto e III o material poroso cimentício e a resistência da solução eletrolítica.

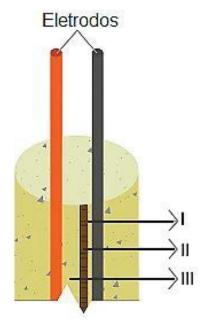
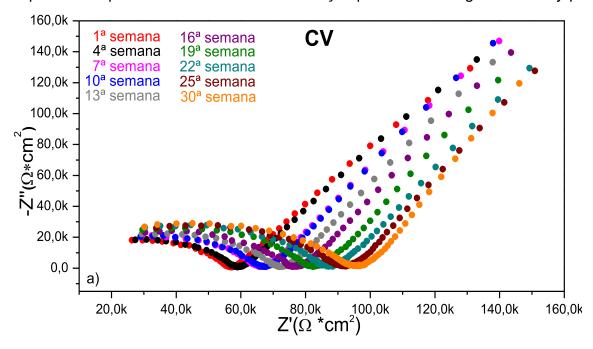


Figura 29 – Esquema das camadas de acordo com o circuito equivalente proposto. As camadas representadas são I (Aço), II (concreto) e III (solução porosa). Fonte: Tabarelli (2020).

As Figuras 30(a-b), apresentam os diagramas de Nyquist (Z' vs Z") para avaliação do comportamento eletroquímico, refletindo a evolução da resistência à corrosão em função do tempo, dos concretos CV e REF ao longo de 30 semanas. De modo a verificar a magnitude, em termos de valores absolutos, das propriedades interpretadas a partir dos dados da caracterização por EIE nos diagramas de Nyquist.



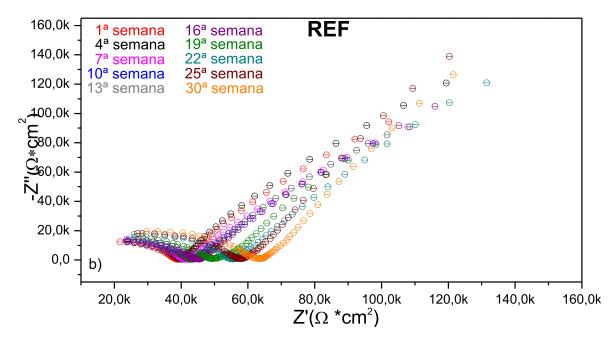


Figura 30 – Curvas de Nyquist para 1ª semana a 30ª semana.

A evolução da R<sub>p</sub> ao longo das 30 semanas de ensaio evidencia diferenças no desempenho eletroquímico entre os concretos REF e CV. De maneira geral, o concreto com CV apresentou valores de R<sub>p</sub> superiores, refletindo maior resistência à transferência de carga na interface aço-concreto e, portanto, menor suscetibilidade à corrosão das armaduras embutidas.

Estes resultados tem uma ligação direta com a morfologia das cinzas. Na CV-I, a formação adicional de C-S-H preenche poros e reduz a conectividade da fase aquosa, dificultando o transporte de íons agressivos (como Cl<sup>-</sup> e CO<sub>2</sub>), o que se reflete no aumento da Rp. E a compactação da matriz dificulta o fluxo de corrente e a migração iônica, refletindo-se no aumento da resistência à transferência de carga (maior Rp) nas medições de impedância (Ortega, 2017; Zhu *et al.*, 2023).

Nas semanas iniciais (1 a 10), comparando a resistência elétrica, o concreto CV teve valor médio do grupo amostral de  $R_p$  variando de  $2.892,2\,\Omega.cm^2$  a  $3.568,6\,\Omega.cm^2$  (aumentou 23%), enquanto no REF os valores ficaram entre  $2.244,3\,\Omega.cm^2$  e  $2.367,9\,\Omega.cm^2$  (aumentou 18%). Essa diferença inicial está atribuída ao início do processo de refinamento da microestrutura promovido pela reação pozolânica da CV que contribue para a resistência eletroquímica desde os primeiros dias. Os resultados do grupo amostral nas semanas (1-10) são representativos e aceitáveis (Albert e Zhang, 2010; Tabarelli, 2020).

A diferença entre os valores se acentuou entre as semanas intermediárias (11 e 18), quando o concreto com CV manteve  $R_p$  entre 2.981 e 3.894  $\Omega$ .cm², enquanto o REF variou de forma menos estável entre 2.295 e 2.541  $\Omega$ .cm², devido à maior penetração de íons cloreto. Fan *et al.* (2022), concretos com 30 a 40% de CV apresentam coeficientes de difusão até seis vezes menores, por preencherem vazios e bloquearem caminhos iônicos.

Nas semanas finais (19 a 30), o concreto com CV alcançou  $R_p$  superior a  $3.920\,\Omega.\text{cm}^2$  (máximo de  $4.241\,\Omega$  na  $25^o$  semana ), evidenciando a estabilização da camada passiva e maior resistência à corrosão. No entando, o REF apresentou  $R_p$  entre 2.547 e  $2.915\,\Omega.\text{cm}^2$ . Isso reforça Gaikwad e Sathe (2023), que relatam efeitos benéficos da CV na corrosão após 90 dias, pois a reação pozolânica consome  $Ca(OH)_2$ , formando produtos cimentícios mais densos.

A resposta elétrica aferida indica que a geometria da microestrutura do concreto CV e dificuldade de circulação da água possui uma maior capacitância na interface eletrodo/eletrólito na região de altas frequências (Rajhans *et al.*, 2018; Revilla-Cuesta *et al.*, 2020). Sendo assim, o concreto CV possui maior resistência elétrica e maior resistência a transferência de carga, logo resistência a corrosão da armadura, se comparado com o REF submetido as mesmas condições e com a mesma resistência mecância.

Nesta pesquisa os circuitos equivalentes seguem os modelos [R(RQ)(RQ)] e [R(RQ)(R[QW])] encontrados para a primeiras e última semana, respectivamente (Gnedenkov *et al.*, 2018).

A Figura 31 apresenta o modelo de circuito equivalente proposto para o ciclo inicial (1ª semana) e a Figura 32 para o ciclo final (30ª semana) dos diagramas de Nyquist.

Figura 31 – Modelo de Circuito Equivalente Proposto para a primeira semana [R(RQ)(RQ)].

Figura 32 – Modelo de Circuito Equivalente Proposto para a última semana [R(RQ)(R[QW])].

No circuito, a primeira resistência é a resistência da solução eletrolítica (Rs) onde o material a base de cimento e o concreto como meio poroso testa suas propriedades elétricas em seus poros devido sua estrutura capilar e a solução eletrolítica na transição interfacial.

A segunda parte dos circuitos representados um resistor (R1) em paralelo com um capacitor (Q1/CPE1) que representam a transferência de carga no concreto, onde a capacitância formada pela dupla camada do eletrodo/concreto.

A última parte dos circuitos que diferem nos modelos, representa a transferência de massa (processo difusional) na interface barra de aço/concreto onde o elemento de impedância de Warburg é inserido para refletir as características da difusão de massa (Xian *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2019).

A interpretação do circuito equivalente na interface aço/concreto não é uma tarefa simples, existem diferentes processos que tem uma resposta de impedância (Ribeiro *et al.*, 2016). É interessante também citar que a resistência ao deslocamento nos diagramas de Nyquist geralmente é desconsiderada neste método. O autor ainda aborda a presença de um semicírculo em regiões de baixas frequências que demostra a resistência do vergalhão (barra de aço) e presença de corrosão.

Do ponto de vista do circuito equivalente adotado ([R(RQ)(RQ)] e [R(RQ)(R[QW])]), a maior  $R_p$  observada no concreto com CV indica um sistema mais passivo e menos permeável, como também observado por Jung *et al.* (2018), que reportaram redução de 58% nos coeficientes de difusão de cloretos após 180 dias, mesmo em concretos fissurados com CV.

Portanto, a análise comparativa da R<sub>p</sub> ao longo das semanas evidencia, de forma clara, que a adição de CV promove um aumento da resistência à corrosão, proporcionando ganhos contínuos em durabilidade, especialmente em exposições prolongadas. Os dados obtidos neste estudo são consistentes com a literatura recente e sustentam a recomendação do uso da CV como adição mineral estratégica para a mitigação da corrosão em estruturas de concreto armado.

Para confirmação dos circuitos equivalentes propostos nas Figuras 28 e 29, as Figuras 33 e 34 apresentam o diagrama de Nyquist correspondente as medidas experimentais e as medidas calculadas através do circuito elétrico equivalente encontrado (*fitting*) para a 1ª, 10ª, 19ª e 30ª semanas. Com isso, verificou-se a confiabilidade do modelo pelo ajuste das curvas.

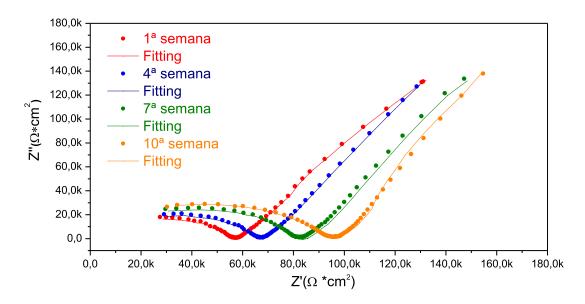


Figura 33 – Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIE do concreto CV para a 1ª, 10ª, 19ª e 30ª semanas e respectivo fitting.

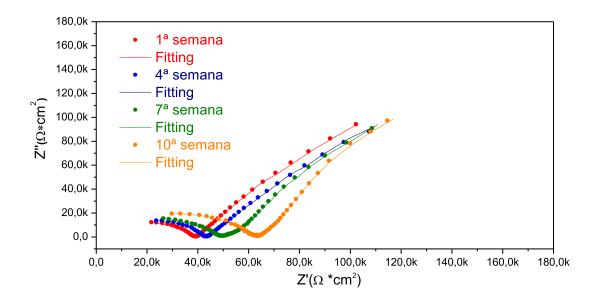


Figura 34 – Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIE do concreto REF a 1ª, 10ª, 19ª e 30ª semanas e respectivo fitting.

A análise dos diagramas de Nyquist evidencia um excelente ajuste do modelo de fitting aos dados experimentais ao longo das semanas avaliadas. As curvas simuladas acompanham a trajetória dos dados experimentais, especialmente nos arcos semicirculares principais e nas regiões de baixa frequência, onde os efeitos de difusão e transferência de carga se tornam mais pronunciados (Liu *et al.*, 2023).

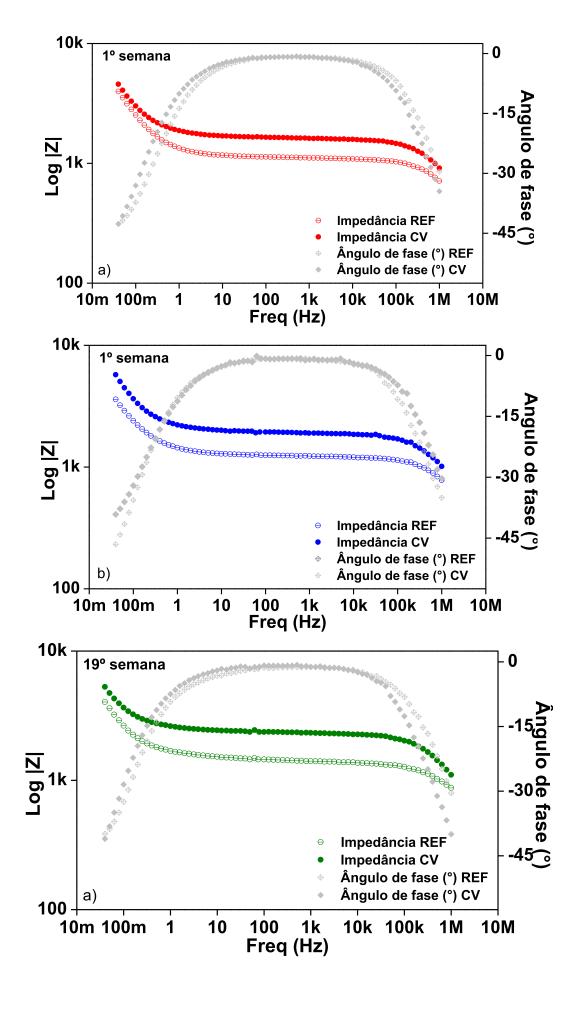
Essa boa correlação entre os pontos experimentais e o modelo indica que o circuito equivalente adotado, composto por elementos resistivos e capacitivos com possível inclusão de impedância de Warburg foi eficaz em representar os processos eletroquímicos ocorrendo na interface aço-concreto (Tabarelli, 2020).

Na modelagem dos circuitos equivalentes para os grupos amostrais, aplicou-se o teste estatístico do qui-quadrado (x²) para verificar a concordância entre os dados experimentais e os valores teóricos obtidos.

Os dados experimentais de EIE ajustaram-se as equações obtidas pela simulação (circuito equivalente) apresentando uma concordância aceitável com o valor qui-quadrado na ordem de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-5</sup> (Zhang *et al.*, 2024). Este parâmetro leva a conclusão que o circuito equivalente proposto, mesmo sendo representado de uma forma simplificada, verifica consistência nos dados.

#### 4.3.2.2 Diagramas de Bode

As Figuras 35(a-d) representam os diagramas de Bode para as amostras estudas ao longo das semanas para CV e REF. O diagrama de Bode representa os valores medidos do EIE plotados com a impedância total (|Z|) e ângulo de fase pela frequência.



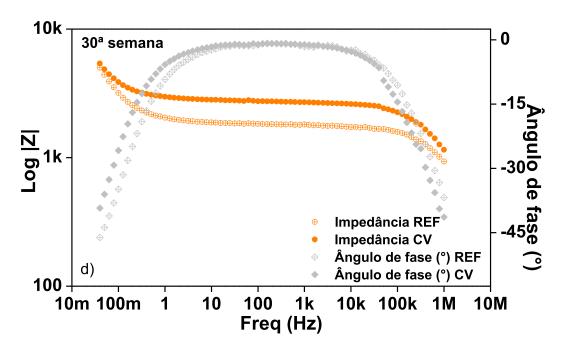


Figura 35 – Gráfico de Bode para a 1<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 19<sup>a</sup> e 30<sup>a</sup> semanas.

Observa-se que os diagramas de Bode analisados 1ª, 10ª, 19ª e 30ª mostram um aumento contínuo do módulo da impedância (|Z|) para o concreto com CV, indicando o desenvolvimento de uma microestrutura progressivamente mais densa e resistente ao transporte de íons. Esse comportamento está de acordo com os resultados apresentados por Tabarelli, (2020), em que o módulo |Z| aumentou de forma gradual até o 78º ciclo para amostras de concreto convencional e autoadensável, antes de sofrer uma leve queda no 86º ciclo devido à degradação por cloretos.

O plateau resistivo, característico da região intermediária das curvas de Bode e representativo da resistência elétrica do concreto (R<sub>1</sub>), é claramente visível nas curvas do CV, sugerindo a presença de uma matriz menos porosa e mais resistente ao fluxo elétrico. Esse comportamento também foi descrito por Kim *et al.* (2020) e Shen (2019).

Em relação ao ângulo de fase (θ), este tende a se deslocar para menores frequências com o passar do tempo nos concretos com CV, o que indica aumento na constante de tempo associada à interface aço/concreto. Esse comportamento referese a materiais onde ocorre formação de um filme passivo mais estável, o que também foi destacado na pesquisa de Tabarelli, (2020), sobretudo nas análises dos ciclos avançados (78 e 86), com ângulo de fase crescendo de 5° para 20° nas baixas frequências. Já nas amostras REF, o aumento é menos expressivo e mais oscilante

ao longo das semanas, refletindo menor estabilidade eletroquímica, fenômeno compatível com a ausência de adições minerais refinadoras de poros.

As regiões de alta frequência (acima de 10<sup>4</sup> Hz) estão associadas ao comportamento da matriz cimentícia e refletem a conectividade dos poros. O CV apresentou um comportamento semelhante a pesquisa descrito por Liu *et al.* (2023), com inclinações mais suaves e maior módulo de impedância, indicando matriz menos conectada e de menor condutividade.

Nas regiões de baixa frequência (abaixo de 10º Hz), o concreto CV demonstrou maior resistência à transferência de carga, evidenciado pela inclinação mais vertical da curva log|Z| vs. log(f), comportamento associado à presença de barreiras difusionais mais eficazes. Isso é coerente com o que Liu (2023) descreve sobre o surgimento de comportamento resistivo prolongado frente à penetração de íons cloreto.

A partir das observações dos diagramas de Bode, pode-se concluir que o concreto com CV apresenta desempenho eletroquímico superior ao concreto REF. Esses resultados são condizentes com a pesquisa de Liu (2017) e Tabarelli (2020), que destacaram a relação direta entre resistividade elétrica e durabilidade em ambientes agressivos.

#### 4.4 Comportamento Dielétrico

Os gráficos das Figuras 36, 37, 38 e 39 ilustram o comportamento dielétrico em função da frequência (Log f) realizado para avaliar os efeitos da corrosão acelerada ao longo de 210 dias e avaliar se houve degradação ou melhoria da proteção contra corrosão, dos concretos REF e CV-I, ambos analisados na 1ª, 10ª, 19ª e 30ª semanas, respectivamente.

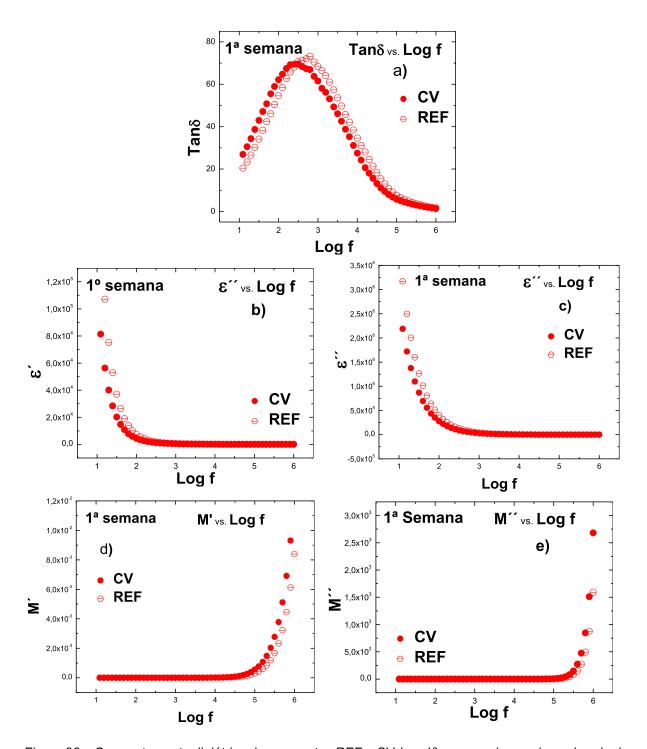


Figura 36 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 1ª semana de ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f). (a) Fator de dissipação (tan  $\delta$ ); (b) Permissividade relativa ( $\epsilon$ '); (c) Permissividade dielétrica imaginária ( $\epsilon$ "); (d) Módulo dielétrico real (M'); (e) Módulo dielétrico imaginário (M").

#### 1ª Semana

Na análise do gráfico a, observou-se que o concreto com CV apresentou um pico de ( $\tan \delta$ ) de 69,53 na frequência de 315,5 Hz, enquanto o concreto REF atingiu um pico de 74,12 em 627,8 Hz. A menor amplitude e o deslocamento do pico para

frequências mais baixas no concreto com CV indicam menor dissipação de energia, o que sugere uma estrutura interna mais compacta e menor mobilidade de cargas elétricas. Esses resultados reforçam a interpretação de que o concreto com CV apresenta desempenho dielétrico mais eficiente na fase inicial de exposição, com menor suscetibilidade à condução iônica associada ao início do processo corrosivo.

Esse comportamento pode ser comparado ao apresentado por Liu *et al.* (2024), que associam a redução da permissividade dielétrica à menor mobilidade de íons durante o início da corrosão.

No gráfico b, observa-se que o concreto com CV apresentou menor permissividade relativa (ε'), o que indica uma microestrutura mais compacta, dificultando a penetração de íons cloreto e contribuindo para uma maior resistência inicial à corrosão, conforme apontado por Yadav *et al.* (2024).

Complementarmente, o gráfico c mostra valores reduzidos de ε" ao longo das frequências para o CV, refletindo menor condutividade, associada à reduzida mobilidade de íons, em concordância com McCarter (2022), que relaciona esse comportamento à diminuição de caminhos condutivos e à mitigação da corrosão.

Com relação aos parâmetros modulares, observa-se que o concreto com CV apresenta valores superiores de M' (gráfico d), indicando menor capacitância e maior rigidez dielétrica, o que sugere uma microestrutura mais densa e homogênea.

Esse comportamento está associado à limitação da mobilidade de cargas, conforme discutido por Kumar et al. (2023), reforçando a menor suscetibilidade do CV à condução iônica. Além disso, os valores de M" (gráfico e) no CV apresentaram picos de menor intensidade e deslocamento, que está associado à menor densidade de corrente de corrosão. Esse comportamento é observado por Icrete (2023), que identificou que menor a densidade de corrente de corrosão implica em menor atividade corrosiva, em concretos armados.

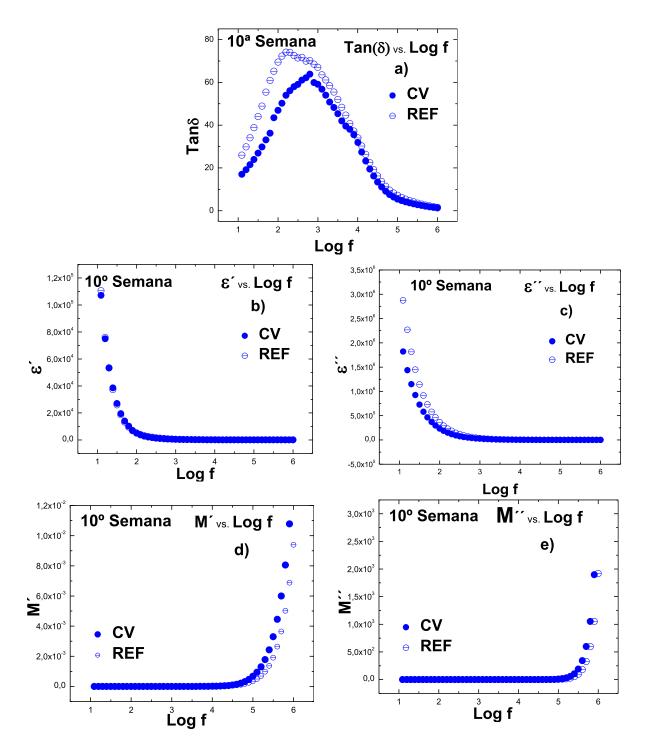


Figura 37 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 10<sup>a</sup> semana de ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f).

# 10° Semana

Entre a 1ª e a 10ª semana, o valor de tan δ no concreto CV manteve-se estável (69,53), sem mudança na frequência do pico, indicando baixa evolução na condutividade dielétrica e, portanto, maior estabilidade microestrutural, sugerindo retardo nos efeitos degradativos.

Já, o concreto REF variou a tan δ (de 74,12 para 73,16) e um deslocamento do pico para frequências mais baixas (de 627,8 Hz para 158,4 Hz), o que sugere um aumento da dissipação dielétrica e avanço da corrosão interna ao longo do tempo.

Na comparação entre a 1ª e a 10ª semana, o concreto com CV manteve estáveis os valores de permissividade real ( $\epsilon$ ') e imaginária ( $\epsilon$ "), indicando uma microestrutura preservada e baixa evolução no processo de corrosão. Por outro lado, o concreto REF apresentou redução em ambos os parâmetros, o que indica alterações estruturais associadas à progressão da corrosão, como aumento na porosidade. Isso corrobora com os estudos de Fan *et al.* (2024), que analisaram a permissividade complexa em pontes de concreto armado degradadas e associaram menor  $\epsilon$ " a menos solução iônica poroso.

A análise de M' mostra que o concreto com CV manteve valores superiores ao REF, especialmente em altas frequências, indicando uma microestrutura mais densa. Quanto a M", o REF apresentou picos mais intensos e comportamento mais condutivo, associado à maior mobilidade iônica, enquanto o CV exibiu resposta mais estável. Esses resultados reforçam a maior estabilidade do CV frente aos efeitos da corrosão ao longo do tempo.

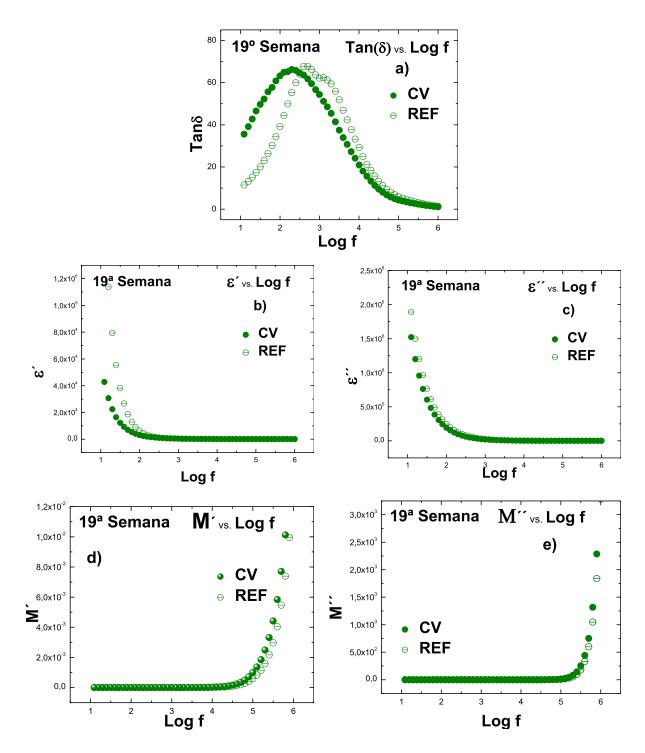


Figura 38 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 19ª semana de ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f).

# 19<sup>a</sup> semana

Ao longo das semanas, o concreto com CV manteve uma variação moderada no pico de  $\tan \delta$ , passando de 69,53 na 1ª semana para 66,21 na 19ª, o que indica estabilidade dielétrica e controle nos mecanismos de condução. Já o  $\tan \delta$  no concreto REF diminuiu de 73,16 para 67,72 na 19ª semana devido a possível saturação

eletroquímica. Esse padrão é compatível com Liu *et al.* (2024), que associaram aumento de permissividade em baixas frequências à corrosão em meios com cloretos, via espectroscopia dielétrica.

Na 19ª semana, o concreto com CV apresentou valores médios de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  inferiores aos do REF. Devido a uma microestrutura mais densa e estável no CV, com menor presença de umidade, enquanto os altos valores no REF apontam para maior degradação do material. Resultado semelhante foi observado por Honorio *et al.* (2020), que relacionaram menor conectividade iônica nos poros à redução de  $\epsilon'$  e à melhor integridade estrutural.

Ao longo das semanas, o concreto com CV manteve valores de M' e M'' médio superiores ao REF, com leve crescimento até a 19ª semana. Já REF apresentou crescimento gradual tanto de M' quanto de M", o que indica aumento na permissividade e nas perdas dielétricas, possivelmente associado à progressiva degradação estrutural e maior mobilidade de íons cloreto. Shokralla (2024), também relacionou picos de M" à mobilidade de cargas, sendo menores em compósitos menos condutivos.

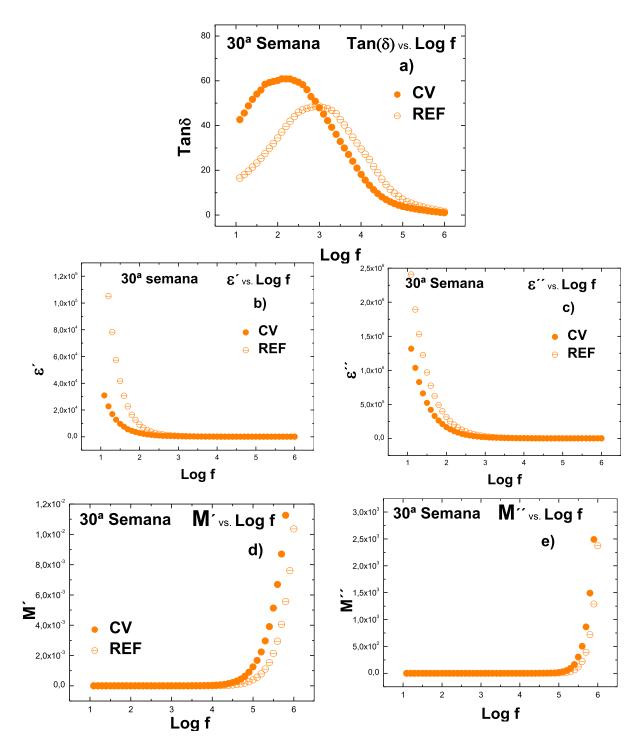


Figura 39 – Comportamento dielétrico dos concretos REF e CV-l na 30ª semana de ensaio acelerado de corrosão, em função da frequência (Log f).

# 30<sup>a</sup> Semana

Ao longo das 30 semanas, o concreto com CV demonstrou uma redução gradual e contínua nos valores de tan  $\delta$ , com deslocamento do pico para frequências cada vez menores, reduzindo para 60,87 a uma frequência de 125,6 Hz. Esse

comportamento sugere uma microestrutura mais estável, com baixa evolução de condutividade iônica, mesmo com o avanço da exposição.

Já o concreto REF apresentou um comportamento mais irregular. Essa queda até 48,62 em altas frequências 998,3 reflete uma estrutura menos estável, mais sensível à progressão da corrosão e à movimentação de íons cloreto.

Em relação a permissividade, o concreto com CV apresentou queda contínua nos valores de ε' e ε", refletindo uma microestrutura mais compacta, com menor absorção de umidade e condutividade iônica. Já o REF manteve valores elevados e relativamente estáveis, compatíveis com uma estrutura mais degradada e propensa à corrosão.

O concreto com CV apresentou aumento contínuo de M' e M" ao longo das semanas, mantendo sua integridade microestrutural. O REF também mostrou elevação nos valores, mas em menor proporção, o que pode refletir maior permissividade associada à degradação e maior mobilidade iônica.

A análise dos parâmetros dielétricos por EIE nas 1ª, 10ª, 19ª e 30ª permitiu acompanhar a degradação do concreto sob corrosão acelerada e a eficácia da CV como adição pozolânica.

Os resultados dos parâmetros dielétricos indicam que o concreto com CV manteve menores valores de  $Tan(\delta)$  e  $\epsilon$ ", indicando redução na dissipação de energia e condutividade. Esse comportamento está de acordo com Wang *et al.* (2024), que demonstraram que a CV retarda a difusão de  $CO_2$  e a corrosão em sistemas cimentícios, evidenciando sua eficácia em melhorar a durabilidade.

Além disso, Bayomy *et al.* (2025) relataram que concretos geopozolânicos com CV exibem taxas de corrosão até 300 vezes menores, reforçando os estudos de baixa condutividade dielétrica.

Revert et al. (2024) também observaram estabilidade microestrutural e baixa corrosão em concretos com 30 % de CV após exposições prolongadas. A literatura mostra que a adição de CV desloca os espectros de impedância para maiores resistências, confirmando o comportamento dielétrico aprimorado da CV.

A CV contribui para o refinamento da microestrutura, redução da porosidade e da condutividade iônica, fatores decisivos para a durabilidade do concreto em ambientes agressivos. Sua aplicação como material suplementar cimentício se mostra uma estratégia eficaz no controle da corrosão.

# 4.5 Análise visual da corroção nas barras

Após o término dos ensaios eletroquímicos, as barras foram retiradas dos corpos de prova para análise visual da corrosão. A Figura 40, apresenta a análise comparativa entre as duas condições: REF (1) e CV (2).

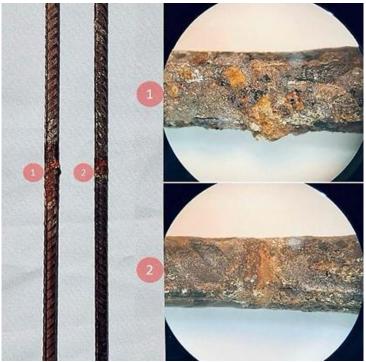


Figura 40 – Análise comparativa entre as barras dos concretos: (1) REF e (2) CV.

# Barra 1 (REF):

#### Observações:

- Presença de maiores concentrações de produtos de corrosão (óxidos de ferro) na armadura.
- A corrosão é visivelmente mais intensa, com regiões em que há perda de material e formação de crostas espessas.

O concreto REF apresenta menor resistência à penetração de agentes agressivos (cloretos), o que favorece o processo de corrosão. A proteção passiva da armadura se perdeu mais rapidamente neste caso. Situação semelhante foi observada por Domínguez *et al.* (2024), os quais constataram que concretos sem adições minerais apresentaram maiores taxas de corrosão e perda de massa metálica em ensaios acelerados com ingresso de cloretos.

# Barra 2 (Concreto com CV):

#### Observações:

- Menor quantidade de produtos de corrosão visíveis.
- A armadura apresenta menos regiões comprometidas, com sinais de corrosão mais uniformes.

A adição de CV ao concreto melhora a sua microestrutura, tornando-o menos permeável a íons agressivos. Isso retarda a iniciação da corrosão e reduz sua taxa de progressão. Amorim Júnior *et al.* (2021) também relataram que o uso de metacaulim em concretos geopoliméricos reduziu significativamente a migração de íons cloreto e o potencial de corrosão, efeito atribuído à maior densificação da matriz.

Após 210 dias de ensaio acelerado, observou-se maior deterioração nas armaduras do concreto REF, com corrosão do tipo pite e perda de seção metálica. Já o concreto com CV apresentou menor quantidade de produtos de corrosão e ataque mais superficial. Resultado semelhante foi relatado por Zhang, Chen e Xia (2023), que observaram melhor desempenho frente aos cloretos em concretos com metacaulim e escória.

Essa diferença está associada à maior densificação da matriz cimentícia proporcionada pela CV, que resulta em menor permeabilidade e maior resistência à penetração de íons agressivos, como cloretos. De forma similar, Cheng *et al.* (2024) mostraram que geopolímeros com metacaulim e escória resistem melhor a ambientes combinados com cloretos e sulfatos, resultado atribuído à compactação da matriz e menor conectividade porosa.

Esses resultados indicam que o uso de CV contribui para a mitigação da corrosão em armaduras de concreto armado, promovendo maior durabilidade à estrutura, o que está em consonância com os estudos de Amorim Júnior *et al.* (2021), que destacam os benefícios de adições pozolânicas para prolongar a vida útil das estruturas em ambientes agressivos.

# 5 CONCLUSÃO

Em alinhamento com os objetivos propostos, esta pesquisa demonstrou que a adição de CV-I ao concreto armado promove benefícios significativos, bem como sua viabilidade técnica e ambiental, associando caracterização detalhada, otimização estatística do traço e avaliação integrada de desempenho mecânico, eletroquímico e dielétrico.

Na etapa de caracterização, o DRX evidenciou que a CV-l apresenta maior teor de fase amorfa, característica determinante para sua atividade pozolânica. Já o FRX revelou composição rica em SiO<sub>2</sub> (54,7%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (26,1%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,5%), com teor moderado de CaO, enquadrando-se como pozolana Classe C, segundo a NBR 12653.

O ensaio de Chapelle modificado confirmou a alta reatividade da CV-I, com valor de 765 mg  $Ca(OH)_2 \cdot g^{-1}$ , superior à CV-II, o que justificou sua seleção para as etapas seguintes.

A aplicação do delineamento experimental Box-Behnken permitiu identificar o traço ótimo com 9,52% de substituição de cimento por CV-I, relação a/c de 0,53 e 38 dias de cura, resultando em resistência média à compressão superior ao concreto de referência.

Nos ensaios eletroquímicos, o concreto REF apresentou  $E_{corr}$  de -480 mV e  $i_{corr}$  de 1,25  $\mu$ A/cm², enquanto o traço com 9,52% de CV-l registrou -320 mV e 0,42  $\mu$ A/cm², representando redução de cerca de 66% na taxa de corrosão. Esses valores evidenciam a maior passividade e proteção da armadura proporcionadas pela adição de CV-l.

As análises de comportamento dielétrico corroboraram a maior compactação da matriz cimentícia. A permissividade real ( $\epsilon$ ') reduziu-se de 2,3×10<sup>4</sup> (REF) para 8,7×10<sup>3</sup> (CV) e a permissividade imaginária ( $\epsilon$ '') de 1,4×10<sup>4</sup> (REF) para 4,1×10<sup>3</sup> (CV) na 30<sup>a</sup> semana, indicando menor teor de água nos poros. A tangente de perdas (tan  $\delta$ ) apresentou menor dissipação de energia. O deslocamento dos picos do módulo dielétrico imaginário (M'') para maiores frequências confirmou maior rigidez dielétrica e menor mobilidade iônica no concreto com CV.

A incorporação de CV-I, associada à otimização estatística do traço, mostrouse eficaz para elevar a resistência mecânica e a durabilidade frente ao ataque de íons cloreto. Os resultados confirmam o potencial da cinza como adição mineral em concreto armado, contribuindo para a sustentabilidade e maior vida útil das estruturas em ambientes agressivos.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM INTERNATIONAL. ASTM C618-23: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2023. Disponível em: <a href="https://www.astm.org/c0618-23.html">https://www.astm.org/c0618-23.html</a>.

AHMAD, S., Bahraq, A.A., Al-Fakih, A. *et al.* Transport Characteristics and Corrosion Behavior of Ultra-High Performance Fiber-Reinforced Concrete with the Key Mix Parameters. Int J Concr Struct Mater 18, 40 (2024). <a href="https://doi.org/10.1186/s40069-024-00680-1">https://doi.org/10.1186/s40069-024-00680-1</a>.

ALBERT, Adelin, and Lixin Zhang. "A novel definition of the multivariate coefficient of variation." Biometrical Journal 52.5 (2010): 667-675. <a href="https://doi.org/10.1002/bimj.201000030">https://doi.org/10.1002/bimj.201000030</a>.

ALI, Mohsin, *et al.* "A review on chloride induced corrosion in reinforced concrete structures: lab and in situ investigation." RSC advances 14.50 (2024): 37252-37271. <a href="http://dx.doi.org/10.1039/d4ra05506c">http://dx.doi.org/10.1039/d4ra05506c</a>.

ANDRADE, Carmen, and C. Alonso. "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method." Materials and structures 37.9 (2004): 623-643. <a href="http://dx.doi.org/10.1617/13952">http://dx.doi.org/10.1617/13952</a>.

ANDRADE, Carmen. "Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling." Materials and Structures 52.1 (2019): 2. <a href="http://dx.doi.org/10.1617/s11527-018-1301-1">http://dx.doi.org/10.1617/s11527-018-1301-1</a>.

ANDRADE, F.D.C.; González, J.A. Quantitative Measurements of Corrosion Rate of Reinforcing Steels Embedded in Concrete Using Polarization Resistance Measurements. Mater. Corros. 1978, 29, 515–519. https://doi.org/10.1002/maco.19780290804.

ABDULSADA, Shaymaa Abbas, and Ali I. Al-Mosawi. "Analysis of corrosion rate, inhibition efficiency, and economic cost of XD3 reinforced concrete related to inhibitor and plasticiser types." Engineering Research Express 5.3 (2023): 035032. https://doi.org/10.1088/2631-8695/acee46.

ANGST, Ueli M., *et al.* "Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values." Corrosion Science 53.4 (2011): 1451-1464. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.025.

ANTONOVIČ, V.; SIKARSKAS, D.; BORIS, R.; KUDŽMA, A.; MALAIŠKIENĖ, J.; STONYS, R. Study on the microstructure and mechanical properties of Portland

cement incorporating aluminosilicate waste. Materials, v. 17, n. 2, art. 354, 2024. https://doi.org/10.3390/ma17020354.

ASMARA, Yuli Panca. "Reinforced Concrete Corrosion Experiments." Concrete Reinforcement Degradation and Rehabilitation: Damages, Corrosion and Prevention. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. 71-93. <a href="https://doi.org/10.1007/978-981-99-5933-4">https://doi.org/10.1007/978-981-99-5933-4</a> 6.

ASTUTININGSIH, S., A. Rustandi, and D. Noermalasari. "Corrosion of steel reinforcements in fly ash-and kaolin-based geopolymer concrete immersed in distilled water and ASTM seawater." Civil Engineering Dimension 15.2 (2013): 89-95. https://doi.org/10.9744/ced.15.2.89-95.

ASTM seawater." Civil Engineering Dimension 15.2 (2013): 89-95. https://doi.org/10.9744/ced.15.2.89-95.

AWOYERA, Poul. *et al.* (2024). Using Oyster shell for production of greener building mortars: exploring mechanical and microscale characteristics. Materials Research Express, v. 11, art. 065505. DOI: <a href="http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ad5950">http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ad5950</a>.

AYGUN, Beyza Fahriye, Turhan Bilir, and Mucteba Uysal. "Coal bottom ash and its applications in cement and concrete technologies: a review." Discover Civil Engineering 1.1 (2024): 86. <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s44290-024-00090-y">https://link.springer.com/article/10.1007/s44290-024-00090-y</a>.

AZARSA, Pejman, Rishi Gupta, and Alireza Biparva. "Inventive microstructural and durability investigation of cementitious composites involving crystalline waterproofing admixtures and portland limestone cement." Materials 13.6 (2020): 1425. <a href="https://doi.org/10.3390/ma13061425">https://doi.org/10.3390/ma13061425</a>.

BAJIĆ, Petar, *et al.* "Chloride-Induced Corrosion Effects on the Structural Performance of Concrete with Rebar and Fibres: A Review." Applied Sciences 15.12 (2025): 6457. https://doi.org/10.3390/app15126457.

BAYOMY, Mohamed Ahmed, Khaled M. Osman, and Hala Emad Elden Fouad. "Durability and Steel Corrosion Resistance of Fly Ash Concrete Exposed to Groundwater." Mansoura Engineering Journal 50.3 (2025): 10. https://doi.org/10.58491/2735-4202.3291.

BEAUDOIN, J. and Odler, I. (2019) 5-Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: Hewlett, P.C. and Liska, M., Eds., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fifth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 157-250. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8. BEDDU, S.; BASRI, N. A. N.; KAMAL, N. L. M. *et al.* Characterization of Coal Combustion Products from Malaysian Power Plant for Building Materials Applications. Matec Web of Conferences, v. 400, art. 01007, 2024. DOI: <a href="https://doi.org/10.1051/matecconf/202440001007">https://doi.org/10.1051/matecconf/202440001007</a>.

BHEEL, Naraindas, Abhijeet Vidyadhar Baikerikar, and Bashar S. Mohammed. "Using Optimization Techniques on Mechanical Characteristics and Sustainability Assessment of Rubberized Concrete Blended with PVA Fiber Through Response Surface Methodology." International Journal of Concrete Structures and Materials 19.1 (2025): 8. <a href="https://link.springer.com/article/10.1186/s40069-024-00740-6">https://link.springer.com/article/10.1186/s40069-024-00740-6</a>.

BOUZAFFOUR, Karim, *et al.* "Decoupling free chloride and water ingress in concrete by a dielectric resonant sensor." Construction and Building Materials 372 (2023): 130806. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130806">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130806</a>.

BRAGANÇA, Mariana OGP, *et al.* "Electrochemical impedance behavior of mortar subjected to a sulfate environment—A comparison with chloride exposure models." Construction and Building Materials 68 (2014): 650-658. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.040">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.040</a>.

BUCHANAN, R.A.; Stansbury, E.E. Electrochemical Corrosion. In Handbook of Environmental Degradation of Materials, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2012; pp. 87–125.

CAMPOS, J.A. Gonzalez, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, Mater. Corros. 29 (1978) 515e519.

CAMPOS, H. G., Garcés Terradillos, P., Zornoza, E., Mendoza Rangel, J. M., Castro Borges, P., & Juárez Alvarado, C. A. (2018). Improving sustainability through corrosion resistance of reinforced concrete by using a manufactured blended cement and fly ash. Sustainability, 10(6), 2004. <a href="https://doi.org/10.3390/su10062004">https://doi.org/10.3390/su10062004</a>.

COSTA, B. L. C. Quantificação das emissões de CO<sub>2</sub> geradas na produção de materiais utilizados na construção civil no Brasil. Dissertação de Mestrado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ – Rio de Janeiro, 2020.

CHANG, Honglei, *et al.* "Influence of pore structure and moisture distribution on chloride "maximum phenomenon" in surface layer of specimens exposed to cyclic drying-wetting condition." Construction and Building Materials 131 (2017): 16-30. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.071.

CHENG, Jiangbo, et al. "Study on the chloride–sulfate resistance of a metakaolin-based geopolymer mortar." Materials 17.20 (2024): 5045. <a href="https://doi.org/10.3390/ma17205045">https://doi.org/10.3390/ma17205045</a>.

CHIDIAC, S. E., and M. Shafikhani. "Phenomenological model for quantifying concrete chloride diffusion coefficient." Construction and Building Materials 224 (2019): 773-784. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.006.

CHOPPERLA, Krishna Siva Teja, *et al.* "Electrical Resistivity Testing of Concrete Cylinders: Bias, Precision, and Use in Process Control." Transportation Research Record (2024): 03611981241284618. <a href="https://doi.org/10.1177/03611981241284618">https://doi.org/10.1177/03611981241284618</a>.

CHUANG, C.-W.; CHEN, T.-A.; HUANG, R. Effect of Finely Ground Coal Bottom Ash as Replacement for Portland Cement on the Properties of Ordinary Concrete. Applied Sciences, v. 13, n. 24, art. 13212, 2023. DOI: 10.3390/app132413212.

CIRINO, M. A. G. et al. Caracterização e avaliação da atividade pozolânica das cinzas... Revista Matéria, v. 26, n. 4, 2021.https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1390.

DAI, Zijun, et al. "Experimental investigation on chloride transport in semi-buried concrete exposed to seawater wet-dry cycles in coastal soil environment." Case Studies in Construction Materials 20 (2024): e03360. <a href="https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03360">https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03360</a>.

DASAR, Amry, et al. "Applicability of seawater as a mixing and curing agent in 4-year-old concrete." Construction and Building Materials 259 (2020): 119692. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119692">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119692</a>.

DEHWAH, O.H.A., Hamidane, H. & Xi, Y. Characterization of effective moisture diffusivity based on pore structure of concrete. Sci Rep 14, 18450 (2024). <a href="https://doi.org/10.1038/s41598-024-66300-w">https://doi.org/10.1038/s41598-024-66300-w</a>.

DINH, Tin Trong, et al. "Dielectric material characterization of concrete in GHz range in dependence on pore volume and water content." Construction and Building Materials 311 (2021): 125234. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125234">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125234</a>.

DOMÍNGUEZ, Anilé Ossorio, *et al.* "Study of Reinforced Concrete with the Addition of Pozzolanic against the Penetration of Chlorides through Electrochemical Impedance Spectroscopy." Construction Materials 4.1 (2024): 194-215. https://doi.org/10.3390/constrmater4010011.

- DONG, Biqin, et al. "Non-destructive tracing on hydration feature of slag blended cement with electrochemical method." Construction and Building Materials 149 (2017): 467-473. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.042">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.042</a>.
- FAN, Benhui, et al. "Permittivity analysis of weathered concrete in a bridge based on open-ended probe and impedance measurements." Construction and Building Materials 429 (2024): 136354. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136354">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136354</a>.
- FAN, X., et al. Improving the chloride binding capacity of alkali activated slag by calcium and aluminum enriched minerals. Journal of Building Engineering, Volume 70, 2023, 106384. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106384">https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106384</a>.
- FELIX, M. S.; ZAMORA, R. U. H.; RUBIO, M. A. A.; GALLARDO, C. C.; RAMIREZ, J. M. H. Sustainable low carbon cement: performance enhancement with calcined natural pozzolans through compressive strength, porosity, and microstructural analysis. Materials, v. 18, n. 8, art. 1776, 2025. <a href="https://doi.org/10.3390/ma18081776">https://doi.org/10.3390/ma18081776</a>.
- FERREIRA, P. R. Análise da indução da corrosão por cloretos em concretos armados com adição de resíduo de tijolo moído a partir de ensaios acelerados. 2015. 229 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2015. https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFPE 57a375e8ff0940e4273ff1024f9d5011
- GAIKWAD, Prathamesh, and Sandeep Sathe. "Effect of fly ash on compressive strength, carbonation and corrosion resistance of reinforced concrete: a systematic review." World Journal of Engineering 22.1 (2025): 40-60. http://dx.doi.org/10.1108/WJE-07-2023-0240.
- GANESH, B., Kiran Bhat, and C. Rajasekaran. "Corrosion and Bond Strength Behaviour of Fly Ash-Based Lateritic Self-Compacting Concrete." Mater. Circ. Econ 6 (2024): 48. <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s42824-024-00139-4">http://dx.doi.org/10.1007/s42824-024-00139-4</a>.
- GNEDENKOV, Sergey V., *et al.* "Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO2 as an anode material for lithium storage." Royal Society open science 5.6 (2018): 171811. https://doi.org/10.1098/rsos.171811.
- GOPAL, Ramesh, and Bhaskar Sangoju. "Carbonation-induced corrosion: a brief review on prediction models." Journal of The Institution of Engineers (India): Series A 101 (2020): 247-257. <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s40030-020-00434-8">http://dx.doi.org/10.1007/s40030-020-00434-8</a>.
- GOPINANDAN, Dey, Abhijit Ganguli, and Bishwajit Bhattacharjee. "Electrical Conductivity and Permittivity of Partially Saturated Concrete Under Drying and Wetting Cycles." Journal of Nondestructive Evaluation 43.4 (2024): 109. http://dx.doi.org/10.1007/s10921-024-01123-3.

GUNASEKARA, C.; YU, Y.; SETUNGE, S. Unified hydration model for multi blend fly ash cementitious systems of wide range replacement rates. Cement and Concrete Research, v. 180, art. 107487, 2024. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107487.

GUO, Lixia, *et al.* "Research on back analysis of meso-parameters of hydraulic cemented sand and gravel based on Box-Behnken design response surface." Science and Engineering of Composite Materials 29.1 (2022): 84-96. https://doi.org/10.1515/secm-2022-0008.

HADDADIAN, A. et al. Valorization of diverse sizes of coal bottom ash as fine aggregate in the performance of lightweight foamed concrete. Journal of Civil Engineering and Management, v. 28, n. 8, p. 601–619, 2022. <a href="https://doi.org/10.3846/jcem.2022.16995">https://doi.org/10.3846/jcem.2022.16995</a>.

HE, Rui, and Na Luna Lu. "Unveiling the dielectric property change of concrete during hardening process by ground penetrating radar with the antenna frequency of 1.6 GHz and 2.6 GHz." Cement and Concrete Composites 144 (2023): 105279. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105279.

HO, Van Quan, and Trong-Phuoc Huynh. "Improving Corrosion Resistance and Prolonging the Service Life of High-performance Concrete Structures Using Fly Ash and Ground Granulated Blast-furnace Slag." Periodica Polytechnica Civil Engineering 68.2 (2024): 669-683. <a href="https://doi.org/10.3311/PPci.23572">https://doi.org/10.3311/PPci.23572</a>.

HONG, F.; WANG, M.; DONG, B.; DIAO, X.; ZHANG, X.; PANG, K.; ZHANG, Y.; HOU, D.; *et al.* Molecular Insight into the Pozzolanic Reaction of Metakaolin and Calcium Hydroxide. Langmuir, v. 39, n. 10, p. 3601–3609, fev. 2023. <a href="https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03115">https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03115</a>.

HONORIO, Tulio, *et al.* "Dielectric properties of the pore solution in cement-based materials." Journal of Molecular Liquids 302 (2020): 112548. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112548.

HOOTON, R. Douglas. "Future directions for design, specification, testing, and construction of durable concrete structures." Cement and Concrete Research 124 (2019): 105827. <a href="https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105827">https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105827</a>.

HOQUE, Kazi Naimul, Francisco Presuel-Moreno, and Manzurul Nazim. "Corrosion of carbon steel rebar in binary blended concrete with accelerated chloride transport." Journal of Infrastructure Preservation and Resilience 4.1 (2023): 26. https://jipr.springeropen.com/articles/10.1186/s43065-023-00092-7.

HANUM, Farrah Fadhillah, et al. "An analysis of coal fly ashes from different combustion processes for the agricultural utilization." Journal of Applied Agricultural Science and Technology 7.2 (2023): 73-81. <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0</a>.

HU, Xiang, et al. "A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy." Cement and Concrete Composites 100 (2019): 1-14. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.018.

HU, Xiang, et al. "A review on microstructural characterization of cement-based materials by AC impedance spectroscopy." Cement and Concrete Composites 100 (2019): 1-14. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.018.

ISTUQUE, Danilo Bordan, *et al.* "Impedance spectroscopy as a methodology to evaluate the reactivity of metakaolin based geopolymers." Materials 15.23 (2022): 8387. <a href="https://doi.org/10.3390/ma15238387">https://doi.org/10.3390/ma15238387</a>.

JU, Jiantao, et al. "Experimental Study on Calcination of Portland Cement Clinker Using Different Contents of Stainless Steel Slag." Materials 17.10 (2024): 2305. <a href="https://doi.org/10.3390/ma17102305">https://doi.org/10.3390/ma17102305</a>.

JUNG H. Xiang. Time and Crack Effect on Chloride Diffusion for Concrete with Fly Ash, International Journal of Concrete Structures and Materials, 2018, vol. 12, art. 14. https://doi.org/10.1186/s40069-018-0230-2.

JÚNIOR, Nilson S. Amorim, *et al.* "Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential." Construction and Building Materials 287 (2021): 122970. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122970">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122970</a>.

KAESCHE, H.; BAUMEL, W.; ENGELL, H. Einfluß der Hydratation beim Schutz von Stahl in Zementlösungen (Influence of hydration on the protection of steel in cement solutions). Zeitschrift für Physikalische Chemie, v. 200, p. 357–371, 1959.

KAUR, Kulwinder, et al. "Electrochemical impedance spectroscopy to study the carbonation behavior of concrete treated with corrosion inhibitors." Journal of Advanced Concrete Technology 15.12 (2017): 738-748. https://doi.org/10.3151/jact.15.738.

KARAN, Kanishk Kumar, et al. "Separation of coal combustion residue for critical element extraction and other bulk uses." Environmental Science: Advances 3.1 (2024): 109-118. <a href="https://doi.org/10.1039/d3va00186e">https://doi.org/10.1039/d3va00186e</a>.

KIM, Jaehwan, Ki-Tae Park, and Tae Ho Kwon. "Influencing factors of steel states in concrete based on electrochemical impedance spectroscopic measurements." Applied Sciences 12.24 (2022): 12611. https://doi.org/10.3390/app122412611.

KIM, Je-Kyoung, *et al.* "Corrosion monitoring of reinforced steel embedded in cement mortar under wet-and-dry cycles by electrochemical impedance spectroscopy." Sensors 20.1 (2019): 199. <a href="https://doi.org/10.3390/s20010199">https://doi.org/10.3390/s20010199</a>.

KONG, Lijuan, *et al.* "Investigation of the interfacial transition zone between aggregate-cement paste by AC impedance spectroscopy." Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 31.4 (2016): 865-871. <a href="https://doi.org/10.1007/s11595-016-1460-2">https://doi.org/10.1007/s11595-016-1460-2</a>.

KUMAR, Rajesh. "Modified mix design and statistical modelling of lightweight concrete with high volume micro fines waste additive via the Box-Behnken design approach." Cement and Concrete Composites 113 (2020): 103706. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103706.

KWONG, K. Y., and E. J. Marek. "Combustion of biomass in fluidized beds: a review of key phenomena and future perspectives." Energy & Fuels 35.20 (2021): 16303-16334. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01947.

LASCHUK, Nadia O., E. Bradley Easton, and Olena V. Zenkina. "Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry." RSC advances 11.45 (2021): 27925-27936. https://doi.org/10.1039/D1RA03785D.

LAVAGNA, Luca, and Roberto Nisticò. "An insight into the chemistry of cement a review." Applied Sciences 13.1 (2022): 203. <a href="https://doi.org/10.3390/app13010203">https://doi.org/10.3390/app13010203</a>.

LAZANAS, Alexandros Ch, and Mamas I. Prodromidis. "Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial." ACS measurement science au 3.3 (2023): 162-193. <a href="https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070">https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070</a>.

LEE, Jaehyun, *et al.* "Engineering, Durability, and Sustainability Properties Analysis of High-Volume, PCC Ash-Based Concrete." Sustainability 12.9 (2020): 3520. <a href="https://doi.org/10.3390/su12093520">https://doi.org/10.3390/su12093520</a>.

LEE, Siaw Foon, *et al.* "Pitting corrosion induced on high-strength high carbon steel wire in high alkaline deaerated chloride electrolyte." Nanotechnology Reviews 11.1 (2022): 973-986. http://dx.doi.org/10.1515/ntrev-2022-0060.

LI, C.; WANG, D.; ZHANG, Y.; LIU, H.; ZHOU, X. Durability and Environmental Impact of Wastewater Sludge Ash as a Cement Replacement in Concrete: Challenges and

- Future Directions. Materials Circular Economy, v. 1, n. 3, art. 00172, 2025. http://dx.10.1007/s42824-025-00172-x.
- LI, Chen, et al. "Durability of concrete coupled with life cycle assessment: Review and perspective." Cement and Concrete Composites 139 (2023): 105041. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105041.
- LI, Haizhou, et al. "Study on the Characteristics of Composite Recycled Aggregate Concrete Based on Box–Behnken Design Response Surface Model." Fractal and Fractional 7.9 (2023): 648. https://doi.org/10.3390/fractalfract7090648.
- LI, Qian, et al. "Research progress of low-carbon cementitious materials based on synergistic industrial wastes." Energies 16.5 (2023): 2376. <a href="https://doi.org/10.3390/en16052376">https://doi.org/10.3390/en16052376</a>.
- LI, Zhiping, Dagang Lu, and Xiaojian Gao. "Optimization of mixture proportions by statistical experimental design using response surface method-A review." Journal of Building Engineering 36 (2021): 102101. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102101">https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102101</a>.
- LIANG, Zhengxian, *et al.* "The effect of moisture content on the electrical properties of graphene oxide/cementitious composites." Applied Sciences 14.7 (2024): 2819. <a href="https://doi.org/10.3390/app14072819">https://doi.org/10.3390/app14072819</a>.
- LIN, H.; ZHAO, Y.; FENG, P.; YE, H.; OZBOLT, J.; JIANG, C.; YANG, J.-Q. Bond deterioration of corroded steel in two different concrete mixes. Construction and Building Materials, v. 213, p. 216–233, 2019. DOI: https://doi.org/10.12989/sem.2017.63.6.725.
- LIU, Guojian, *et al.* "Electrochemical dielectric response of steel corrosion induced by chloride in simulated concrete pore solution." Journal of Sustainable Cement-Based Materials 13.6 (2024): 854-864. <a href="https://doi.org/10.1080/21650373.2024.2333257">https://doi.org/10.1080/21650373.2024.2333257</a>.
- LIU, Guojian, *et al.* "Electrochemical dielectric response of steel corrosion induced by chloride in simulated concrete pore solution." Journal of Sustainable Cement-Based Materials 13.6 (2024): 854-864. https://doi.org/10.1080/21650373.2024.2333257.
- LIU, Guojian, Jialun Li, and Yunsheng Zhang. "Corrosion of carbon steels subjected to chloride and sulfate in simulated concrete pore solutions with different pH." Construction and Building Materials 440 (2024): 137445. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137445">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137445</a>.
- LIU, Qing-feng. "Progress and research challenges in concrete durability: ionic transport, electrochemical rehabilitation and service life prediction." RILEM Technical Letters 7 (2022): 98-111. <a href="https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2022.158">https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2022.158</a>.

LIU, Qiong, et al. "Evolution of electrochemical impedance spectra characteristics of cementitious materials after capturing carbon dioxide." Sustainability 15.3 (2023): 2460. <a href="https://doi.org/10.3390/su15032460">https://doi.org/10.3390/su15032460</a>.

MATOS, P. R., Ricardo. J., e Luiz. R. P. Influência do uso de cinza volante na elevação adiabática de temperatura e resistência à compressão de concretos. Matéria (Rio de Janeiro) 24 (2019).

MA, Hui, Zhenjiao Sun, and Guanguo Ma. "Research on compressive strength of manufactured sand concrete based on response surface methodology (RSM)." Applied Sciences 12.7 (2022): 3506. <a href="https://doi.org/10.3390/app12073506">https://doi.org/10.3390/app12073506</a>.

MA, J.; WANG, D.; ZHAO, S.; DUAN, P.; YANG, S. Influence of Particle Morphology of Ground Fly Ash on the Fluidity and Strength of Cement Paste. Materials, v. 14, n. 2, art. 283, jan. 2021. https://doi.org/10.3390/ma14020283.

MACDONALD, Susan, and Ana Paula Arato Goncalves. "Concrete conservation: outstanding challenges and potential ways forward." International Journal of Building Pathology and Adaptation 38.4 (2020): 607-618. <a href="http://dx.doi.org/10.1108/IJBPA-12-2018-0100">http://dx.doi.org/10.1108/IJBPA-12-2018-0100</a>.

MARCOS, O., Jose, Isidro Sanchez, and Miguel Angel Climent. "Impedance Spectroscopy Study of the Effect of Environmental Conditions on the Microstructure Development of Sustainable Fly Ash Cement Mortars." Materials 10.10 (2017). <a href="https://doi.org/10.3390/ma10101130">https://doi.org/10.3390/ma10101130</a>.

MCCARTER, W. John *et al.* Features of immittance spectra as performance indicators for cement-based concretes. Advances in Cement Research, v. 35, n. 10, p. 452-465, 2022. <a href="https://doi.org/10.1680/jadcr.22.00023">https://doi.org/10.1680/jadcr.22.00023</a>.

MEIRA, Gibson Rocha, and Pablo Ramon Rodrigues Ferreira. "Revisão sobre ensaios acelerados para indução da corrosão desencadeada por cloretos em concreto armado." Ambiente Construído 19 (2019): 223-248. <a href="https://doi.org/10.1590/S1678-86212019000400353">https://doi.org/10.1590/S1678-86212019000400353</a>.

MENG, Meili; CHEN, Zhanglan; WANG, Fuming. Comprehensive dielectric model of cement concrete including frequency and temperature. Advances in Cement Research, 2022. <a href="https://doi.org/10.1680/jadcr.21.00196">https://doi.org/10.1680/jadcr.21.00196</a>.

MIYATA, Keiji, Takao Ueda, and Masayuki Tsukagoshi. "Corrosion rate of steel in fly ash concrete containing chlorides." Advanced Materials Research 1110 (2015): 107-112. . <a href="https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1110.107">https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1110.107</a>.

MOHAMMED, Nayeemuddin, et al. "Machine learning and RSM-CCD analysis of green concrete made from waste water plastic bottle caps: Towards performance and optimization." Mechanics of Advanced Materials and Structures 31.25 (2024): 6829-6837. https://doi.org/10.1080/15376494.2023.2238220.

NORDIN, Norshahrizan & Abdullah, Mohd Mustafa Al Bakri & Mohd Tahir, Muhammad Faheem & Sandu, Andrei Victor & Kamarudin, H.. (2023). Utilization of fly ash waste as construction material. 7. 161-166. <a href="https://ijcs.ro/public/IJCS-16-15">https://ijcs.ro/public/IJCS-16-15</a> Nordin.pdf.

OBOT, I. B., and Ikenna B. Onyeachu. "Electrochemical frequency modulation (EFM) technique: Theory and recent practical applications in corrosion research." Journal of Molecular Liquids 249 (2018): 83-96. <a href="https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.006">https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.006</a>.

OJALA, Teemu, *et al.* "Monitoring of concrete segregation using AC impedance spectroscopy." Construction and Building Materials 384 (2023): 131453. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131453">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131453</a>.

OTIENO, M., et al. "Acceleration of steel corrosion in concrete by cyclic wetting and drying: Effect of drying duration and concrete quality." Materials and Structures 52.2 (2019): 50. <a href="https://doi.org/10.1617/s11527-019-1349-6">https://doi.org/10.1617/s11527-019-1349-6</a>.

ÖZYURT, Nilüfer, *et al.* "Corrosion and chloride diffusivity of reinforced concrete cracked under sustained flexure." Teknik Dergi 31.6 (2020): 10315-10337. <a href="https://doi.org/10.18400/tekderg.430536">https://doi.org/10.18400/tekderg.430536</a>.

OHENOJA, K., Pesonen, J., Yliniemi, J., & Illikainen, M. (2020). Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review. Sustainability, 12(7), 2988. https://doi.org/10.3390/su12072988.

PARK, JangHyun, and MyeongGyu Jung. "Evaluation of the corrosion behavior of reinforced concrete with an inhibitor by electrochemical impedance spectroscopy." Materials 14.19 (2021): 5508. <a href="https://doi.org/10.3390/ma14195508">https://doi.org/10.3390/ma14195508</a>.

PHUONG, D. T. V., *et al.* "Effects of w/b ratio, fly ash, and chloride content on corrosion of reinforcing steel." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 615. No. 1. IOP Publishing, 2019. <a href="http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/615/1/012005">http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/615/1/012005</a>.

PIANCASTELLI, L.; LORENZINI, E. Evolving Durability Strategies in Concrete Structures from the Roman Era to Today. Journal of Civil and Hydraulic Engineering, v. 3, n. 2, p. 113–123, 2025. https://doi.org/10.56578/jche030205.

POUDEL, S.; MENDA, S.; USELDINGER HOEFS, J.; GUTETA, L. E.; DOCKTER, B.; GEDAFA, D. S. The use of ground coal bottom ash/slag as a cement replacement for

sustainable concrete infrastructure. Materials, v. 17, n. 10, art. 2316, 2024. DOI: <a href="http://dx.10.3390/ma17102316">http://dx.10.3390/ma17102316</a>.

POURBAIX, Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1949. Observação: obra clássica sem DOI; referência usada como marco histórico.

RACZKIEWICZ, Wioletta, *et al.* "Reinforcement corrosion testing in concrete and fiber reinforced concrete specimens exposed to aggressive external factors." Materials 16.3 (2023): 1174. <a href="https://doi.org/10.3390/ma16031174">https://doi.org/10.3390/ma16031174</a>.

RAJHANS, Puja, Sarat Kumar Panda, and Sanket Nayak. "Sustainability on durability of self compacting concrete from C&D waste by improving porosity and hydrated compounds: a microstructural investigation." Construction and building materials 174 (2018): 559-575. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.137">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.137</a>.

REVERT, Andres Belda, Tobias Danner, and Mette Rica Geiker. "Carbonation and corrosion of steel in fly ash concrete, concluding investigation of five-year-old laboratory specimens and preliminary field data." CEMENT 16 (2024): 100105. https://doi.org/10.1016/j.cement.2024.100105.

REVILLA-CUESTA, V., SKAF, M., FALESCHINI, F., MANSO, J. M., ORTEGA-LÓPEZ, V. . Self-compacting concrete manufactured with recycled concrete aggregate: An overview. Journal of Cleaner Production, p. 121362, 2020. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121362">https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121362</a>.

RIBEIRO, D. V., and J. C. C. Abrantes. "Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach." Construction and Building Materials 111 (2016): 98-104. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047</a>.

RODRIGUEZ, J.; MARTIN, L.; SMITH, B.; LI, H.; PATEL, R. A mixed biomass-based energy supply chain for enhancing economic and environmental sustainability benefits: A multi-criteria decision making framework, DOI: <a href="https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.001">https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.001</a>.

RODULFO, Perla, *et al.* "Relationship between electrical Conductivity, Half cell Potential, Linear polarization resistance and Macrocell current of cementitious repair materials." Construction and Building Materials 401 (2023): 132733. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132733">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132733</a>.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing (2023), Vienna. <a href="https://www.R-project.org">https://www.R-project.org</a>.

SANTA-CRUZ, Larissa A., *et al.* "Electrochemical impedance spectroscopy: from breakthroughs to functional utility in supercapacitors and batteries—a comprehensive assessment." Physical Chemistry Chemical Physics (2024). <a href="https://doi.org/10.1039/D4CP02148G">https://doi.org/10.1039/D4CP02148G</a>.

SASANIPOUR, H.; ASLANI, F. Durability properties evaluation of self-compacting concrete prepared with waste fine and coarse recycled concrete aggregates. Construction and Building Materials, v. 236, art. 117540, 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117540.

SEYMOUR, Linda M., *et al.* "Hot mixing: Mechanistic insights into the durability of ancient Roman concrete." Science advances 9.1 (2023): eadd1602. <a href="https://doi.org/10.1126/sciadv.add1602">https://doi.org/10.1126/sciadv.add1602</a>.

SHEN, D. Corrosion Resistance of Carbon Steel Reinforced Solidia Cement Concrete in corrosive waters: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. Int. J. Electrochem. Sci, v. 14, p. 6513-6521, 2019. <a href="https://doi.org/10.20964/2019.07.20">https://doi.org/10.20964/2019.07.20</a>.

SHI, Xiaoshuang, *et al.* "Response surface methodology for multi-objective optimization of fly ash-GGBS based geopolymer mortar." Construction and Building Materials 315 (2022): 125644. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125644">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125644</a>.

SHOKRALLA, Elsammani Ali. "Dielectric relaxation, electric conductivity and thermodynamic studies on epoxy polyurethane blend and their composites." International journal of Materials Science and Applications 13.6 (2024). https://doi.org/10.11648/ijmsa.20241301.12.

SONG, Hongwei, *et al.* "Predicting the compressive strength of concrete with fly ash admixture using machine learning algorithms." Construction and Building Materials 308 (2021): 125021. <a href="https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125021">https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125021</a>.

SOWOIDNICH, Thomas, *et al.* "The impact of metakaolin on the hydration of tricalcium silicate: effect of CASH precipitation." Frontiers in Materials 10 (2023): 1159772. https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1159772.

STEM, M. and Geary, A.L., 'Electrochemical Polarization: I. A. theoretical analysis of the shape of polarization curves', Journal of Electrochemical Soe. 104 (1) (1957) 56-63.

SUMANTH, Athikamsetty, *et al.* "Effect of immersion time on the corrosion behaviour of X70 and X80 line pipe steels in simulated concrete pore solution." Journal of Applied Electrochemistry 54.10 (2024): 2401-2414. <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s10800-024-02108-w">http://dx.doi.org/10.1007/s10800-024-02108-w</a>.

SUDO, Seiich, *et al.* "Nondestructive observation of state of water in concrete using dielectric spectroscopy." Measurement Science and Technology 35.1 (2023): 015501. <a href="http://dx.doi.org/10.1088/1361-6501/acfba1">http://dx.doi.org/10.1088/1361-6501/acfba1</a>.

TABARELLI, Aline. "Avaliação do comportamento eletroquímico do concreto auto adensável exposto ao ataque de cloretos." (2020). Tese de Doutorado, UFPEL, 2020.

TAKUMA WATARI, Zhi Cao, André Cabrera Serrenho, Jonathan Cullen, Growing role of concrete in sand and climate crises, iScience, Volume 26, Issue 5, 2023, 106782, ISSN 2589-0042, <a href="https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106782">https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106782</a>.

TARANI, Evangelia, *et al.* "Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study." Journal of Materials Science 58.4 (2023): 1621-1639. <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s10853-022-08125-4">http://dx.doi.org/10.1007/s10853-022-08125-4</a>.

TAYLOR, Jonathan M., and Isabel M. Morris. "Investigating concrete properties using dielectric constant from ground penetrating radar scans." Infrastructures 7.12 (2022): 173. https://doi.org/10.3390/infrastructures7120173.

TIAN, Ye, et al. "Corrosion of steel rebar in concrete induced by chloride ions under natural environments." Construction and Building Materials 369 (2023): 130504. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130504.

TIZA, Michael Toryila, *et al.* "Prediction and Optimization of Compressive Strength of Cement Concrete with Box-Behnken Model." Journal of International Environmental Application and Science 20.1 (2025): 56-69. https://dergipark.org.tr/en/pub/jieas/issue/90466/1565150.

TU, Y.; Liu, D.; Yuan, L.; Wang, T. Early Hydration Process and Kinetics of Concrete Based on Resistivity Measurement. Journal of Advanced Concrete Technology, v. 19, n. 3, p. 196–206, 2021. DOI: <a href="http://dx.doi.org/10.3151/jact.19.196">http://dx.doi.org/10.3151/jact.19.196</a>.

UZUN, İlhan. "Methods of determining the degree of crystallinity of polymers with X-ray diffraction: a review." Journal of Polymer Research 30.10 (2023): 394. https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-023-03744-0.

VIGOR, James E., *et al.* "The pore structure and water absorption in Portland/slag blended hardened cement paste determined by synchrotron X-ray microtomography and neutron radiography." RSC advances 14.7 (2024): 4389-4405. https://doi.org/10.1039/d3ra06489a.

WAINWRIGHT, P. R.; POURSAAE, A. (editors). Carbonation-induced and chloride-induced corrosion in reinforced concrete structures. Journal of Materials in Civil

Engineering, vol. 27, n. 9, 2020. <a href="https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001209">https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001209</a>.

WANG, J.; Wang, Q.; Zhao, Y.; Li, P.; Ji, T.; Zou, G.; Qiao, Y.; Zhou, Z.; Wang, G.; Song, D. Research Progress of Macrocell Corrosion of Steel Rebar in Concrete. Coatings, v. 13, art. 853, 2023. <a href="https://doi.org/10.3390/coatings13050853">https://doi.org/10.3390/coatings13050853</a>.

WANG, Q.; WANG, Z.; LI, C.; QIAO, X.; GUAN, H.; ZHOU, Z.; SONG, D. Research progress in corrosion behavior and anti-corrosion methods of steel rebar in concrete. Metals, Basel, v. 14, n. 8, art. 862, 2024. <a href="https://doi.org/10.3390/met14080862">https://doi.org/10.3390/met14080862</a>.

WANG, Qiuyue, *et al.* "Research Progress in Corrosion Behavior and Anti-Corrosion Methods of Steel Rebar in Concrete." Metals 14.8 (2024): 862. <a href="http://dx.doi.org/10.3390/met14080862">http://dx.doi.org/10.3390/met14080862</a>.

WANG, Ruipan, *et al.* "AC impedance spectroscopy of cement-based materials: Measurement and interpretation." Cement and Concrete Composites 131 (2022): 104591. <a href="https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104591">https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104591</a>.

WANG, S.; Cheng, Z.; Liu, Q.; Huang, Y.; Liang, K.; Wang, X. (2023). Relationship between Alternated Current Impedance Spectrum and Microstructure of Graphene Enhanced Concrete. Sustainability, v. 15, n. 18, art. 13894. <a href="https://doi.org/10.3390/su151813894">https://doi.org/10.3390/su151813894</a>.

WANG, Shuliang, *et al.* "Time-dependent high-pressure CO2-induced corrosion and mechanical degradation in lightweight fly-ash cement/P110 steel system." Corrosion Science 231 (2024): 111954. <a href="https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111954">https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111954</a>.

WANG, Wei, *et al.* "Electrochemical impedance spectroscopy characteristics of steel corrosion in seawater sea-sand concrete." IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 267. No. 4. IOP Publishing, 2019. <a href="https://doi.org/10.1088/1755-1315/267/4/042017">https://doi.org/10.1088/1755-1315/267/4/042017</a>.

WANG, Yuanzhan, and Kun Fu. "Comparisons of instantaneous chloride diffusion coefficients determined by RCM method and chloride natural diffusion test." Construction and Building Materials 223 (2019): 595-604. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.014.

WONG, H. S.; ANGST, U. M.; GEIKER, M. R.; *et al.* Methods for characterising the steel—concrete interface to enhance understanding of reinforcement corrosion: a critical review by RILEM TC 262 SCI. Materials and Structures, v. 55, art. 124, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-022-01961-5.

WU, H.; Tong, T.; Wang, X.; Huang, J. (2024). Comparative Analysis of Concrete Cracking and Reinforcement Corrosion in Concrete and Ultra High Performance Concrete Short Columns after Accelerated Corrosion. Applied Sciences, v. 14, n. 17, art. 7969. <a href="https://doi.org/10.3390/app14177969">https://doi.org/10.3390/app14177969</a>.

WU, P. P. *et al.* Crevice corrosion of reinforcing steel in carbonated simulated concrete pore solutions contaminated by chloride. Journal of Iron and Steel Research International, [S.I.], 2024. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s42243-024-01221-6">http://dx.doi.org/10.1007/s42243-024-01221-6</a>.

XIAN, Xiang Ping, et al. "Measuring and modeling analysis of electrochemical impedance spectroscopy for hydration procedure of cement materials." Advanced Materials Research 588 (2012): 1033-1036. <a href="https://www.scientific.net/AMR.588-589.1033">https://www.scientific.net/AMR.588-589.1033</a>.

XIE, Shasha, Zhiyuan Cheng, and Li Wan. "Hydration and microstructure of ASTM type I cement paste." Science and Engineering of Composite Materials 26.1 (2019): 215-220. DOI: https://doi.org/10.1515/secm-2019-0004.

XU, Hao, *et al.* "Multidimensional transport experiment and simulation of chloride ions in concrete subject to simulated dry and wet cycles in a marine environment." Materials 16.22 (2023): 7185. <a href="https://doi.org/10.3390/ma16227185">https://doi.org/10.3390/ma16227185</a>.

XU, Xinhang *et al.* The initial stages of cement hydration at the molecular level. Nature Communications, [s.l.], v. 15, n. 1, p. 1–12, 2024. <a href="https://doi.org/10.1038/s41467-024-46962-w">https://doi.org/10.1038/s41467-024-46962-w</a>.

YADAV, Meenakshi, *et al.* "Impact of the Fly Ash/Alkaline Activator Ratio on the Microstructure and Dielectric Properties of Fly Ash KOH-Based Geopolymer." CivilEng 5.2 (2024): 537-548. <a href="https://doi.org/10.3390/civileng5020028">https://doi.org/10.3390/civileng5020028</a>.

YAN, Qi, *et al.* "Effect of temperature on corrosion behavior of E690 steel in 3.5 wt.% NaCl solution." Materials Research Express 8.1 (2021): 016528. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abda69.

YUKUTAKE, T.; MASUDA, H.; FUNATO, A. Coal bottom ash and its applications in cement and concrete technologies: a review. Discover Civil Engineering, v. 1, art. 86, set. 2024. <a href="https://doi.org/10.1007/s44290-024-00090-y">https://doi.org/10.1007/s44290-024-00090-y</a>.

YOUSIF, Hana A., *et al.* "Corrosion of Steel in High-Strength Self-Compacting Concrete Exposed to Saline Environment." International Journal of Corrosion 2014.1 (2014): 564163. <a href="https://doi.org/10.1155/2014/564163">https://doi.org/10.1155/2014/564163</a>.

ZHANG, Bei, Yaowei Ni, and Yanhui Zhong. "Theoretical derivation of and experimental investigations into the dielectric properties modeling of concrete." Journal of Materials in Civil Engineering 35.3 (2023): 04022445. <a href="https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004624">https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004624</a>.

ZHU, Yaguang, *et al.* "Effect of decarbonization of high carbon fly ash on workability, mechanical properties and durability of concrete." Materials and Structures 56.9 (2023): 171. <a href="http://dx.doi.org/10.1617/s11527-023-02258-x">http://dx.doi.org/10.1617/s11527-023-02258-x</a>.

ZHANG, Feng, Xun Xi, and Shangtong Yang. "Research progress in corrosion mechanism of reinforced alkali-activated concrete structures." Corrosion and Materials Degradation 2.4 (2021): 641-656. <a href="https://doi.org/10.3390/cmd2040034">https://doi.org/10.3390/cmd2040034</a>.

ZHANG, Qiuyue, *et al.* "Mix design for recycled aggregate pervious concrete based on response surface methodology." Construction and building materials 259 (2020): 119776. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119776.

ZHANG, Runze, et al. "An Assessment of Commonly Used Equivalent Circuit Models for Corrosion Analysis: A Bayesian Approach to Electrochemical Impedance Spectroscopy." arXiv preprint arXiv:2407.20297 (2024). <a href="https://doi.org/10.48550/arXiv.2407.20297">https://doi.org/10.48550/arXiv.2407.20297</a>

ZHANG, Yufei, Jiejing Chen, and Jin Xia. "Compressive strength and chloride resistance of slag/metakaolin-based ultra-high-performance geopolymer concrete." Materials 16.1 (2022): 181. <a href="https://doi.org/10.3390/ma16010181">https://doi.org/10.3390/ma16010181</a>.

ZHAO Y., Hongxia Wang, Hua Zhou & Tong-yu Lin (2017). Porous Materials: Directional Fluid Transport in Thin Porous Materials and its Functional Applications. Small, 13(4), art. 1601070. DOI: 10.1002/smll.201601070.

ZHENZHEN WANG, Baomin Wang & Daling Yang (2020). "Research progress on the chloride binding capability of cement based composites", Journal of the Ceramic Society of Japan, 128(5), 238 253. DOI: <a href="https://doi.org/10.2109/jcersj2.19146">https://doi.org/10.2109/jcersj2.19146</a>.

ZHOU, W.; DUAN, L.; TANG, S. W.; CHEN, E.; HANIF, A. Modeling the evolved microstructure of cement pastes governed by diffusion through barrier shells of C–S–H. Journal of Materials Science, [S. I.], v. 54, p. 4680–4700, 2019. https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-03193-x.

ZHUANG, Shiyu, Qiang Wang, and Mingzhong Zhang. "Water absorption behaviour of concrete: Novel experimental findings and model characterization." Journal of Building Engineering 53 (2022): 104602. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104602">https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104602</a>.

ZOMORODIAN, Amir, and Ali Behnood. "Review of corrosion inhibitors in reinforced concrete: Conventional and green materials." Buildings 13.5 (2023): 1170. <a href="https://doi.org/10.3390/buildings13051170">https://doi.org/10.3390/buildings13051170</a>.