

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO
COM ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E ATIVADOR
QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE POR
SULFATO DE SÓDIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Karina Kozoroski Veiga

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO
COM ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E ATIVADOR
QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE POR
SULFATO DE SÓDIO**

Karina Kozoroski Veiga

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de
Concentração em Construção Civil e Preservação Ambiental,
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Civil

Orientador: Prof. Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Santa Maria, RS, Brasil

2011

V426d Veiga, Karina Kozoroski

Desempenho do cimento portland branco com escória de alto-forno e ativador químico frente ao ataque por sulfato de sódio / por Karina Kozoroski Veiga. – 2011.

209 p. : il. ; 31 cm

Orientador: Antônio Luiz Guerra Gastaldini.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, RS, 2011

1. Cimento Portland branco 2. Concreto 3. Ataque por sulfato 4. Escória granulada de alto-forno 5. Ativador químico 6. Microestrutura I. Gastaldini, Antônio Luiz Guerra II. Título.

CDU 691.328

Ficha catalográfica elaborada por Simone G. Maisonave – CRB 10/1733
Biblioteca Central da UFSM

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO COM ESCÓRIA
DE ALTO-FORNO E ATIVADOR QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE
POR SULFATO DE SÓDIO**

elaborada por
Karina Kozoroski Veiga

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Civil

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia (UFSM)

Prof. Dr. Vanderley Moacyr John (EPUSP)

Santa Maria, 31 de agosto de 2011

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar e acima de tudo, agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter permitido que eu chegasse até aqui.

Agradeço à minha família e aos meus amigos pelo carinho e apoio.

Ao meu orientador pela paciência, estímulo e pelos conhecimentos partilhados.

Aos professores do PPGEC, em especial, ao prof. Geraldo Isaia e ao prof. Aleir pela colaboração e atenção dadas.

Agradeço aos colegas pela amizade, troca de experiências e ajuda.

Aos bolsistas de iniciação científica que colaboraram na parte experimental: Antônia, Andriago, Fabrício, Guilherme, Felipe e demais voluntários, muito obrigada por todo o trabalho realizado em laboratório.

Agradeço aos funcionários do Laboratório de Materiais de Construção Civil (UFSM): seu João, Marialva, Víctor e José Pedro por todos os serviços prestados, pelo carinho e amizade. Também agradeço ao Matheus, ao Tiago e à Vívian, pelo grande auxílio com os ensaios de difração de raios-X, no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (UFSM).

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Agradeço a todos que de alguma forma se envolveram com este trabalho e com todos desejo compartilhar a gratidão e a alegria pela conquista de mais uma etapa.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa Maria

DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO COM ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E ATIVADOR QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO

AUTOR: KARINA KOZOROSKI VEIGA

ORIENTADOR: ANTÔNIO LUIZ GUERRA GASTALDINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 31 de agosto de 2011.

Os íons sulfato, encontrados na água do mar, em águas subterrâneas e em águas residuárias são agentes agressivos que podem levar a uma severa degradação do concreto. Ao reagirem com os produtos de hidratação do cimento, dependendo do tipo de cátion a que estão associados (magnésio, cálcio, potássio, sódio, amônio, etc.), da concentração e das condições do meio, podem levar à formação de etringita secundária, sulfato de cálcio, taumasita, descalcificação do C-S-H, podendo ocorrer expansão, fissuração, perda de massa e de resistência. Quando se faz necessário assegurar uma elevada resistência ao sulfato, a normalização nacional e internacional, dentre outras recomendações, especifica o uso de cimento com elevados teores de escória de alto-forno. Além da redução da quantidade de clínquer ocasionada pela substituição do cimento por escória, a atividade pozolânica da mesma consome o CH liberado pela hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S), que não fica disponível para reagir com os sulfatos e formar sulfato de cálcio, e promove a densificação da matriz, reduzindo a penetrabilidade do meio. A escória é também uma das poucas adições que podem ser incorporadas no cimento Portland branco (CPB), que vem se tornando uma nova tendência dentro do contexto da construção civil, quando se opta por concreto aparente em obras com forte apelo arquitetônico. Além das vantagens técnicas e ambientais, a substituição do cimento branco por escória possibilita a redução do custo bastante elevado do CPB. Neste estudo, investigou-se a resistência ao sulfato de sódio do CPB com teores de substituição de escória de alto-forno de 0%, 50% e 70%. Também foi investigada uma mistura com 50% de escória ativada quimicamente por Na_2SO_4 (em teor de 4% em massa do material aglomerante). O desempenho dos cimentos foi avaliado pela exposição de argamassas em solução de 5% de Na_2SO_4 por dois anos, de acordo com a ASTM C1012/04 e através de análise de DRX, TG/DTA e MEV/EDS em pastas. Para comparação foram investigadas as mesmas misturas compostas com cimento Portland de alta resistência inicial, CPV-ARI. Os resultados mostraram os benefícios do uso da escória em ambos os cimentos, sendo que o acréscimo do seu teor aumentou a resistência ao ataque por sulfatos. A ativação química reduziu a expansão comparativamente às misturas sem ativador. A longo prazo, todas as misturas com o CPB apresentaram menor expansão do que aquelas com CPV-ARI. A análise da microestrutura identificou a etringita e o sulfato de cálcio como os principais produtos de degradação por sulfato de sódio.

Palavras-chave: Ataque por sulfato, Cimento Portland branco, Escória granulada de alto-forno, Ativador químico, Microestrutura

ABSTRACT

Master Course Dissertation
Professional Graduation Program in Civil Engineering
Universidade Federal de Santa Maria

PERFORMANCE OF A WHITE PORTLAND CEMENT WITH SLAG AND CHEMICAL ACTIVATOR AGAINST SODIUM SULFATE ATTACK

AUTHOR: KARINA KOZOROSKI VEIGA
ADVISER: ANTÔNIO LUIZ GUERRA GASTALDINI
Defense Place and Date: Santa Maria, August 31, 2011.

Sulfate ions found in seawater, groundwater and wastewater are aggressive agents that can result in severe concrete degradation. They react with cement hydration products and depending on the associated cations present (magnesium, calcium, potassium, sodium, ammonium), their concentrations and the conditions of the environment, this can result in the formation of ettringite, gypsum or thaumasite, decalcification of C-S-H, processes which may cause expansion, cracking and loss of mass and strength. When high sulfate resistance is required, national and international standards prescribe the use of cement with high concentrations of granulated blast furnace slag (GBFS). By substituting GBFS for cement, lower amounts of clinker are required. In addition, the pozzolanic activity of GBFS takes up the CH released by the hydration of silicates (C_3S e C_2S), which then is not available to react with sulfate ions to form gypsum, resulting in a more dense paste with lower penetrability. GBFS is one of the few mineral admixtures that can be added to white Portland cement (WPC), a material with widespread usage in civil construction, particularly in cases where concrete is used as a finished surface for architectural impact. The substitution of GBFS for WPC offers technical and environmental gains as well as economic advantages due to the higher cost of WPC. This study investigated the sulfate resistance of WPC with 0%, 50% and 70% GBFS as a substitution for cement. A mix with 50% GBFS that was chemically activated with Na_2SO_4 (4% b/w of binder) was also studied. The performance of the blended cements was monitored by exposing the prepared mortar specimens to a solution of Na_2SO_4 (5%) for 2 years according to ASTM C1012/04 and using TG/DTA, DRX and SEM/EDX analyses of the paste samples. For comparison, the same blends prepared with high early strength Portland cement (PC) were also used. The results showed the benefits of the use of GBFS in both types of cement, with higher concentrations of slag resulting in improved sulfate resistance. The use of chemical activation reduced expansion when compared with mixtures without activation. For long-term exposure, all WPC blends showed lower expansion than the corresponding blends with PC. Microstructural analysis identified ettringite and gypsum as the main degradation products of the sulfate attack.

Keywords: Sulfate Attack, White Portland Cement, Granulated Blast-Furnace Slag, Chemical Activator, Microstructure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Micrografia eletrônica de varredura de cristais exagonais característicos de monossulfato hidratado e cristais de etringita formados pela mistura de aluminato de cálcio e sulfato de cálcio.....	22
Figura 2 –	Esquema mostrando a ascensão capilar e a evaporação em um muro em contato com solo úmido	32
Figura 3 –	Lascamento devido ao ataque por sulfato	33
Figura 4 –	Diagrama esquemático das reações químicas devidas ao ingresso de sulfato. ..	38
Figura 5 –	Difração de raios X da etringita e da taumasita	38
Figura 6 –	Seção polida (40mm de diâmetro) de concreto degradado proveniente da estrutura de uma auto-estrada no Reino Unido	39
Figura 7 –	Representação esquemática da sequência do ataque por sulfato em argamassa	40
Figura 8 –	Representação diagramática da expansão de argamassa ou concreto causada pela formação de etringita tardia.....	41
Figura 9 –	Expansão de argamassas curadas a 20°C e a 100°C	42
Figura 10 –	Modelo holístico para expansão e fissuração por formação de etringita tardia ..	43
Figura 11 –	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma argamassa atacada por DEF	44
Figura 12 –	Representação esquemática de um cilindro de concreto armado exposto à água do mar.....	45
Figura 13 –	Piso de concreto atacado pelo escoamento de soluções de ácidos e sulfatos através de águas pluviais	47
Figura 14 –	Deterioração generalizada do piso atacado	48
Figura 15 –	Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck, 1971.....	49
Figura 16 –	(a) Planta do edifício investigado por Tulliani et al (2002), com a localização dos pilares em relação ao poço negro. (b) Degradação severa no concreto de fundação	50
Figura 17 –	Túnel e duto de ventilação	51
Figura 18 –	Concreto em desagregação a 26-29 metros de profundidade.....	52
Figura 19 –	Comportamento da expansão de argamassas de cimento Portland imersas em solução de sulfato de sódio e de magnésio.....	59
Figura 20 –	Modelo proposto por Santhanam, Cohen e Olek (2003) para o ataque por sulfato de sódio em material de base cimentícia.....	60
Figura 21 –	Curva de solubilidade do sulfato de sódio	61
Figura 22 –	Difratograma de amostra de concreto degradado, coletado a 1 metro do bloco de fundação	62
Figura 23 –	Micrografia combinada com a análise de energia dispersiva de concreto degradado por ação de sulfato.....	64
Figura 24 –	Curvas termodiferenciais do cimento Portland hidratado e seus constituintes ...	66
Figura 25 –	Difratograma das pastas de cimento comum e composto com escória após dois anos de cura em água	82
Figura 26 –	Difratograma das pastas de cimento comum e composto com escória após dois anos de exposição em solução de sulfato de sódio e magnésio	83
Figura 27 –	Expansão nas argamassas com cimento Tipo I.....	84
Figura 28 –	Difratogramas de raios-X de argamassas retiradas da superfície de amostras de concreto exposto ao ataque por sulfato	86

Figura 29 – Conjuntos de fases calculadas em uma mistura de C ₃ A e portlandita onde se variou as razões de sulfato (SO ₃ /Al ₂ O ₃) e carbonato (CO ₂ /Al ₂ O ₃) a 25°C (unidades molares).....	88
Figura 30 – Difrátogramas das amostras de pastas com 0, 10, 20 e 35% de calcário após 28 dias.....	90
Figura 31 – Expansão da argamassa exposta à solução de 44g NaSO ₄ /l – círculos grandes e 4g NaSO ₄ /l – círculos pequenos (a) 20°C e (b) 8°C.....	93
Figura 32 – (a): Microfotografia (100x) de argamassa 0% LL imersa em solução de 5% de Na ₂ SO ₄ ³ por 6 meses; (b): Microfotografia (100x) de argamassa 15% LL imersa em solução de 5% de Na ₂ SO ₄ por 6 meses.....	95
Figura 33 – Difrátogramas da superfície deteriorada das argamassas.....	96
Figura 34 – Expansão de argamassas imersas em solução de sulfato de sódio, segundo ASTM C1012.....	117
Figura 35 – Medidas de expansão.....	118
Figura 36 – Resistência à compressão aos 180 dias de cura.....	119
Figura 37 – Correlação entre resistência à compressão e resultados de expansão.....	120
Figura 38 – Etapas da moldagem até a imersão em solução.....	130
Figura 39 – Moldagem dos corpos-de-prova de pasta de cimento.....	131
Figura 40 – Equipamento de Difração de Raios-X (Laboratório de Magnetismo-Física-UFSM).....	133
Figura 41 – Microscópio eletrônico de varredura – UFSM.....	134
Figura 42 – Equipamento para metalização das amostras.....	134
Figura 43 – Variação dimensional das barras de argamassa de cimento branco - CPB (24 meses de exposição).....	136
Figura 44 – Variação dimensional das barras de argamassa de cimento cinza - CPV (24 meses de exposição).....	136
Figura 45 – Barras de argamassa da mistura REFV.....	137
Figura 46 – Comparativo entre expansão de argamassas de cimento branco e cinza (24 meses de exposição).....	138
Figura 47 – Avaliação do ataque por sulfato de sódio (5%) em argamassas com escória... 140	140
Figura 48 – Expansão linear dos concretos de relação a/ag=0,50 curados por 7 dias.....	141
Figura 49 – Resultados de permeabilidade, obtidos pelo método AASHTO T277.....	143
Figura 50 – Expansão dos prismas de argamassa em solução de sulfato de sódio (2,4% de SO ₃).....	144
Figura 51 – Fotografias das barras imersas em solução de sulfato por 24 meses.....	150
Figura 52 – Difrátograma das pastas de cimento branco curadas em água com cal por dois anos.....	151
Figura 53 – Difrátograma das pastas de cimento cinza curadas em água com cal por dois anos.....	152
Figura 54 – Comparativo entre REF CPB e REF V cura em água com cal por dois anos... 153	153
Figura 55 – Difrátograma de pasta de cimento Portland branco (D8) e cimento Portland comum (D5), com 5 meses de idade.....	154
Figura 56 – Difrátogramas das misturas testadas nas idades de 1, 7, 28, 90 e 180 dias.....	156
Figura 57 – Difrátogramas de raios-X de pastas de cimento com fíler calcário (15%).....	156
Figura 58 – Difrátograma das pastas de cimento CPB imersas em solução de sulfato de sódio por dois anos.....	157
Figura 59 – Difrátograma das pastas de cimento CPV imersas em solução de sulfato de sódio por dois anos.....	157
Figura 60 – Difrátograma das pastas de referência imersas em solução de sulfato de sódio por 24 meses.....	159

Figura 61 – Difractogramas das pastas REF CPB imersas em água com cal e em solução de sulfato de sódio.....	160
Figura 62 – Difractogramas das pastas REF V imersas em água com cal e em solução de sulfato de sódio.....	160
Figura 63 – Fotografias das pastas de cimento e escória com 14 meses	161
Figura 64 – DTA das amostras de pasta de cimento CPB armazenadas em água com cal por 24 meses	162
Figura 65 – DTA das amostras de pasta de cimento CPV armazenadas em água com cal por 24 meses	163
Figura 66 – DTA dos produtos de deterioração das pastas de cimento CPB armazenadas em solução de sulfato por 24 meses	164
Figura 67 – DTA dos produtos de deterioração das pastas de cimento CPV armazenadas em solução de sulfato por 24 meses	165
Figura 68 – DTA de amostras de concreto com 100% CPC e com 65% de escória em substituição ao cimento	166
Figura 69 – Fotomicrografias de pastas de cimento REF V imersas por 24 meses em água com cal	168
Figura 70 – Fotomicrografias de pastas de cimento REF CPB imersas por 24 meses em água com cal	168
Figura 71 – Imagens de MEV mostrando similaridades na estrutura observada	169
Figura 72 – Fotomicrografia de pasta de cimento 50E V em água com cal por 24 meses....	170
Figura 73 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB em água com cal por 24 meses.....	171
Figura 74 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB imersa em água com cal por 24 meses	172
Figura 75 – Fotomicrografia de argamassa de cimento branco aos 180 dias de cura em água saturada com cal	172
Figura 76 – Espectro de EDS de etringita, mostrando picos de Ca, S, Al e O	173
Figura 77 – Espectro de EDS de taumasita, mostrando picos de Ca, S, O e C	174
Figura 78 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	174
Figura 79 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	175
Figura 80 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	175
Figura 81 – Fotomicrografia de pasta REF CPB em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses.....	176
Figura 82 – Fotomicrografias de pasta REF CPB em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	177
Figura 83 – Imagem de MEV da amostra de concreto PZC-S+SF.....	178
Figura 84 – Fotomicrografia de pasta REF CPB em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses.....	178
Figura 85 – Fotomicrografia de pasta 50E V em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	179
Figura 86 – Fotomicrografia de pasta 50E V em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	180
Figura 87 – Fotomicrografias da pasta 50E CPB em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses.....	181
Figura 88 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB em solução de Na ₂ SO ₄ por 24 meses	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos principais tipos de sais selenitosos.....	29
Tabela 2 – Relação das misturas testadas e resultados de perda de resistência e expansão .	46
Tabela 3 – Resultados de resistência à compressão	56
Tabela 4 – Faixa de temperatura em que ocorrem alguns fenômenos térmicos na pasta de cimento	66
Tabela 5 – Requisitos para proteger contra o dano ao concreto devido a ataque por sulfato de fontes externas, segundo o comitê 201.2R (ACI, 2008).....	69
Tabela 6 – Classes de exposição de acordo com o código 318 (ACI, 2008)	70
Tabela 7 – Recomendações para concreto por classe de exposição, segundo o código 318 (ACI, 2008)	70
Tabela 8 – Requisitos para estabelecer a adequação de combinações de materiais cimentícios expostos à sulfatos solúveis em água.....	71
Tabela 9 – Composição química dos materiais cimentícios	80
Tabela 10 – Porosidade das argamassas aos 28 dias de cura em água com cal a 20°C	91
Tabela 11 – Resultados mais importantes de pesquisas sobre o desempenho frente ao sulfato de cimentos com fíler calcário	98
Tabela 12 – Composição das amostras testadas por Skarapoulou et al. (2009).....	102
Tabela 13 – Perda de resistência e expansão em cimentos compostos e puros	104
Tabela 14 – Teores dos componentes dos cimentos Portland brancos	110
Tabela 15 – Exigências químicas do CPB	111
Tabela 16 – Exigências físicas e mecânicas do CPB	111
Tabela 17 – Composição típica de cimentos Portland brancos.....	112
Tabela 18 – Produção anual de cimento Portland branco no Brasil (em 1.000 toneladas)...	112
Tabela 19 – Importação de cimento Portland branco (em toneladas) no período de 2008 a 2010 no Brasil	113
Tabela 20 – Resistências médias obtidas no ensaio de compressão axial para cimento branco (CPB) e cinza (CPV)	115
Tabela 21 – Proporção entre os aglomerantes testados (% em massa)	123
Tabela 22 – Características físicas e químicas dos aglomerantes	124
Tabela 23 – Relações água/aglomerante obtidas a partir do ensaio de consistência da argamassa	127
Tabela 24 – Idade de imersão na solução de sulfato para cada mistura.....	128
Tabela 25 – Valores de expansão percentual nas idades de 6, 12, 18 e 24 meses de exposição	135
Tabela 26 – Composição das misturas testadas, todas com rel a/ag=0,5 e cura de 7 dias	141
Tabela 27 – Teor de hidróxido de cálcio remanescente das amostras de pasta	146
Tabela 28 – Composição química dos cimentos testados por Nielsen et al (2005)	147
Tabela 29 – Composição das amostras testadas por Tsvilis (2003).....	155
Tabela 30 – Nome e proporção das misturas investigadas por De Weerd et al (2011)	155

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais constituintes do cimento Portland	21
Quadro 2 – Causas físicas e químicas da deterioração do concreto.....	24
Quadro 3 – Efeito no concreto de produtos químicos comumente usados	25
Quadro 4 – Relação das misturas testadas por Sahmaran et al (2007).....	55
Quadro 5 – Classes de agressividade ambiental NBR 6118 (ABNT, 2007).....	67
Quadro 6 – Correspondência entre classe de agressividade ambiental e cobertura nominal para $\Delta c = 10\text{mm}$	68
Quadro 7 – Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto.....	68
Quadro 8 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos	69
Quadro 9 – Classificação e composição das adições minerais para concreto.....	76
Quadro 10 – Teores máximos de escória admitidos por normas de cimento.....	78
Quadro 11 – Resultados de expansão percentual das barras de argamassa segundo a ASTM C1012	85
Quadro 12 – Composições dos cimentos usados na pesquisa de Nielsen et al (2004)	117
Quadro 13 – Classificação das misturas quanto à resistência ao sulfato C01.29 ASTM.....	139

LISTA DE SIGLAS, ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

ACI	American Concrete Institute
AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado
ASTM	American Society for Testing and Materials
Al₂O₃	Óxido de alumínio
a/agl	Relação água/aglomerante em massa
°C	Graus Celsius
CO₂	Dióxido de carbono
CP	Cimento Portland
CPB	Cimento Portland branco
CPV- ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C₃A	Aluminato tricálcico
C₄AF	Ferroaluminato tetracálcico
CaCO₃	Carbonato de cálcio
Ca	Cálcio
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio
CO₃²⁻	Íon carbonato
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
E	Escória de alto forno
EDS	Análise química qualitativa por dispersão de energia
<i>f_{ck}</i>	Resistência característica do concreto à compressão
Fe₂O₃	Óxido de ferro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Mega-Pascal
MgO	Óxido de magnésio
M-S-H	Silicato de magnésio hidratado
NaCl	Cloreto de sódio
Na₂SO₄	Sulfato de sódio
pH	Potencial de hidrogênio
REF	Mistura de referência, composta somente de cimento Portland como aglomerante
S	Enxofre
SO₃	Trióxido de enxofre
SO₄²⁻	Íon sulfato
Si	Silício
TG	Termogravimetria
50A	Mistura composta de 50% de CP + 50% de escória como aglomerantes, além da adição de 4% (da massa de aglomerante) de ativador químico (Na ₂ SO ₄)
50E	Mistura composta de 50% de CP + 50% de escória como aglomerantes
70E	Mistura composta de 30% de CP + 70% de escória como aglomerantes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Justificativa	17
1.2 Objetivos.....	17
1.2.1 Objetivo geral	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 Estrutura da dissertação	18
2 DEGRADAÇÃO DO CONCRETO DEVIDO AO ATAQUE POR SULFATO	21
2.1 Introdução	21
2.1.1 Aspectos gerais sobre a deterioração do concreto	23
2.1.2 Agentes de deterioração do concreto.....	25
2.2 Sulfatos: suas origens.....	26
2.3 Mecanismos de ataque por sulfato.....	29
2.3.1 Ataque físico por sulfato.....	30
2.3.2 Ataque químico por sulfato	33
2.3.2.1 Ataque por sulfato externo	34
2.3.2.2 Ataque interno por sulfato	41
2.3.3 Ataque por sulfato em ambiente marinho.....	44
2.4 Casos de ataque por sulfato	47
2.4.1 Ambiente industrial	47
2.4.2 Barragem	48
2.4.3 Fundação de edifício.....	49
2.4.4 Duto de concreto em contato com solo	51
2.5 Avaliação do ataque por sulfatos	53
2.5.1 Perda de resistência	54
2.5.2 Expansão linear.....	56
2.5.2.1 Método ASTM C 452	57
2.5.2.2 Método ASTM C 1012	57
2.5.3 Análise da microestrutura.....	61
2.5.3.1 Difração de raios-X	62
2.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.	63
2.5.3.3 Termogravimetria e Análise térmica diferencial.....	64
2.6 Recomendações para assegurar a durabilidade frente aos sulfatos	67
2.7 Conclusão	73
3 INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS NO ATAQUE POR SULFATO.....	75
3.1 Introdução.....	75
3.2 Escória granulada de alto-forno.....	77
3.2.1 Ativação química da escória.....	84
3.3 Fíler calcário	87
3.4 Pozolanas.....	103
4 CIMENTO PORTLAND BRANCO ESTRUTURAL	109
4.1 Introdução.....	109
4.2 Cimento Portland branco estrutural.....	110
4.3 Resistência e durabilidade do concreto de cimento Portland branco.....	113

4.4 Conclusão	121
5 INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	123
5.1 Introdução	123
5.2 Materiais utilizados	123
5.2.1 Cimento Portland branco (CPB)	124
5.2.2 Cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI)	124
5.2.3 Escória de alto-forno	125
5.2.4 Agregados	125
5.2.5 Água	125
5.2.6 Ativador químico	126
5.3 Ensaio realizado	126
5.3.1 Expansão linear das barras de argamassa (ASTM C1012/04)	126
5.3.1.1 Cálculo da variação dimensional	129
5.4 Análise da microestrutura	131
5.4.1 Pasta de cimento	131
5.4.2 Difração de raios-X	132
5.4.3 Análise térmica diferencial e termogravimetria	133
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	134
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	135
6.1 Expansão linear das barras de argamassa (ASTM C1012/04)	135
6.2 Microestrutura das pastas	151
6.2.1 Difração de raios-X	151
6.2.2 Análise térmica diferencial	162
6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	167
6.2.3.1 Pastas imersas em água com cal	167
6.2.3.2 Pastas imersas em solução de sulfato de sódio	173
7 CONCLUSÕES	183
7.1 Quanto à influência do teor de escória de alto-forno	183
7.2 Quanto ao desempenho dos cimentos branco e cinza	184
7.3 Quanto à análise da microestrutura (MEV, DRX e TG) das pastas de cimento	184
7.4 Quanto à influência do uso do ativador químico Na₂SO₄	185
7.5 Sugestões para trabalhos futuros	185
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187
Anexo A – Resultados de TG e DTA das amostras de pasta de cimento	201

INTRODUÇÃO

As estruturas em geral, a partir do momento em que entram em contato com o ambiente no qual foram construídas, ficam submetidas aos agentes de deterioração, quando presentes. Estes alteram as propriedades dos materiais de construção em maior ou menor escala, dependendo da capacidade de resposta da estrutura (ou seja, sua qualidade), e levam a um processo de perda de desempenho ao longo do tempo. Quando, na concepção de uma estrutura, não se observa a durabilidade, uma possível consequência é a sua deterioração prematura, a qual geralmente traz consigo sérios prejuízos à sociedade (MEHTA E MONTEIRO, 2008; SOUZA, 1998).

Em relação às estruturas de concreto, de acordo com Mehta e Monteiro (2008), o ataque por sulfatos situa-se dentre as quatro mais importantes causas de deterioração, ficando atrás apenas da corrosão das armaduras, fissuração por gelo/degelo e reação álcali-silica. Apesar de intensamente pesquisada, essa forma de degradação devido ao ataque por sulfatos ainda não está completamente compreendida, conforme afirma DePuy (1994).

As estruturas mais vulneráveis ao ataque por sulfato são aquelas situadas na orla marítima ou dentro do mar, pontes, portos e plataformas de extração de petróleo, e aquelas que estão em contato com solo ou água contaminados por sulfato: barragens, fundações, muros de arrimo e túneis. Também as estruturas em contato com efluentes industriais (pisos industriais) são susceptíveis a esse tipo de degradação, assim como as tubulações de esgoto. Em muitos desses casos, a deterioração pode ser evitada ou ao menos postergada se forem tomadas medidas preventivas durante a fase de projeto, principalmente, no processo de dosagem do concreto.

Situações comuns de exposição a agentes agressivos têm sido muito investigadas e, em virtude disso, recomendações gerais básicas foram desenvolvidas (DEPUY, 1994). Contudo, o autor afirma que o ataque em uma situação específica é um problema complexo e pode mudar bastante, dependendo das variáveis envolvidas. Segundo ele, em certas circunstâncias, nas quais o desempenho do concreto é uma questão crucial e as antigas orientações gerais já não servem para a situação enfrentada, “torna-se cada vez mais importante que os engenheiros tenham um bom entendimento das reações químicas, dos fatores que governam as reações e dos mecanismos que causam a deterioração do concreto”.

Somente dessa forma poderão ser concebidas estruturas de concreto mais duráveis frente ao ataque por sulfatos nas diversas situações em que ocorrem.

A necessidade de aliar o desempenho da estrutura à sustentabilidade ambiental leva, inevitavelmente, à adição de matérias-primas alternativas: sobretudo, resíduos industriais. Com isso, um destino mais adequado será dado aos subprodutos, que podem trazer melhorias nas propriedades do concreto. As adições minerais vêm sendo cada vez mais usadas para melhorar o desempenho do concreto quanto à durabilidade. Ao mesmo tempo em que a incorporação de materiais suplementares torna o concreto mais denso e compacto, há referências de melhoria de desempenho do material frente ao ataque por sulfatos. Atribui-se tal melhoria às reações pozolânicas que consomem o CH (este poderia reagir com os sulfatos) e à redução da quantidade de C_3A devido à redução no teor de cimento (AL-AMOUDI et al., 1995; NEVILLE, 1997).

Nas estruturas de concreto aparente, em virtude do forte apelo arquitetônico de algumas obras, estuda-se a utilização do cimento Portland branco em substituição ao Portland cinza. O grande diferencial do cimento Portland branco, sua coloração, dá-se através de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês, de cuidados essenciais durante os processos de moagem e resfriamento e também devido ao tipo de combustível utilizado para a fabricação do clínquer (HAMAD, 1995; NEVILLE, 1997; MEHTA & MONTEIRO, 2008). Apesar de não ser um material novo, pouco se sabe sobre seus desempenhos técnicos, como resistência a agentes agressivos, entre outras características que, certamente, influenciarão na vida útil da estrutura. Em consequência das precauções e cuidados necessários durante o emprego do concreto branco, além da necessidade de mão-de-obra mais bem preparada e treinada que a tradicional, sabe-se que o concreto de cimento branco se torna mais caro que o de cimento cinza (KIRCHHEIM, 2003).

Dentre as adições minerais que apresentam condições de serem adicionadas ao concreto de cimento Portland branco, destaca-se a escória de alto-forno devido, principalmente, a sua coloração esbranquiçada, não havendo grandes prejuízos à cor final da estrutura.

1.1 Justificativa

O desenvolvimento sustentável, no contexto da construção civil, só poderá se concretizar se houver a valorização do conhecimento científico. Este deve ser aplicado à realidade da obra a fim de que se obtenham estruturas cada vez mais duráveis: o que significa usar os recursos naturais de forma consciente e evitar, por exemplo, a degradação prematura do concreto. Neste sentido, o uso de adições minerais tem sido apontado como uma solução eficiente no incremento de algumas propriedades relacionadas com a durabilidade das estruturas de concreto.

Neste estudo, optou-se pelo uso da escória de alto-forno porque ela se apresenta como uma adição de custo relativamente baixo (se comparado ao cimento), permite elevados teores de substituições e possui uma coloração compatível com a do cimento branco. Visando a acelerar o aparecimento dos resultados benéficos da escória, torna-se interessante analisar a utilização de ativadores químicos que possibilitem, já nas idades iniciais, grandes taxas de reação da adição mineral. Desse modo, decidiu-se pela utilização do sulfato de sódio como ativador, que demonstrou boa eficácia na ativação da escória em estudos anteriores (SPERB, 2003; GOMES, 2003; SCHNEIDER, 2005; ROSA, 2005).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do cimento Portland branco (CPB) com elevados teores de escória de alto-forno (em substituição ao cimento nos teores de 0%, 50% e 70%) e ativador químico frente ao ataque por sulfato.

1.2.2 Objetivos Específicos

Com a finalidade de atender ao objetivo geral, neste trabalho foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) verificar a influência do teor de escória de alto-forno no ataque por sulfato a argamassas e pastas de cimento branco e cinza;
- b) comparar o desempenho do cimento branco (CPB) e cimento cinza (CPV-ARI), nos mesmos teores e condições, frente ao ataque por sulfato;
- c) estudar alguns aspectos da microscopia (MEV, DRX e TG/DTA) das pastas de cimento branco e cinza, com e sem escória de alto-forno, conservadas por dois anos em água com cal e em solução de sulfato de sódio;
- d) analisar a influência do uso do ativador químico nas misturas com 50% de escória de alto-forno frente à degradação por sulfato.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação está estruturada em sete capítulos. No primeiro, faz-se uma introdução ao tema abordado, esclarece-se a importância da pesquisa, sua justificativa e os objetivos assumidos, além de indicar a forma como o trabalho se organiza.

No segundo capítulo, faz-se uma revisão de literatura sobre a deterioração do concreto devido ao ataque por sulfato. Nele, apresenta-se de onde podem se originar os íons sulfato, os mecanismos envolvidos no processo de degradação e as suas consequências: exemplos reais, métodos de avaliação e recomendações de normas em relação à prevenção do ataque por sulfato.

O terceiro capítulo refere-se à influência das adições minerais no processo de degradação do concreto em virtude do ataque por sulfato. Esse capítulo baseia-se nas diversas pesquisas já realizadas com esses materiais, em destaque, a escória de alto-forno e o fíler calcário.

O uso e as características do concreto de cimento Portland branco são abordados no quarto capítulo, no qual também são apresentados alguns resultados de pesquisas referentes ao desempenho desse material.

O quinto capítulo, por sua vez, trata dos materiais e dos métodos utilizados nesta pesquisa.

Já os resultados e discussões são mostrados no capítulo sexto, em que se busca estabelecer comparações com a bibliografia consultada.

Por fim, no sétimo capítulo, apresentam-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 DEGRADAÇÃO DO CONCRETO DEVIDO AO ATAQUE POR SULFATO

2.1 Introdução

Ao se iniciar o estudo da degradação do concreto devido à ação dos sulfatos, é importante conhecer os principais produtos de hidratação do cimento Portland, que são “personagens” fundamentais neste processo.

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico formado a partir da moagem do clínquer (calcário e argila) com adição de sulfato de cálcio. O quadro 1 mostra os quatro principais compostos constituintes do cimento Portland.

C_3S	Silicato tricálcico
C_2S	Silicato dicálcico
C_3A	Aluminato tricálcico
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico

Quadro 1 – Principais constituintes do cimento Portland

Como afirma Neville (1997), os teores reais dos diversos compostos variam, consideravelmente, de um cimento para outro, e, por isso, podem ser obtidos diferentes tipos de cimento, proporcionando, adequadamente, as matérias-primas.

Quando a água entra em contato com os constituintes do cimento, de acordo com Mehta e Monteiro (2008), as quatro principais fases sólidas existentes na pasta de cimento são:

- *Silicato de cálcio hidratado*: é conhecido como C-S-H e representa 50 a 60% do volume de sólidos da pasta de cimento, quando completamente hidratada. É a fase mais importante, determinando as propriedades da pasta. Resulta da hidratação do C_2S e do C_3S , que são compostos do cimento Portland.

- *Hidróxido de Cálcio (CH)*: é também chamado de portlandita e responsabiliza-se por 20 a 25% do volume total de sólidos na pasta de cimento hidratada. Com a hidratação, formam-se grandes cristais de hidróxido de cálcio, o que limita a sua área superficial e o deixa

menos resistente do que o C-S-H. Os cristais de hidróxido de cálcio são os responsáveis por manter bastante alcalino o pH do concreto.

- *Sulfoaluminatos de cálcio*: ocupam 15 a 20% do volume total da pasta de cimento hidratada (Figura 1). Durante a hidratação do cimento, dependendo da concentração de aluminato e íons sulfato na solução, o produto cristalino da precipitação é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), também conhecido como etringita, ou o monossulfato de cálcio hidratado (AFm). A etringita geralmente é o primeiro hidrato a se cristalizar devido à alta relação sulfato/aluminato na fase aquosa, ao longo da primeira hora da hidratação. Mais tarde, após o sulfato ter sido consumido, quando a concentração de aluminato volta a se elevar, a etringita se torna instável e é convertida para a fase monossulfato, que é o produto final da hidratação de cimentos Portland com mais de 5% de C₃A. A presença de monossulfato torna o concreto vulnerável ao ataque por sulfato.

- *Grãos de clínquer não hidratados*: são partículas da ordem de 1 a 50 µm que não entraram em contato com a água de hidratação.

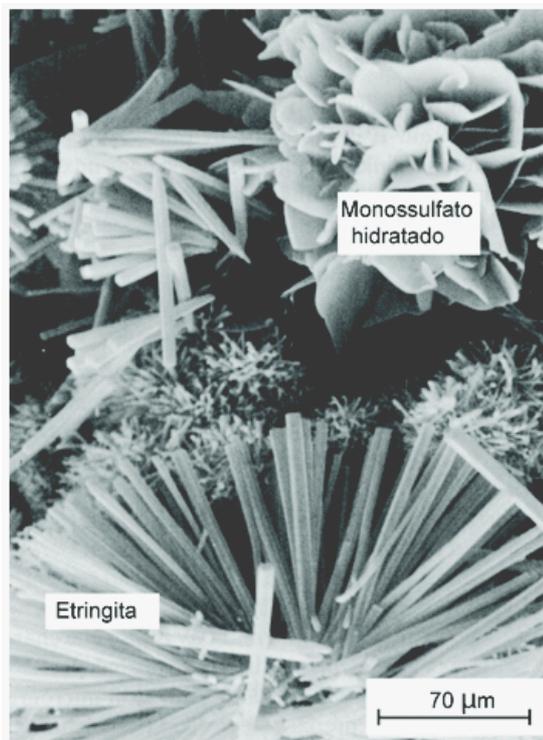


Figura 1 – Micrografia eletrônica de varredura de cristais exagonais característicos de AFm e cristais de AFt formados pela mistura de aluminato de cálcio e sulfato de cálcio.

2.1.1 Aspectos gerais sobre a deterioração do concreto

Souza (1998) considera indispensável o conhecimento das origens da deterioração do concreto, sendo este estudo complexo e em constante evolução. Segundo o autor, a classificação dessas causas poderá ser discutível, mas uma abordagem recente as divide em causas intrínsecas e extrínsecas. Dentre as causas intrínsecas, ele cita as falhas humanas durante a construção e a utilização das estruturas e as causas naturais. São, portanto, aquelas inerentes às próprias estruturas (entendidas como elementos físicos). Como causas extrínsecas, Souza aponta os fatores que atacam a estrutura “de fora para dentro”, a saber: as falhas humanas durante o projeto e a utilização e também as ações mecânicas, químicas, físicas e biológicas.

De acordo com Andrade, W (1997), as causas da deterioração do concreto podem ser extremamente complexas. Elas envolvem diversas ações mecânicas, físicas, químicas, físico-químicas e até biológicas, que atuam de forma simultânea e progressiva, e, desse modo, torna-se difícil a determinação.

Mehta e Monteiro (2008) dividem as causas da deterioração do concreto em físicas e químicas, mas enfatizam que esta distinção é puramente arbitrária, pois, na prática, as duas frequentemente se superpõem. Os autores citam, por exemplo, que a lixiviação dos componentes da pasta de cimento por ataque de fluidos ácidos aumentará a porosidade do concreto e deixará o material mais vulnerável à abrasão e à erosão. O quadro 2 apresenta a classificação da deterioração do concreto em causas físicas e químicas segundo Mehta e Gerwick (1982).

CAUSAS FÍSICAS DA DETERIORAÇÃO DO CONCRETO					
Desgaste Superficial			Fissuração		
Abrasão	Erosão	Cavitação	Variação volumétrica por: 1) Gradiente normal de temperatura e umidade 2) Pressão de cristalização de sais nos poros	Carregamento estrutural: 1) Sobrecarga e impacto 2) Carregamento cíclico	Exposição a extremos de temperatura: 1) Gelo/degelo 2) Fogo
DETERIORAÇÃO DO CONCRETO POR REAÇÕES QUÍMICAS					
Reação envolvendo hidrólise e lixiviação dos componentes da pasta de cimento endurecida		Reações de troca entre um fluido agressivo e componentes da pasta de cimento endurecida		Reação envolvendo a formação de produtos expansivos	

Quadro 2 – Causas físicas e químicas da deterioração do concreto.

Fonte: Mehta e Gerwick (1982)

O concreto de cimento Portland fica em estado de desequilíbrio químico quando em contato com um ambiente ácido, ou seja, uma redução da alcalinidade levará à desestabilização dos produtos de hidratação dos materiais cimentícios. A taxa de ataque químico será função do pH do fluido agressivo e da compacidade do concreto. O CO₂ livre na água pura e águas estagnadas, íons ácidos como SO₄²⁻ e Cl⁻ nas águas subterrâneas e marinhas e íons H⁺ de certas águas industriais são responsáveis pela diminuição do pH abaixo de 6, o que é nocivo ao concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Para melhor compreensão, os autores dividem os processos químicos de deterioração do concreto em três subgrupos:

1) *Hidrólise e lixiviação dos componentes da pasta de cimento.* O hidróxido de cálcio é um dos constituintes das pastas de cimento mais suscetíveis à hidrólise, devido a sua solubilidade relativamente elevada em água pura. Essa reação continua até que a maior parte do CH tenha sido eliminada por lixiviação, o que deixa os constituintes cimentícios da pasta sujeitos à decomposição química e, conseqüentemente, leva à formação de géis de sílica e alumina com pouca ou nenhuma resistência.

2) *Reações de troca catiônica.* Podem ser devidas ao ataque de uma solução ácida (ácido clorídrico, sulfúrico ou nítrico, geralmente em ambientes industriais), formando sais solúveis de cálcio, como cloreto de cálcio, sulfato de cálcio, cetato ou bicarbonato de cálcio (que são removidos por lixiviação); soluções de ácido oxálico, tartárico, tânico, fosfórico e seus sais, gerando sais insolúveis e não-expansivos; e em virtude do ataque por soluções

contendo sais de magnésio, que a longo prazo enfraquece o C-S-H pela substituição do Ca^{++} por Mg^{++} .

3) *Reações envolvendo a formação de produtos expansivos.* Os quatro fenômenos associados a essas reações são: ataque por sulfato, reação álcali-agregado, hidratação tardia de CaO e MgO livres e corrosão da armadura do concreto.

Andrade, J. (1997), ao fazer uma análise das manifestações patológicas no estado de Pernambuco, observou que, no caso específico das obras industriais, a ocorrência de ataques químicos em elementos estruturais atingiu valores muito altos, sendo que nos pilares a degradação de origem química chegou a representar 81% dos casos.

2.1.2 Agentes de deterioração do concreto

Dependendo das condições climáticas e ambientais, o concreto está submetido aos efeitos de um conjunto de agentes agressivos e diferentes fatores destrutivos, que podem atuar de maneira isolada, associando-se a cada um deles efeitos característicos. As interações ambientais com a microestrutura do concreto resultam em mudanças importantes nas propriedades deste material (SILVA e DJANIKIAN, 1993 apud ANDRADE, W., 1997).

No quadro 3, são resumidos os efeitos de alguns agentes químicos comuns na deterioração do concreto, segundo o comitê 201 do ACI (2008).

Taxa de ataque (temp. ambiente)	Ácidos inorgânicos	Ácidos orgânicos	Soluções alcalinas	Soluções salinas	Misturas
Rápida	Hidroclorídrico Nítrico Sulfúrico	Acético Fórmico Lático		Cloreto de alumínio	
Moderada	Fosfórico	Tânico	Hidróxido de sódio >20%	Nitrato de amônio Sulfato de amônio de sódio, de magnésio e de cálcio	Bromina (gás) Sulfito (licor)
Lenta	Carbônico	Oxálico	Hidróxido de sódio 10 a 20% Hipoclorito de sódio	Cloreto de amônio Cloreto de magnésio Cianeto de sódio	Clorino (gás) água do mar água mole
Negligenciável	-	Tartárico	Hidróxido de sódio <10% Hipoclorito de sódio Hidróxido de amônio	Cloreto de cálcio Cloreto de sódio Nitrato de zinco Dicrometo de sódio	Amônia (líquido)

Quadro 3 – Efeito no concreto de produtos químicos comumente usados.

Fonte: Comitê 201 ACI (2008)

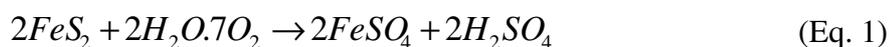
De acordo com esse comitê, o concreto não é atacado por agentes químicos secos ou no estado sólido, sendo necessário que os agentes químicos estejam em solução e com uma concentração mínima para produzir um ataque significativo.

2.2 Sulfatos: suas origens

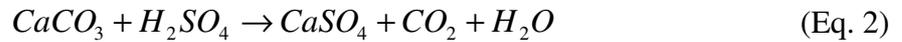
Os sulfatos (íons SO_4^{2-}) podem estar presentes no solo, no ar, na água, em lençóis freáticos, efluentes industriais, fertilizantes e até mesmo dentro do próprio concreto. Há muitos tipos de sulfatos e os seus graus de agressividade são os mais variados possíveis, dependendo do íon que está ligado ao radical SO_4^{2-} e da sua concentração.

Segundo Neville (1997), na forma de sólidos, os sulfatos não atacam o concreto. Somente dissolvidos eles podem reagir com a pasta de cimento Portland hidratada. Os mais comuns são os sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio, que se encontram em solos ou em águas freáticas. Mehta e Monteiro (2008) afirmam que, dentre os sais mais comuns, o sulfato de cálcio é o que apresenta a menor solubilidade. Além desses, outros tipos de sulfatos também podem vir a deteriorar o concreto, como o sulfato de amônio, sulfato de alumínio, sulfato de ferro e sulfato de cobre.

Biczók (1964) afirma que praticamente todo solo contém alguma quantidade de SO_4^{2-} , importante nutriente para as plantas, e que essa quantidade é geralmente baixa, ficando entre 0,01 a 0,05%. Os sulfatos são inofensivos enquanto sua quantidade não ultrapassar esses valores. Há solos nos quais a quantidade de sulfato pode chegar a 5%. Solos alcalinos que se estendem por vastas regiões dos Estados Unidos e Canadá contêm elevadas percentagens de Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 e CaSO_4 . Solos com grandes quantidades de sulfato de cálcio podem ser encontrados na França e no norte da África. Na Hungria, encontram-se águas subterrâneas com elevadas concentrações de sulfato. Partículas de pirita podem ser oxidadas em sulfatos na presença de umidade e ar, de acordo com a Equação 1:



O mesmo autor acrescenta que o ácido sulfúrico assim formado se combina com o carbonato de cálcio presente nas argilas, originando sulfato de cálcio e liberando dióxido de carbono e água, conforme a Equação 2:



Consequentemente, três compostos agressivos ao concreto formam-se como produtos da decomposição da pirita: ácido sulfúrico, sais de sulfato (de cálcio e de ferro) e ácido carbônico (proveniente da dissolução do CO_2 na água).

Os sulfatos presentes no solo podem ainda ser produzidos a partir da decomposição biológica de substâncias orgânicas contendo proteínas. Em ambientes úmidos, o enxofre está presente no solo, majoritariamente, na forma de compostos orgânicos. Os sulfatos podem ser rapidamente levados do solo, enquanto que o enxofre combinado em compostos orgânicos oferece uma resistência maior, sendo transformados, gradualmente, em sulfatos. Essa transformação do enxofre orgânico em sulfato pode elevar a acidez do solo. O uso de adubos, tanto naturais quanto artificiais, pode aumentar a concentração de sulfato no solo. Além disso, o cultivo do solo, ao promover a sua aeração, leva a um aumento da oxidação do enxofre, o que significa que um solo cultivado pode conter bem mais sulfato do que um solo não cultivado. Grandes quantidades de sulfato são encontradas em mangues, mares rasos e lagos. Nestes locais, o ácido sulfídrico formado durante a decomposição de substâncias orgânicas é transformado em sulfatos por algumas bactérias anaeróbias (BICZÓK, 1964).

Neville (1997) cita que os sulfetos podem se oxidar em sulfatos em determinadas condições, por exemplo, quando é usado ar comprimido em escavações.

Os íons sulfato podem também ser originários de águas residuárias industriais, estando presentes em efluentes da indústria de papel e celulose, refinarias de óleos comestíveis, curtumes e processos que utilizam ácido sulfúrico como matéria-prima.

A seguir, são apresentados os principais sais de sulfato encontrados no ambiente externo capazes de levar a um processo de deterioração do concreto:

- *Gipsita, gesso ou sulfato de cálcio dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)*. Está presente na maioria dos solos em quantidades inofensivas. Geralmente, como sua solubilidade na água, em temperatura normal, é baixa, a concentração fica limitada a 1400 mg/l (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

De acordo com Bittencourt e Moreschi (2001), os depósitos de gipsita se instalam em ambientes sedimentares submetidos a condições evaporíticas, onde ocorre a precipitação de diversos sais. Frequentemente, a gipsita está associada a calcários, anidrita (CaSO_4) e outros sais evaporíticos.

Da mesma forma, Laporte (1969) explica que, em alguns lagos e mares hipersalinos, sais, como o sulfato de cálcio (gipsita), precipitam-se regularmente devido à elevada evaporação. Segundo o autor, há muitos lugares no mundo, como Paquistão, Rússia, Alemanha, Estados Unidos (Kansas e Michigan), onde antigos depósitos salinos são explorados economicamente para se obter gipsita, sal de cozinha e potássio. No Brasil, dados do Balanço Mineral Brasileiro (DNPM, 2001) apontam que os principais depósitos de gipsita estão nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Tocantins, Rio Grande do Norte, Piauí, Ceará, Bahia e Pernambuco.

- *Sulfato de magnésio (MgSO_4)*. Segundo Mehta e Monteiro (2008), é considerado bastante agressivo para o concreto, conforme será explicado mais adiante, devido ao ataque às fases que contêm alumina na pasta de cimento Portland hidratada. Pode ser encontrado nas águas subterrâneas, marinhas e em alguns efluentes industriais. Em agricultura e jardinagem, o sulfato de magnésio é empregado como corretor da deficiência de magnésio no solo.

- *Sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)*. É utilizado na agricultura como fertilizante.

- *Sulfato de ferro (2FeSO_4)*. Bauer (2000) afirma que o sulfato de ferro pode se formar pela oxidação, ao ar, de minerais sulfurosos do ferro, como a marcasita, magnetita e a pirita, podendo levar a concentrações elevadas de sulfato nas águas subterrâneas e de infiltração.

- *Sulfato de sódio (Na_2SO_4)*. O sulfato de sódio tem diversas aplicações na indústria da celulose (processamento de polpa de madeira para produção de papel *kraft*), produção de vidros, detergentes e corantes para tecidos. É também subproduto de vários processos industriais e matéria-prima para produção de outros compostos.

- *Sulfato de potássio (K_2SO_4)*. É muito utilizado como adubo químico e fertilizante.

- *Sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)*. É usado como coagulante em sistemas de tratamento de água.

- *Sulfato de cobre (CuSO_4)*. É utilizado como algicida no tratamento de água.

No cimento Portland comum, a maioria dos íons SO_4^{2-} provém do sulfato de cálcio. Este é adicionado ao clínquer do cimento, durante a moagem, para evitar a pega instantânea promovida pelo C_3A puro, que, quando em contato com a água, reage violentamente. Sulfatos

duplos de álcalis estão presentes no clínquer e são originários do combustível usado no forno rotativo (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

Silva Filho (1994), a partir de dados apresentados por outros autores, fez uma relação dos tipos mais conhecidos de sais selenitosos, classificando sua agressividade em três faixas, com base na sua solubilidade e efeito danoso sobre o concreto (Tabela 1)

Tabela 1 – Características dos principais tipos de sais selenitosos.

Tipo	Cátion	Cor	Solubilidade	Origem	Agressividade
K₂SO₄	potássio	branca	baixa	água do mar ou subterrânea	elevada
NH₄SO₄	amônia	branca	alta	fábricas de explosivos, coque, indústrias químicas	elevada
Na₂SO₄	sódio	branca	alta	indústrias químicas, leite e água do mar	elevada
CaSO₄	cálcio	branca	baixa	água subterrânea, escória	elevada
MgSO₄	magnésio	branca	alta	água do mar e subterrânea	elevada
CuSO₄	cobre	branca	alta	conservação de madeira, galvanotecnia	elevada
FeSO₄	ferro	verde	alta	desinfetante, tinturaria	elevada
Fe₂(SO₄)	ferro	branca	alta	tratamento de água	elevada
ZnSO₄	zinco	branca	baixa	tinturarias, indústrias químicas	média
KAlSO₄	potássio	branca	baixa	indústrias químicas	média
PbSO₄	chumbo	branca	muito baixa	indústrias químicas	reduzida
CoSO₄	cobalto	vermelha	baixa	-	reduzida
NiSO₄	níquel	verde	baixa	indústrias químicas	reduzida

Fonte: Silva Filho (1994)

2.3 Mecanismos de ataque por sulfato

O grande número de casos e a destruição causada pelo ataque por sulfato têm instigado, há muito tempo, pesquisadores para o estudo dos mecanismos envolvidos e dos métodos para se combater esse tipo de degradação nos materiais cimentícios. Existem diversas teorias sobre os mecanismos, porém, estes ainda não são bem compreendidos (TIAN & COHEN, 2000; SANTHANAM, COHEN e OLEK, 2001). Embora os métodos de avaliação do ataque por sulfato possam dar alguma indicação dos mecanismos envolvidos, é difícil prever o comportamento de estruturas reais a partir de estudos em laboratório (SANTHANAM, COHEN e OLEK, 2001).

De acordo com Ferreira (1986), uma das definições do verbo “atacar” é estragar, danificar, desgastar, carcomer, corroer. A palavra “ataque”, portanto, está relacionada com uma ação destrutiva, e Neville (2004) entende o adjetivo “destrutivo” como crucial, ou seja, uma ação por si só não necessariamente representa um ataque.

Mas a afirmação acima deixa em aberto a questão: o que é necessário para que essa ação seja descrita como ataque por sulfato?

Segundo Neville (2004), existem duas linhas de pensamento a respeito. A primeira considera que, independentemente do mecanismo atuante, seja físico, seja químico, o ataque por sulfato acontece quando os sulfatos estão envolvidos. A segunda linha de pensamento limita o conceito de ataque por sulfato às consequências das reações químicas entre os íons sulfato e a pasta de cimento hidratada, havendo alterações químicas. De acordo com este segundo pensamento, se os sulfatos interagem com o cimento e provocam dano, mas a ação é física e uma ação similar pode ocorrer com outros tipos de sais, além do sulfato, então, o dano é considerado como sendo ataque físico ou ataque físico por sulfato.

O ataque por sulfato no concreto tem sido apontado como causa de degradação do concreto há mais de um século. No entanto, o termo “ataque por sulfato” é usado na literatura para descrever ao menos seis tipos de reações, sendo que apenas uma ou duas dessas reações são mecanismos clássicos de ataque por sulfato que envolvem especificamente a ação química do íon sulfato (MATHER, 2004).

Para facilitar mais a compreensão do assunto, decidiu-se, neste trabalho, abordar separadamente o ataque físico por sulfato do ataque químico por sulfato.

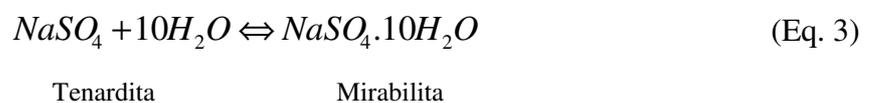
2.3.1 Ataque físico por sulfato

Esta forma de ataque está relacionada com a pressão de cristalização de sais no interior do concreto. De acordo com Mehta e Monteiro (2008), essa situação ocorre quando, de um lado, a estrutura encontra-se em contato com a solução e, do outro, está sujeita à perda de umidade por evaporação. A expansão volumétrica, neste caso, está associada às transformações da forma anidra para a hidratada de sais como o sulfato, e este tipo de ataque pode ser considerado distinto dos demais, uma vez que não se mostrou capaz de causar danos estruturais.

O comitê 201 do ACI (2008) afirma que o dano por ataque físico de sais ocorre, tipicamente, nas superfícies expostas de concretos úmidos que estão em contato com solos contendo sais de sulfato de sódio, carbonato de sódio ou cloreto de sódio. Uma vez dissolvidos, os íons podem ser transportados através do concreto e, subsequentemente, concentrarem-se e precipitarem-se na superfície exposta. A fissuração na superfície atingida é aparentemente similar ao dano causado pelo gelo/degelo. A perda do concreto exposto é progressiva, e a exposição continuada devido à repetição de ciclos de temperatura e umidade pode levar à total desintegração do concreto de baixa qualidade. Um número elevado de ciclos de desidratação e reidratação dos sais, causado pela variação cíclica da temperatura, acelera essa deterioração.

Brown (2002) entende o ataque físico por sulfato como sendo um tipo específico de ataque por sal. Segundo o autor, nem todo o sulfato que entra na estrutura de poros do concreto reage internamente. Dependendo das características de permeabilidade do concreto e da localização, algumas porções de sulfato podem migrar para superfícies evaporativas. O ataque físico pode ocorrer quando os sais de sulfato se acumulam próximos a uma superfície exposta do concreto. Ele cita que uma forma comum de ataque físico por sulfato é a cristalização do sulfato de sódio na estrutura de poros do concreto. Inicialmente, o ataque se manifesta pelo aparecimento de eflorescências na superfície do concreto. A extensão do dano depende da concentração da solução de sulfato transportada pela rede de poros, da localização da superfície de evaporação e da frequência dos ciclos de aquecimento e resfriamento.

Neville (1997) afirma que uma forma prevalente de ataque físico é a conversão reversível da tenardita (sulfato de sódio anidro) em mirabilita (sulfato de sódio decaidratado), conforme mostra a Equação 3:



De acordo com Flatt & Scherer (2008), o desenvolvimento da pressão de cristalização requer uma supersaturação do filme líquido entre os cristais e a parede do poro. Porém, os mesmos autores concluem que, no concreto, os grandes poros não preenchidos tendem a conduzir a supersaturação na forma de crescimento não destrutivo.

Scherer (2004) esquematizou o processo da capilaridade e eflorescência conforme a figura 2.

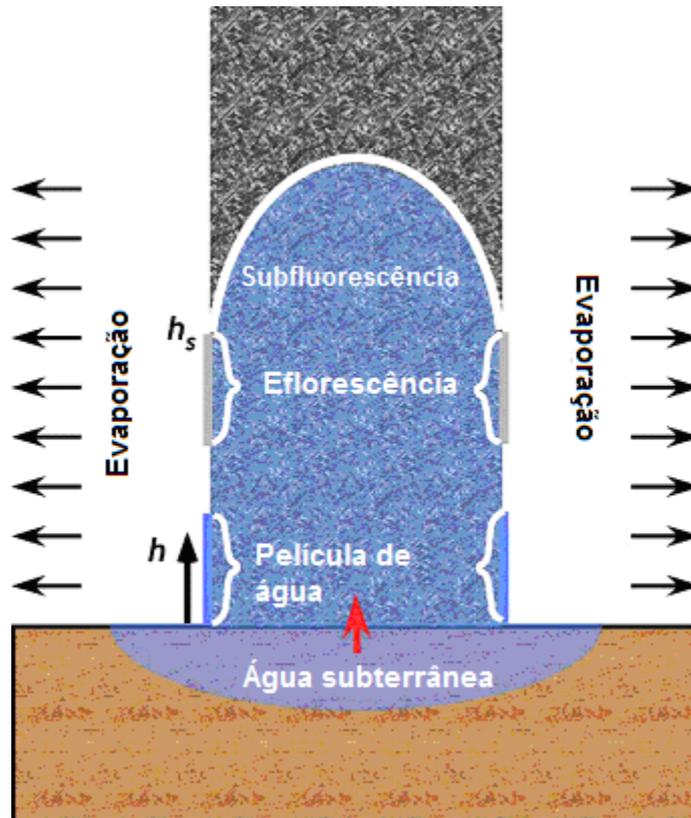


Figura 2 – Esquema mostrando a ascensão capilar e a evaporação em um muro em contato com solo úmido.

Fonte: Scherer (2004)

De acordo com o autor, a água subterrânea sobe pela parede em uma taxa que decresce com a altura, enquanto que a evaporação da superfície ocorre de maneira quase uniforme. Na base, onde a taxa de ascensão é maior comparada com a de evaporação, há um filme líquido na superfície do muro. Mais acima do muro, onde a taxa de ascensão da água é mais baixa, a solução pode se tornar supersaturada, ocorrendo eflorescência. Na altura h_s (Figura 2), a taxa de suprimento de água por capilaridade se iguala à taxa de evaporação; acima dessa região, a água evapora dentro do muro, resultando em subfluorescência. Elevadas pressões de cristalização requerem a supersaturação do líquido dentro dos poros. No caso do sulfato de sódio, a supersaturação resulta da diferença de solubilidade entre as fases anidra e decahidratada. Este fenômeno faz com que o sulfato de sódio seja um dos sais mais destrutivos da natureza.

2.3.2 Ataque químico por sulfato

Esta forma de ataque merece mais atenção, pois origina produtos expansivos, fissuração, lascamento (Figura 3), além de poder se manifestar na diminuição progressiva da resistência e perda de massa do concreto.

Os íons sulfato participantes do ataque por sulfato podem estar presentes no concreto no momento da mistura (ataque interno) ou podem entrar no concreto a partir de uma fonte externa, caracterizando o ataque por sulfato externo (BROWN, 2002).

A Figura 3 mostra a deterioração do concreto (lascamento) pela ação de íons sulfato.



Figura 3 – Lascamento devido ao ataque por sulfato.

Fonte: <http://theconstructor.org/2010/04/sulphate-attack-in-concrete-and-its-prevention/>

2.3.2.1 Ataque por sulfato externo

Para Collepardi (2003), este é o tipo tradicional de ataque: os danos são causados pelas interações químicas entre o solo ou água ricos em sulfato e a pasta e cimento. Os solos contendo sulfatos de sódio, potássio, magnésio e cálcio são as principais fontes de íons sulfato nas águas subterrâneas. O que caracteriza o ataque externo é a existência de três condições:

- a) alta permeabilidade do concreto;
- b) ambiente externo rico em sulfato e
- c) presença de água, favorecendo a difusão do SO_4^{2-} através da fase aquosa dos poros capilares.

As principais reações envolvendo os produtos da hidratação do cimento (C-S-H, CH, Aluminatos e Sulfoaluminatos de cálcio hidratados), que ocorrem quando o concreto é submetido ao ataque externo por sulfato, são:

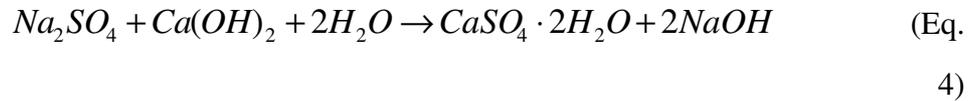
- *Formação de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):*

Mehta e Monteiro (2008) afirmam que a formação de sulfato de cálcio também pode causar expansão. No entanto, a deterioração se dá através de um processo que, primeiramente, leva à redução do pH do sistema e à perda de rigidez e resistência seguida de expansão e fissuração. Finalmente, ocorre a transformação da pasta em uma massa pastosa ou não-coesiva. Dependendo do cátion associado à solução de sulfato, tanto o CH quanto o C-S-H, podem se converter em sulfato de cálcio.

a) Formação de sulfato de cálcio a partir da reação dos sulfatos com o hidróxido de cálcio (CH):

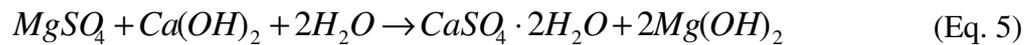
Neville (1997) aponta que esta reação é devida à troca de bases entre o hidróxido de cálcio e os sulfatos, resultando na formação de sulfato de cálcio com um aumento de volume da fase sólida de 124%. Os sais particularmente ativos são o sulfato de magnésio e o sulfato de sódio, e o ataque é bastante acelerado quando acompanhado por molhagem e secagem alternadas.

Se o cátion associado ao sulfato for o sódio, ou seja, ataque por sulfato de sódio, Mehta e Monteiro (2008) explicam que a formação de hidróxido de sódio como subproduto da reação mantém a elevada alcalinidade do sistema, conforme Equação 4.



Nestas condições, segundo Neville (1997), a extensão da reação pode ser maior ou menor: em água corrente, quando há um suprimento constante de sulfato de sódio e remoção do CH, a reação pode eventualmente continuar até se completar, ou seja, até que todo o hidróxido de cálcio seja lixiviado. Caso contrário, o sistema entra em equilíbrio.

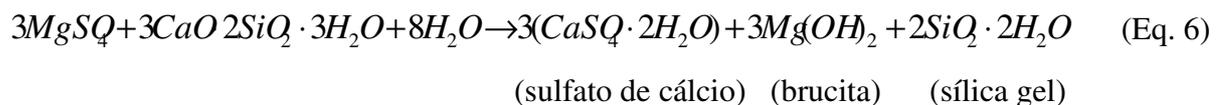
Se o ataque for por sulfato de magnésio, a reação produz hidróxido de magnésio (Equação 5), que é insolúvel e reduz a alcalinidade do sistema, trazendo graves consequências à estabilidade do C-S-H (MEHTA e MONTEIRO, 2008).



Os autores comentam que “na ausência de íons hidroxila na solução, o C-S-H deixa de ser estável e também é atacado pela solução de sulfato”. Por essa razão, o ataque por sulfato de magnésio é mais severo no concreto. Essa reação é descrita no próximo item.

b) Formação de sulfato de cálcio a partir da reação dos sulfatos com o silicato de cálcio hidratado (C-S-H):

Colleparidi (2003) afirma que, neste tipo de ataque, mesmo sem a formação de etringita, ocorre perda de resistência e de adesão da pasta de cimento devido à descalcificação do C-S-H, conforme mostra a Equação 6.



Bonen e Cohen (1992) sugerem que o ataque pelo íon magnésio leva primeiramente à formação de uma camada de brucita, $Mg(OH)_2$, proveniente da reação do sulfato de magnésio com o hidróxido de cálcio da pasta de cimento hidratada. Uma vez que o CH disponível é

consumido, o pH da solução dos poros diminui. A fim de manter sua estabilidade, o C-S-H pode liberar CH para a solução circundante, elevando, assim, o pH. Esse processo contribui para a descalcificação de C-S-H e para a perda da estrutura cimentícia. Em estados avançados de ataque, o íon Ca^{2+} do C-S-H pode ser completamente substituído pelo íon Mg^{2+} , levando à formação de M-S-H, que não apresenta propriedades cimentícias.

- *Formação de etringita*

Segundo Collepardi (2003), este processo é o principal responsável pela fissuração e pela desagregação como resultado da expansão produzida pelo ataque externo por sulfato. Ele afirma que esse processo pode ocorrer com todos os sais de sulfato, inclusive com o sulfato de cálcio, mas não com o MgSO_4 .

Eglinton (1998) explica que a ação do sulfato de magnésio sobre os aluminatos de cálcio hidratados inicialmente é similar à que ocorre com outros sais de sulfato e há formação de etringita juntamente com o hidróxido de magnésio. Porém, a etringita é instável sob estas condições e se decompõe novamente em sulfato de cálcio, aluminato hidratado e hidróxido de magnésio. Tal fenômeno pode ser atribuído ao valor do pH da solução saturada de hidróxido de magnésio, que se torna inferior àquele necessário para manter o sulfoaluminato de cálcio estabilizado.

Collepardi (2003) alerta, no entanto, que não necessariamente qualquer expansão relacionada à formação de etringita produz danos nas estruturas de concreto. Quando a etringita ocorre homogeneamente e imediatamente após o contato com a água (nas primeiras horas da hidratação), ela não gera nenhuma ação destrutiva localizada, ou seja, trata-se da etringita primária. Ele afirma que “a formação da etringita primária acontece dentro do estágio plástico da mistura do cimento e não é capaz de produzir qualquer esforço danoso significativo”. Outro exemplo da ocorrência inofensiva e útil da etringita primária se dá nas reações dos cimentos expansivos, que, em poucos dias, originam-na de forma distribuída e a expansão ocorre homogeneamente. Por outro lado, quando a etringita se forma tardiamente (após vários meses ou anos), a expansão heterogênea verificada no concreto endurecido pode produzir fissuração e desagregação. Este é o caso associado com o ataque químico por sulfato. O efeito destrutivo é devido à expansão não uniforme, localizada apenas na região da estrutura de concreto onde a etringita se forma.

Neville (1997) afirma que, no cimento endurecido, o aluminato de cálcio hidratado pode reagir com o sulfato proveniente do exterior, produzindo sulfoaluminato de cálcio, que

se forma dentro da estrutura da pasta de cimento, com um aumento de volume da fase sólida de 227%, resultando numa progressiva degradação do concreto.

Mehta e Monteiro (2008) apresentam duas equações de formação da etringita como consequência do ataque por sulfato.

a) Formação de etringita pela reação dos íons sulfato com o aluminato de cálcio hidratado (Equação 7).



b) Formação de etringita pela reação dos íons sulfato com o monossulfato hidratado (Equação 8).



Na hidratação de cimentos Portland com mais de 5% de C_3A potencial, a maior parte da alumina estará sob a forma de monossulfato hidratado. Quando o teor de C_3A for maior do que 8%, haverá também aluminato tetracálcico hidratado ($C_3A \cdot CH \cdot H_{18}$) entre os produtos de hidratação que, em contato com íons sulfato e devido à presença de hidróxido de cálcio, igualmente se converterá em etringita (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

Sarkar et al. (2010) esquematizaram a sequência de reações envolvendo o sulfato de sódio e os produtos de hidratação do cimento (Figura 4). Os íons sulfato reagem com a portlandita formando sulfato de cálcio e com algumas fases que contém alumina originando etringita. O sulfato de cálcio, por sua vez, reage com as fases de aluminato de cálcio formando também etringita.

Na ausência de portlandita, o C-S-H se dissocia em sílica gel, liberando os íons cálcio para a formação de etringita (GOLLOP e TAYLOR 1996a; SARKAR et al., 2010).

É consenso que as expansões são provenientes da formação de etringita, mas o modo como isso ocorre ainda é um tema controverso. Eles citam duas das diversas hipóteses aceitas pela maioria dos pesquisadores, as quais são: a pressão exercida pelo crescimento dos cristais de etringita e a expansão resultante da adsorção de água em meio alcalino por uma etringita pouco cristalina (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

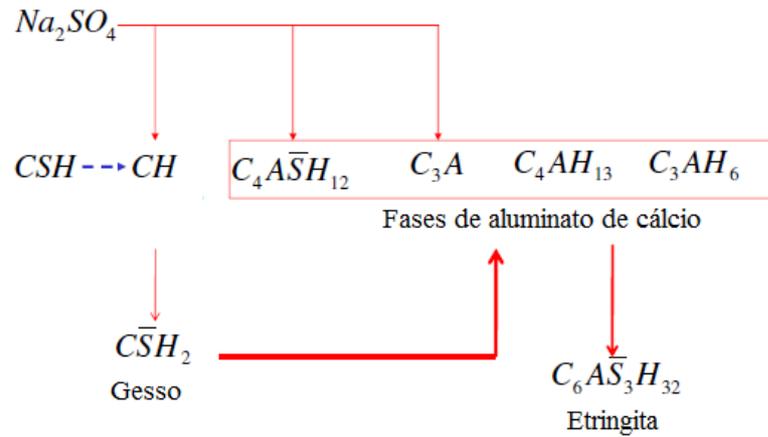


Figura 4 – Diagrama esquemático das reações químicas devidas ao ingresso de sulfato. A seta tracejada indica a liberação de íons cálcio pelo C-S-H.

Fonte: Sarkar et al. (2010).

- *Formação de taumasita*

De acordo com Bensted (1999) e Zhou et al (2006), no passado, a formação da taumasita não era facilmente reconhecida, devido a sua similaridade à etringita carbonatada (Figura 5). Porém, atualmente, ela é mais conhecida e tem sido encontrada com maior frequência em estruturas em deterioração. Um exemplo onde se pode encontrar a taumasita é nas fundações de edifícios, locais em que as temperaturas médias são da ordem dos 10 °C, enquanto a temperatura ambiente encontra-se a 20 °C (BENSTED, 1999).

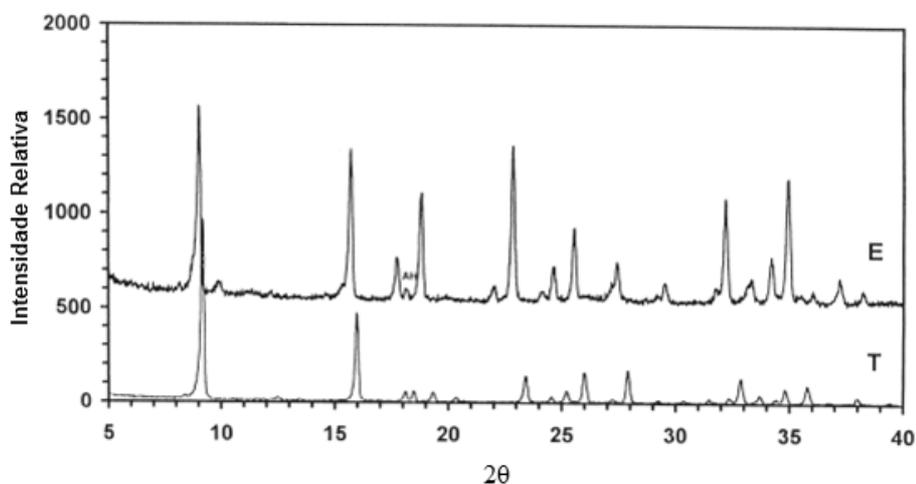


Figura 5 – Difração de raios X da etringita (E) e da taumasita (T).

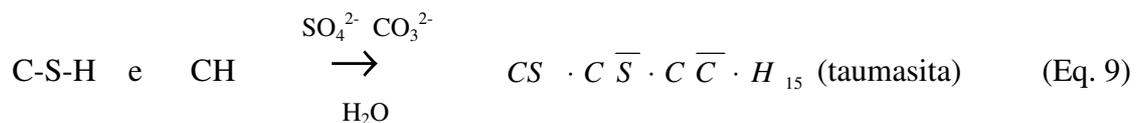
Fonte: Hartshon, Sharp e Swamy (1999).

Acredita-se que a formação da taumasita se dá em ambientes úmidos e sob temperaturas reduzidas onde a água subterrânea, que contém íons sulfato, entra em contato com o cimento Portland e agregado calcário (HARTSHORN, SHARP e SWAMY, 1999). Os mesmos autores consideram importante o estudo da formação da taumasita atualmente, pois, além de os agregados calcários serem comumente usados em diversos países por muitas décadas, em anos recentes, o uso de fíler calcário em baixos teores de adição nas pastas de cimento também tem se tornado uma prática comum.

A adição de fíler vem sendo frequentemente usada, conforme descreve Bosiljkov (2003), para otimizar o comportamento dos concretos auto-adensáveis.

De acordo com Irassar (2009), materiais cimentícios com adição de fíler calcário são mais suscetíveis à formação de taumasita.

Collepari (2003) afirma que a formação de taumasita é acompanhada pela mais severa perda de resistência e adesão, a qual é capaz de transformar o concreto em uma massa polposa, já que uma parte significativa de C-S-H pode ser destruída, conforme reação mostrada na Equação 9.



A Figura 6 mostra uma seção polida (40 mm de diâmetro) de concreto degradado proveniente da estrutura de uma auto-estrada no Reino Unido. A taumasita se formou ao redor do agregado graúdo calcário e nas fissuras.

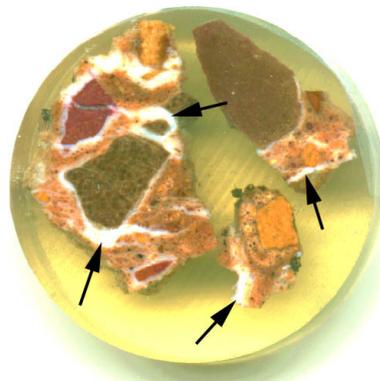
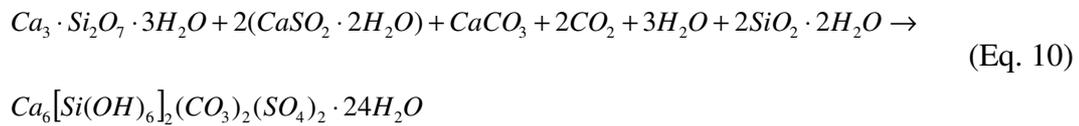


Figura 6 – Seção polida (40 mm de diâmetro) de concreto degradado.

Fonte: <http://www.understanding-cement.com/sulfate.html>.

Bensted (1999) explica que a taumasita se forma por uma reação geral envolvendo íons cálcio, silicato, sulfato, carbonato e água. Tal reação pode ser expressa pela Equação 10, admitindo o C-S-H como $Ca_3 \cdot Si_2O_7 \cdot 3H_2O$.



Essa reação é lenta e pode levar de seis meses a um ano ou mais para se obter uma quantidade significativa de taumasita. A razão pela qual a taumasita só é produzida a baixas temperaturas (de 5°C a 10°C) é atribuída à necessidade de se formar um composto intermediário de transição. Uma vez produzida, no entanto, a estrutura da taumasita se mantém estável até 110°C. A taumasita também pode se formar lentamente, a baixas temperaturas, a partir da interação da etringita com o C-S-H e a calcita (ou CO₂ atmosférico) na presença de íons cálcio (BENSTED, 1999).

Baseados em resultados relatados por outros autores e por suas próprias pesquisas, Irassar, Bonavetti e Gonzáles (2003) apresentaram um esquema da sequência do ataque por sulfato externo (Figura 7). O estágio inicial (difusão dos íons sulfato e troca de íons) é seguido pela formação de etringita, sulfato de cálcio e redução da quantidade de CH. Finalmente, ocorre a descalcificação do C-S-H e a formação de taumasita.

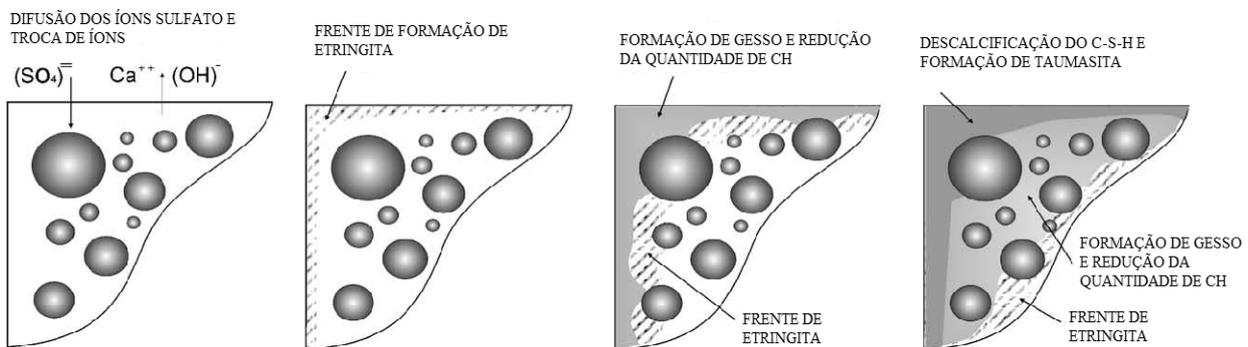


Figura 7 – Representação esquemática da sequência do ataque por sulfato em argamassa.

Fonte: Irassar, Bonavetti e Rahhal (2001).

2.3.2.2 Ataque interno por sulfato

Este tipo de ataque está relacionado com a formação de etringita retardada ou tardia, cuja sigla, mais conhecida em Inglês, é DEF (*Delayed Ettringite Formation*).

A DEF pode ser definida como sendo a formação de etringita em material cimentício por um processo que inicia depois que o endurecimento do concreto é substancialmente completado e no qual nenhum sulfato provém do meio externo (TAYLOR, FAMY E SCRIVENER, 2001). Para esses pesquisadores, a formação da etringita tardia está necessariamente relacionada à decomposição térmica (temperaturas de cura maiores que 65°) de etringita primária, ocorrendo principalmente em estruturas pré-moldadas e concreto massa, em que houve excessiva elevação da temperatura devido ao calor de hidratação.

Nesse caso, Mehta e Monteiro (2008) explicam que os íons sulfato são liberados pela decomposição da etringita primária e ficam adsorvidos no C-S-H. Posteriormente, estes íons são desorvidos, originando novamente uma etringita secundária e provocando, assim, expansão e fissuração (Figura 8). A expansão causada pela formação de etringita tardia origina fissuras na pasta e na interface pasta-agregado. Subsequentemente, a etringita se recristaliza nas fissuras a partir de cristais submicroscópicos dispersos ao longo de toda a pasta de cimento.

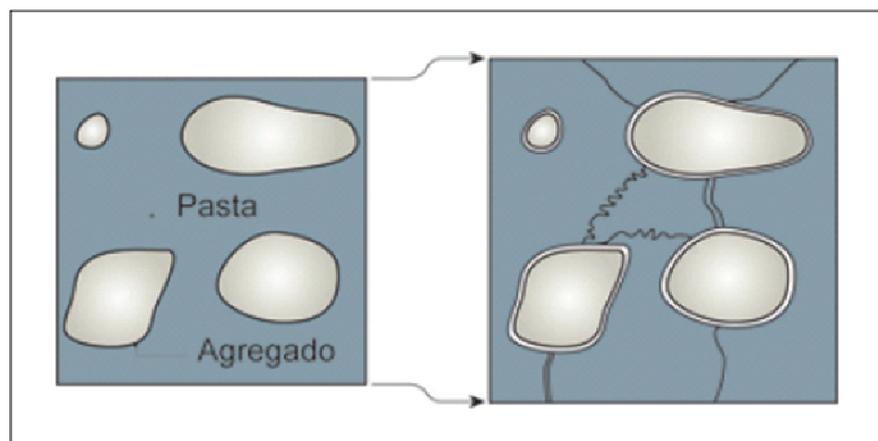


Figura 8 – Representação diagramática da expansão de argamassa ou concreto causada pela formação de etringita tardia.

Fonte: Taylor, Famy e Scrivener (2001).

A Figura 9 mostra uma curva típica de expansão de argamassas curadas a 20 °C e a 100 °C e armazenadas posteriormente em água à temperatura ambiente. Na amostra curada a 100°C a expansão foi devida à DEF (YANG et al., 1999).

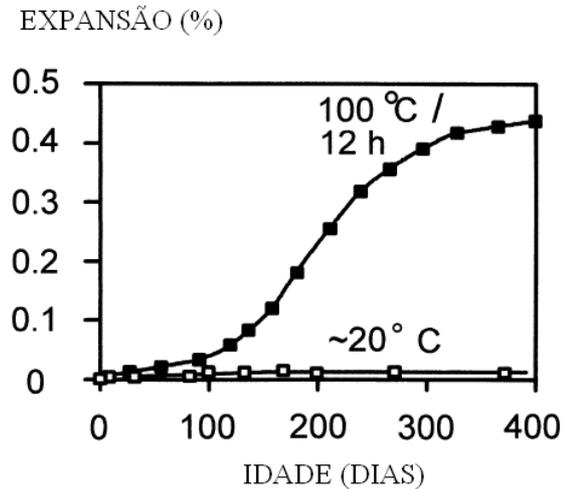


Figura 9 – Expansão de argamassas curadas a 20°C e a 100°C.

Fonte: Yang et al. (1999)

No entanto, como há ocorrências de etringita tardia mesmo em concretos não submetidos a altas temperaturas de cura, Collepardi (1999) propôs outra hipótese, que ele chamou de “modelo holístico”. O “modelo holístico”, (Figura 10) para o mecanismo de ataque interno por sulfatos, baseia-se na presença de três elementos essenciais: microfissuras, liberação tardia de sulfatos e exposição à água. Dessa forma, a deposição de etringita ocorre dentro de microfissuras existentes e se propagam por expansão ou crescimento dos cristais de etringita.

De acordo com Collepardi (1998), os testes-padrões disponíveis fornecem somente o teor de sulfato total do cimento e não aquele da fase de clínquer. Por conseguinte, a alteração do concreto induzida pela formação da etringita tardia não pode ser controlada com facilidade. O mesmo autor acrescenta que esse tipo de deterioração tem crescido em estruturas de concreto protendido e particularmente em dormentes e tirantes de concreto devido a dois eventos concorrentes, além da exposição a ambiente úmido: o aumento despercebido, desde a década de 80, do teor de sulfato na fase clínquer, relacionado com a utilização de resíduos e combustíveis ricos em enxofre no forno rotativo; e o aumento de microfissuração relacionada

particularmente com tensões elevadas, não controladas e mal distribuídas, em estruturas de concreto protendidas ou curadas a vapor.

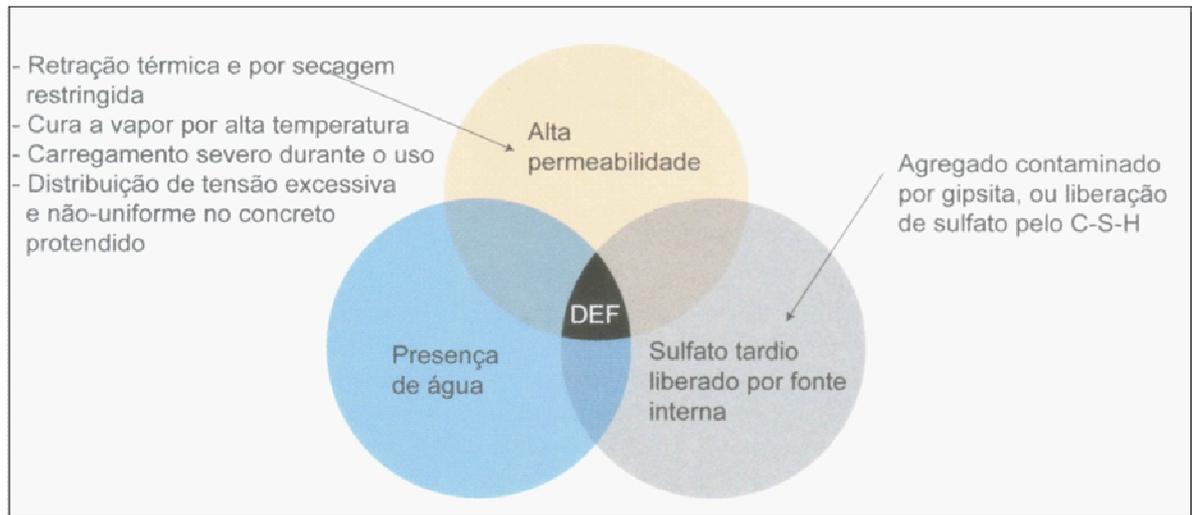


Figura 10 – Modelo holístico para expansão e fissuração por formação de etringita tardia.

Fonte: Colleparidi (1999)

Da mesma forma, Diamond (1996) acredita que a fissuração e a deterioração do concreto associada com a formação de etringita retardada não é, como alguns autores sugerem, um problema restrito a concretos curados a vapor, que tenham se sujeitado a temperaturas excessivas de cura. Segundo ele, casos reais de deterioração associada com DEF em concretos não submetidos à cura a vapor foram apresentados por vários autores, que observaram tal fenômeno relacionado com a reação álcali-sílica (RAS). A associação entre RAS e DEF pode ser explicada não só pela microfissuração prévia que é importante para a precipitação da etringita, mas ainda por fatores químicos, como a redução na concentração dos hidróxidos de sódio e de potássio, promovendo, assim, a precipitação da etringita. Porém, nem sempre DEF ocorre juntamente com RAS, pois o próprio autor já experienciou casos de DEF não associados com RAS em concreto de cura normal.

A figura 11 mostra uma microscopia eletrônica de varredura de uma argamassa atacada por DEF.

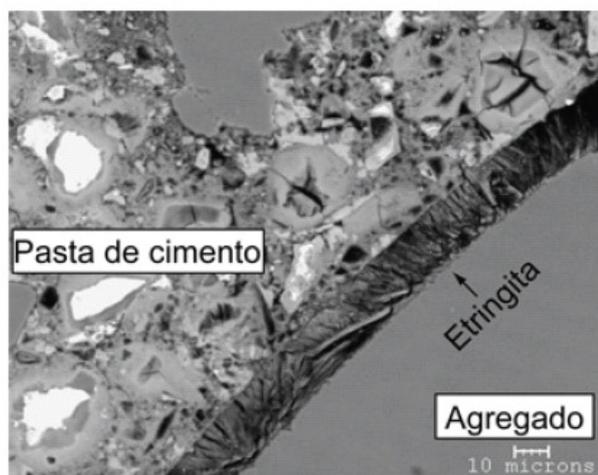


Figura 11 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma argamassa atacada por DEF.

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

2.3.3 Ataque por sulfato no concreto em ambiente marinho

Mehta e Monteiro (2008), a partir das lições obtidas dos históricos de casos do concreto deteriorado pela água do mar, afirmam que o tipo e a severidade da deterioração podem não ser uniformes na estrutura. A figura 12 mostra esquematicamente os tipos de agressões que podem ocorrer em cada zona de uma estrutura exposta à água do mar. A seção que sempre se mantém acima do nível da maré alta será a mais susceptível à ação de congelamento e corrosão da armadura. A seção que está entre as linhas de maré alta e baixa será vulnerável à fissuração e ao lascamento. Ataques químicos devidos à reação álcali-agregado e interação água do mar-pasta de cimento também agem neste ponto. A parte submersa só estará sujeita ao ataque químico da água do mar e haverá pouca ou nenhuma corrosão da armadura devido à ausência de oxigênio. Com relação ao ataque químico, são os íons sulfato e magnésio os constituintes deletérios presentes na água do mar.

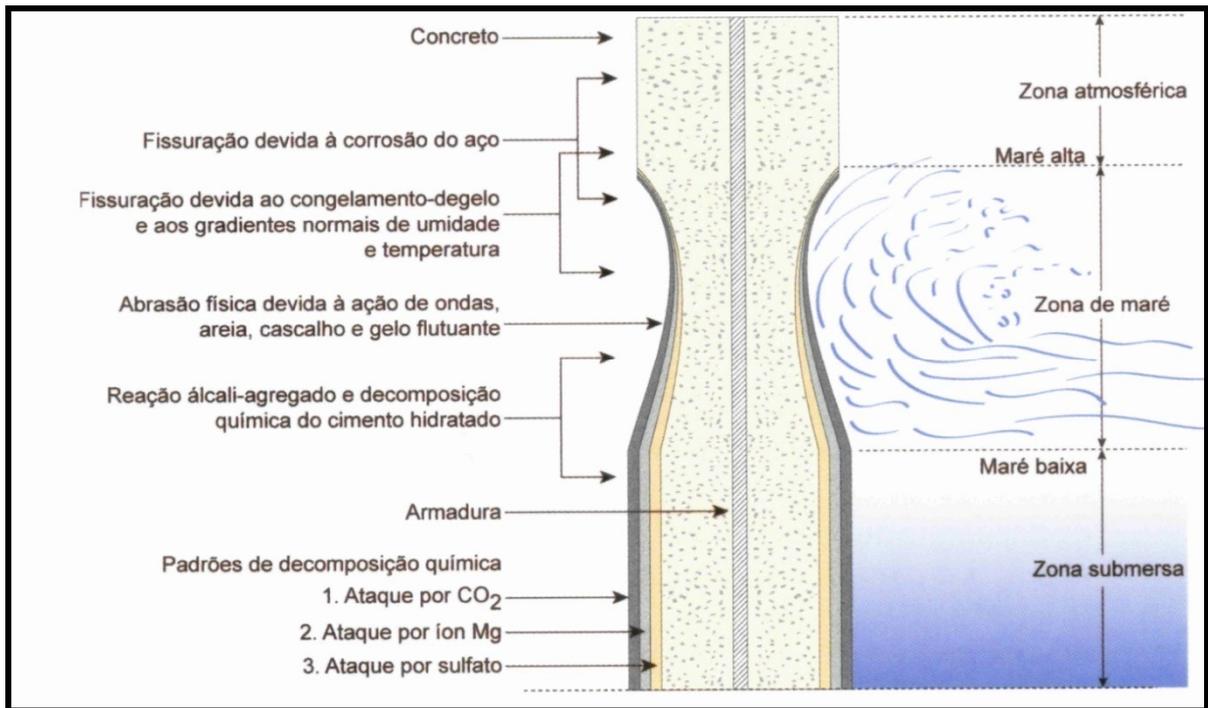


Figura 12 – Representação esquemática de um cilindro de concreto armado exposto à água do mar.

Fonte: Mehta (1980) apud Mehta e Monteiro (2008).

Baseados na experiência prática, os autores afirmam que, apesar do elevado teor de sulfato na água do mar, a deterioração não acontece por expansão e fissuração, mas sim por erosão ou perda dos constituintes sólidos da massa, mesmo que um cimento Portland de alto teor de C_3A tenha sido usado e quantidades significativas de etringita estejam presentes como resultados do ataque por sulfato à pasta de cimento.

Ao que parece, a expansão da etringita é suprimida em ambientes onde íons (OH^-) tenham sido substituídos essencialmente por íons Cl^- . Isso é consistente com a hipótese de que um ambiente alcalino é necessário para que ocorra a expansão da etringita por adsorção de água. (MEHTA & MONTEIRO, 2008)

Lea (1998) afirma que ocorre a formação da etringita pela reação entre os íons sulfato, o C_3A e o C-S-H, porém não acompanhada de expansão deletéria, porque tanto a etringita como o sulfato de cálcio são solúveis na presença de cloretos e podem ser lixiviados pela água do mar.

O autor explica que a ação química da água do mar no concreto é principalmente devida à presença de sulfato de magnésio, que reage com o hidróxido de cálcio formando

sulfato de cálcio e hidróxido de magnésio (conforme já mostrado na Eq. 5). Parece que a presença de íons cloreto retarda a expansão do concreto em ambientes com sulfato e o concreto deteriorado perde parte da cal. Tanto o hidróxido de cálcio quanto o sulfato de cálcio são muito mais solúveis na água do mar do que em água doce e este fato, quando combinado com a ação das ondas, levaria a um aumento no processo de lixiviação. O sulfoaluminato de cálcio (etringita), embora sendo um dos produtos iniciais das reações com o sulfato de magnésio, é instável na solução resultante e eventualmente se decompõe em aluminato de cálcio hidratado, sulfato de cálcio e hidróxido de magnésio.

Al-Amoudi, Maslehuddin e Abdul-Al (1995) avaliaram a perda de resistência e a expansão em argamassas feitas com cimentos puros (ASTM C 150 Tipo I e Tipo V) e com cimentos compostos - com substituição de parte desses cimento por cinza volante (20%), sílica ativa (10%) e escória de alto-forno (70%). As amostras foram expostas por 365 dias às seguintes soluções:

(1) 2,1% de SO_4^{2-} ($\text{NaSO}_4 + \text{MgSO}_4$) e

(2) 2,1% de SO_4^{2-} + 15,7% de Cl^- ($\text{NaSO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$).

A tabela 2 apresenta a relação de todas as misturas testadas e o resumo dos resultados encontrados pelos autores.

Tabela 2 – Relação das misturas testadas e resultados de perda de resistência e expansão

Mistura	Tipo de cimento	Adição*	a/ag	Perda de resistência (%)		Expansão (%)	
				Solução de sulfato	Solução de sulfato-cloreto	Solução de sulfato	Solução de sulfato-cloreto
1	I	-	0,50	42	16	0,106	0,045
2	V	-	0,50	48	17	0,093	0,046
3	I	20% CV	0,50	47	9	0,099	0,039
4	I	10% SA	0,50	53	41	0,094	0,036
5	I	-	0,35	48	14	0,114	0,040
6	V	-	0,35	54	26	0,096	0,046
7	V	20% CV	0,50	55	16	0,088	0,025
8	V	10% SA	0,50	49	40	0,093	0,033
9	I	70% EAF	0,50	55	45	0,113	0,059

*Porcentagem em massa de cimento

Fonte: Al-amoudi, Maslehuddin e Abdul-Al (1995).

A presença dos íons cloreto mitigou o ataque por sulfato tanto nas argamassas com cimento puro quanto naquelas com cimento composto, devido às diferenças nas taxas de

difusão dos dois íons. A taxa de difusão dos íons cloreto, sendo bem maior que a dos íons sulfato, permite que os íons Cl^- entrem na argamassa muito mais rapidamente e reajam com o C_3A , formando cloroaluminato de cálcio hidratado (sal de Friedel). Conseqüentemente, fica reduzida a quantidade de C_3A disponível para reagir com o sulfato.

Outro fator é que, na presença de cloretos, forma-se menos etringita, devido a sua maior solubilidade nessas condições (LEA, 1998). O melhor desempenho na mitigação do ataque por sulfato foi, em geral, dos cimentos compostos com cinza volante, seguido dos cimentos puros, dos cimentos com sílica ativa e, por último, dos cimentos com escória. A maior deterioração desses dois últimos pode ser atribuída à reação do cátion Mg^{2+} com o silicato de cálcio hidratado (pois na ausência de hidróxido de cálcio, o magnésio reage diretamente com o C-S-H).

2.4 Casos de ataque por sulfato

2.4.1 Ambiente industrial

Em ambiente industrial, é comum o ataque simultâneo dos ácidos e sulfatos, em que ocorre o carreamento das soluções agressivas, lavando a superfície do piso de concreto, conforme pode ser visto pelas Figuras 13 e 14.



Figura 13 – Piso de concreto atacado pelo escoamento de soluções de ácidos e sulfatos através de águas pluviais.

Fonte: Busnello (2005).

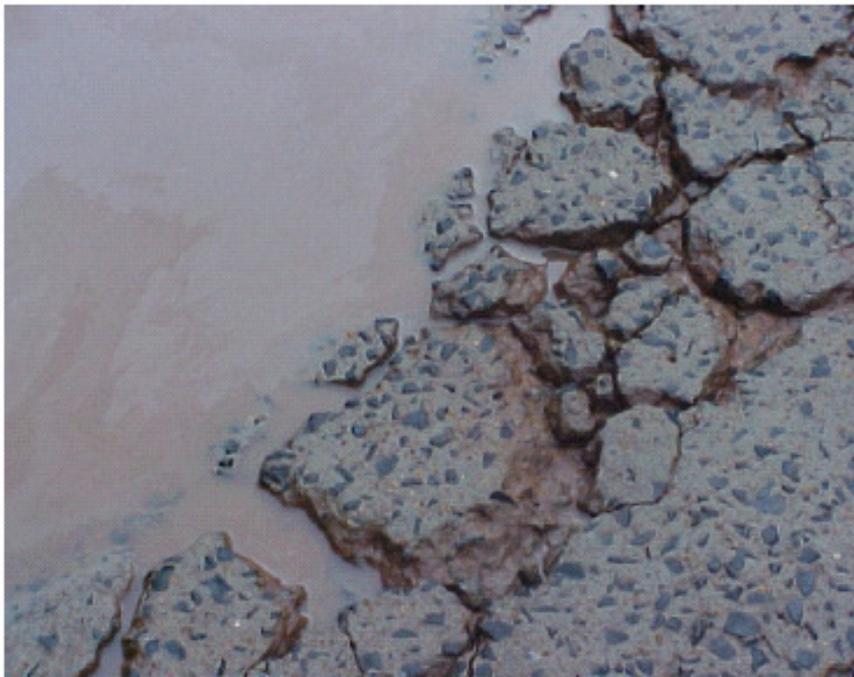


Figura 14 – Deterioração generalizada do piso atacado.

Fonte: Busnello (2005).

2.4.2 Barragem

Após 20 anos de uso, nas estruturas de concreto da barragem de Fort Peack, em Montana – EUA, foram encontrados consideráveis ataques por sulfato em algumas áreas (Figura 15). O concreto deteriorado estava pastoso e desintegrando-se facilmente. A concentração de sulfato na água subterrânea, devida, quase que totalmente, ao sulfato de sódio, era de cerca de 10.000 mg/L. Análises mineralógicas revelaram que grandes quantidades de gipsita haviam se formado à custa do C-S-H e hidróxido de cálcio (MEHTA E MONTEIRO, 2008)

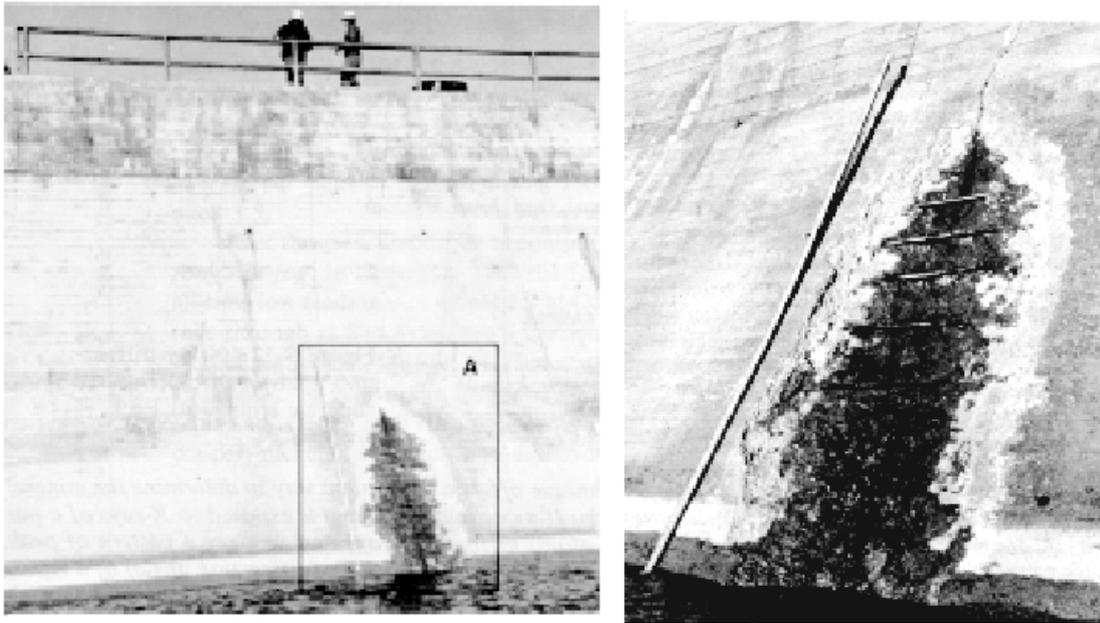
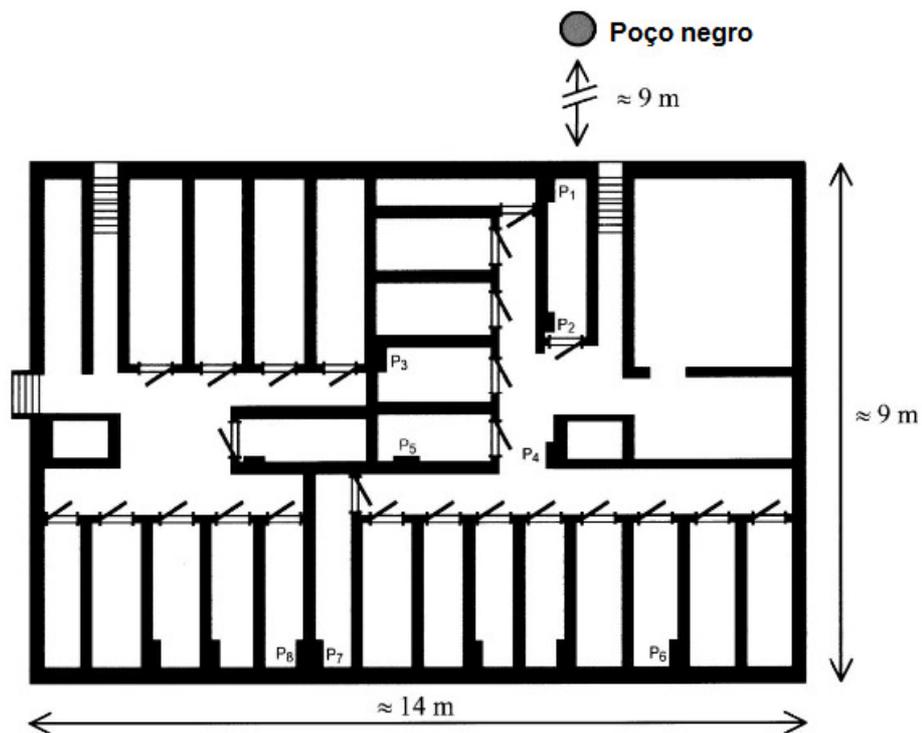


Figura 15 – Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck, 1971.

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

2.4.3 Fundação de edifício

Na fundação de um edifício de concreto na cidade de Torino – Itália, houve ataque por sulfato, induzido por ácido sulfúrico proveniente do metabolismo de microorganismos presentes no esgoto. A degradação química foi acompanhada por uma dramática perda de resistência. Quanto mais próximo do poço negro, tanto maiores os efeitos de degradação observados na estrutura. Grandes quantidades de cristais de sulfato de cálcio se formaram principalmente na zona de transição, levando à completa desagregação entre a pasta de cimento e os agregados (Figura 16) (TULLIANI et al., 2002).



(a)



(b)

Figura 16 – (a) Planta do edifício investigado, com a localização dos pilares em relação ao poço negro. (b) Degradação severa no concreto de fundação

Fonte: Tulliani et al. (2002).

2.4.4 Duto de concreto em contato com solo

O concreto de revestimento de um duto de ventilação vertical foi investigado por Leemann e Loser (2011) após 45 anos de construção na Suíça. O duto tem 6 metros de diâmetro e 72 de profundidade (Figura 17). A distribuição dos danos mostrou que a água subterrânea penetrou no concreto e atingiu seu interior apenas nas áreas onde o material era de baixa qualidade ou de menor espessura. Nessas áreas, houve severa desagregação do concreto. O cimento resistente a sulfato usado não foi capaz de prevenir tais danos. Nas demais áreas, o sulfato ingressou principalmente por difusão e, devido à lentidão desse processo, os íons penetraram apenas alguns poucos centímetros da superfície em contato com a rocha e a água subterrânea. O principal dano no revestimento de concreto foi causado pela expansão induzida pela etringita, que levou a uma severa desagregação na superfície interna (Figura 18). Aí se formou taumasita, principalmente, nas fissuras geradas com a expansão da etringita.

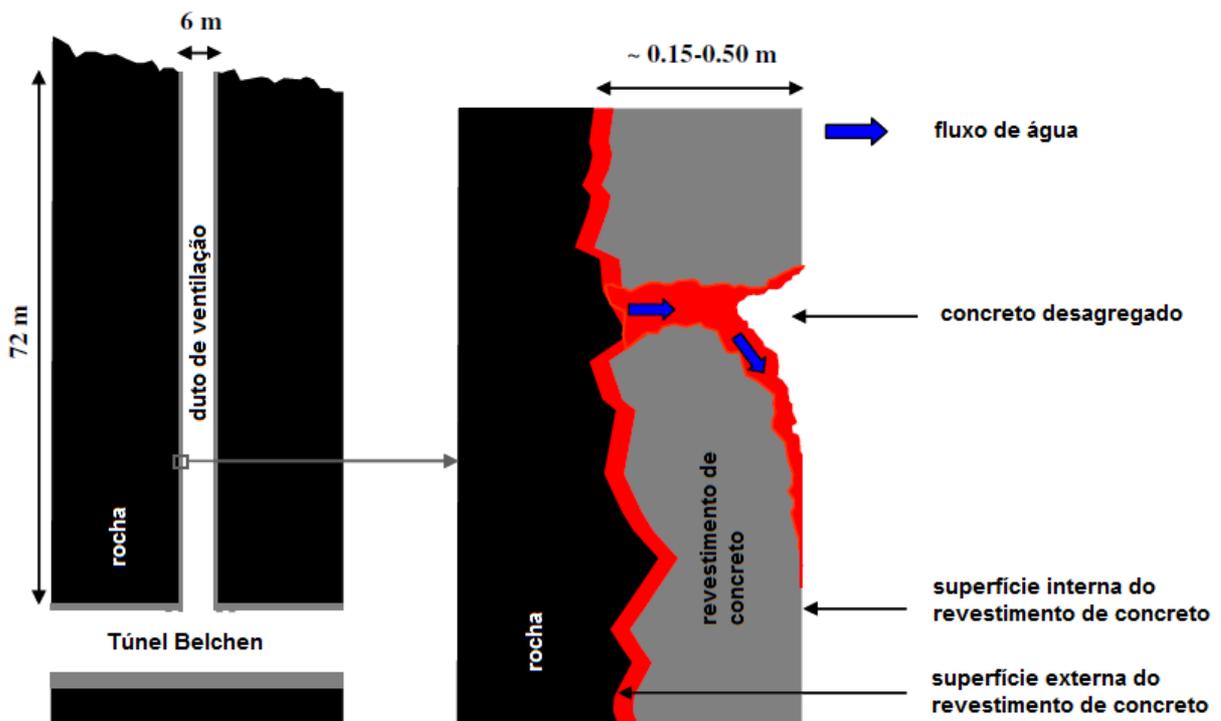


Figura 17 – Túnel e duto de ventilação (esq.). Detalhe do revestimento de concreto, com sua superfície externa com contato com a rocha/água subterrânea e a superfície interna, exposta ao ar (dir.).

Fonte: Leemann e Loser (2011).

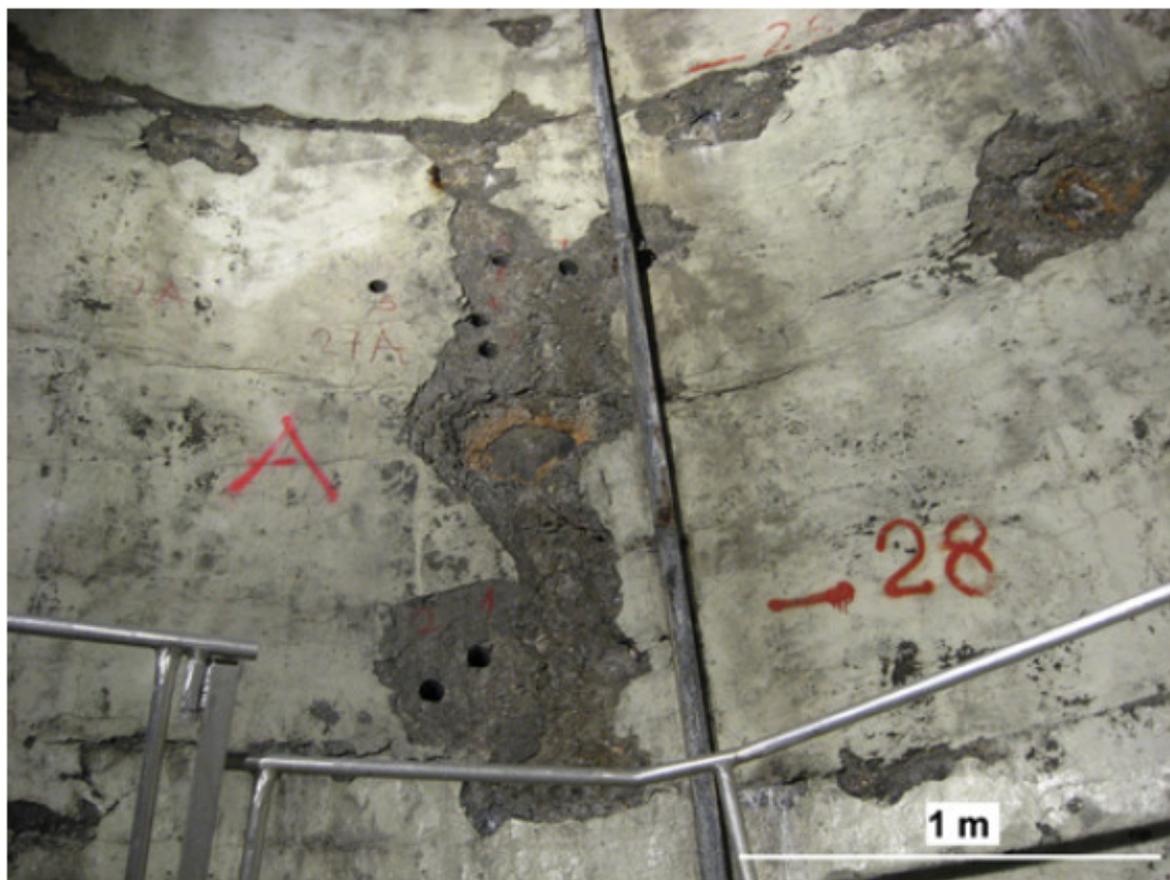


Figura 18 – Concreto em desagregação a 26-29 metros de profundidade. No topo da imagem pode-se ver a borda horizontal entre duas concretagens. À direita da letra “A” a superfície da rocha está exposta.

Fonte: Leemann e Loser (2011)

A dissolução da calcita e da portlandita mostrou que ambas são usadas como fonte de carbonato e cálcio, respectivamente, para formação de taumasita. O sulfato de cálcio foi encontrado apenas nas áreas já severamente deterioradas, muito próximas à rocha, onde a concentração de SO_3 era mais de 20% em massa. Os arranjos minerais observados e a sua sequência de formação causada pelo ataque por sulfato (etringita-taumasita-sulfato de cálcio) correspondem aos resultados de ensaios de laboratório. Com base neste estudo, parece que, independentemente do tipo de cimento e agregado usados, o que oferece melhor resistência ao ataque por sulfato é um concreto denso, com baixa relação a/ag em uma estrutura de qualidade homogênea e com poucos pontos fracos, como juntas, fissuras e falhas na compactação.

2.5 Avaliação do ataque por sulfato

Diferentes propriedades podem ser avaliadas na deterioração dos materiais cimentícios por sulfato, como perda de resistência, variação no módulo de elasticidade dinâmico, expansão, perda de massa e aspecto visual. Nessas avaliações do ataque por sulfato, são encontrados vários critérios distintos, provenientes da literatura, resultantes dos diferentes métodos de ensaio usados pelos pesquisadores, para definir quantitativamente a resistência dos materiais cimentícios aos sulfatos. A natureza do ataque (externa ou interna), o tipo de cátion presente (Na^+ , Mg^{2+} , etc), a concentração das soluções e as formas e tamanhos das amostras (barras, cubos, cilindros, etc) variam de teste para teste. Além disso, as amostras podem ser de pasta, argamassa ou concreto. Uma mudança em qualquer um desses fatores pode ter efeitos significativos na avaliação do ataque (GHAFOORI E MATHIS, 1997).

O processo natural de degradação por sulfato é lento, e a velocidade do avanço na tecnologia do cimento inviabiliza a utilização de ensaios de longo prazo (SOUZA, 2006). Conseqüentemente, faz-se necessário acelerar a taxa de reação em laboratório, seja através da utilização de soluções concentradas, de ciclos de molhagem e secagem, da percolação da solução agressiva, do aumento da superfície de contato da amostra ou da temperatura do meio (BICZOK, 1964). O desvio das condições de campo, no entanto, pode ocasionar significativas mudanças no mecanismo de ataque, como, por exemplo, a possível transição da formação de etringita para a formação de sulfato de cálcio, à medida que a concentração da solução de sulfato aumenta (COHEN E MATHER, 1991).

Portanto, os métodos acelerados não são capazes de prever, com acurácia, o comportamento do concreto em serviço num ambiente agressivo. Mas nem por isso eles deixam de servir para se avaliar o desempenho relativo de várias misturas expostas ao ataque por sulfato (GHAFOORI E MATHIS, 1997).

Bonakdar & Mobasher (2010) fizeram um levantamento dos experimentos envolvendo avaliação do ataque por sulfato. Eles observaram que a maioria dos ensaios baseiam-se na exposição de amostras cilíndricas ou prismáticas em solução de sulfato de sódio ou magnésio. Concluíram que os principais indicadores de degradação adotados têm sido a perda de resistência e a expansão linear das amostras, e que, em geral, os parâmetros de comparação são a composição do cimento, teor de substituição e composição de pozolanas, concentração da solução agressiva, pH, temperatura e relação a/ag das misturas. A análise da microestrutura

é outra ferramenta de avaliação da degradação por sulfato que vem sendo utilizada pelos pesquisadores com maior frequência nas últimas décadas.

2.5.1 Perda de resistência

O Mehta Test (MEHTA e GJORV, 1974) utiliza corpos-de-prova cúbicos de pastas, com relação *a/c* igual a 0,5, colocados em solução de sulfato de sódio a 4%. Nesse método, a avaliação é feita através da comparação da média de resistência à compressão de 8 corpos-de-prova após cura em água com outros expostos à solução de Na_2SO_4 . Considera-se o cimento como sendo resistente ao ataque de sulfato, se a queda de resistência, aos 28 dias de imersão, for inferior a 20%.

Pelo método de Koch e Steinegger (1960), são confeccionados prismas de argamassa de 1x1x16 cm e imersos em solução agressiva. A resistência ao ataque por sulfatos é determinada por comparação entre as resistências médias à tração na flexão dos corpos-de-prova imersos em solução agressiva e dos corpos-de-prova imersos em água destilada. As resistências são determinadas em intervalos de 21, 35, 56 e 120 dias.

Sabe-se que a presença de vazios no concreto reduz sua resistência à compressão. Portanto, pressupõe-se que a lixiviação dos produtos de hidratação ou a formação de fissuras devidas ao ataque por sulfatos levem a uma redução na resistência à compressão (NEVILLE, 2004).

No entanto, sob certas condições, os hidratos formados durante o ataque podem preencher os poros resultando em um ganho inesperado de resistência mecânica. Sahmaran et al (2007) confirmam que, no ataque por sulfato de sódio, a perda de resistência não é um bom indicador da resistência aos sulfatos, visto que até certo ponto os produtos da reação promovem um adensamento do material, elevando sua resistência à compressão. Só quando começa a haver a fissuração é que inicia a perda de resistência. Quando o ataque é por sulfato de magnésio, pelo fato de o íon Mg^{2+} atacar o C-S-H, a perda de resistência é mais pronunciada. A relação das misturas testadas pelos pesquisadores é mostrada no quadro 4.

Nome da Mistura	Porcentagem de material			
	Clínquer	NP (Pozolana natural)	FA (Cinza Volante)	Calcário
OPC	96,5	0	0	3,5
BC	70,8	10,8	14,9	3,5
BC_{FA}	64,7	0	31,8	3,5
BC_{NP}	66,3	30,2	0	3,5
BC_{NP-FA}	61,2	22,2	13,1	3,5
BC_{FA-NP}	60,3	15,3	20,9	3,5

Quadro 4 – Relação das misturas testadas por Sahmaran et al (2007)

Fonte: Sahmaran et al (2007)

Como pode ser visto na Tabela 3, quando exposto continuamente à solução de sulfato, todos os cimentos mostraram um aumento na resistência à compressão até ao menos as 26 semanas. Isso é atribuído à hidratação dos silicatos de cálcio e às reações pozolânicas nos cimentos compostos. No entanto, após 26 semanas, as resistências das argamassas de cimento comum começaram a decrescer drasticamente para ambas as relações a/ag. Este resultado era esperado, pois a formação de etringita leva à expansão, fissuração e drástica redução na resistência, e a formação de sulfato de cálcio leva à redução da rigidez. Os cubos de cimento Portland resistente a sulfato (SRPC) resultaram nos mais altos valores de resistência à compressão em todas as idades e não mostraram grande perda de resistência. Isso pode ser devido ao preenchimento dos poros pelos produtos da reação com o sulfato. O efeito benéfico do preenchimento dos poros também pode ser considerado para as argamassas com cimento comum. Porém, neste caso, predominou o efeito destrutivo das reações com o sulfato (SAHMARAN et al., 2007).

Tabela 3 – Resultados de resistência à compressão.

Idade de Ensaio (semanas)	Resistência à compressão (MPa)						
	OPC	BC	BC _{FA}	BC _{NP}	BC _{NP-FA}	BC _{FA-NP}	SRPC*
a/c = 0,485							
0^a	23,8	22,2	19,5	19,4	20,1	19,6	19,1
4	45,9	39,7	42,4	33,2	37,5	39,9	47,7
26	49,2	49,9	47,0	54,4	57,1	44,4	62,1
52	33,1	48,3	48,0	52,4	55,4	51,5	64,3
a/c ≈ 0,56							
0^a	21,9	21,9	21,1	20,7	19,5	19,5	20,1
4	45,3	46,4	35,0	49,4	37,1	38,8	45,8
26	34,4	46,8	47,1	53,2	39,0	44,3	55,9
52	^{-b}	53,0	47,9	52,0	42,6	48,4	63,5

*SRPC = Cimento Portland resistente a sulfato

^aCorresponde ao início da exposição ao sulfato

^bAs amostras se desintegraram

Fonte: Sahmaran et al. (2007).

Al-Amoudi, Maslehuddin e Saadi (1995) concluíram que a redução na resistência foi maior em todos os cimentos expostos à solução de sulfato de magnésio, comparativamente àquelas expostas a sulfato de sódio. Em geral, pode-se dizer que o sulfato de sódio não reduz a resistência, mas produz significativa expansão, enquanto que o sulfato de magnésio não produz grande expansão, mas reduz significativamente a resistência à compressão das amostras.

2.5.2 Expansão linear

O uso de medidas de expansão linear de amostras imersas em solução de sulfato tem sido estudado desde a década de 1930 e parece ser o método mais comum para se avaliar a resistência ao sulfato (PAGLIA et al, 2002; BONAKDAR & MOBASHER, 2010).

2.5.2.1 Método ASTM C 452

Este método é apropriado para se avaliar cimentos Portland sem adições minerais. O sulfato, na forma de CaSO_4 , é adicionado ao material que se quer analisar, de modo que o teor de SO_3 seja de 7%. São moldadas, então, corpos-de-prova prismáticos (25x25x285) mm de argamassa, no traço 1:2,75 e relação a/c 0,485, os quais são armazenados em água a 23 °C. A medida da expansão é feita aos 14 dias, e o cimento apresenta “Resistência Moderada ao Sulfato” se nesta idade as barras tiverem expansão inferior a 0,06%, já se a expansão for menor que 0,04% o cimento apresenta “Resistência Elevada ao Sulfato”, conforme o Subcomitê CO1.29 (PATZIAS, 1991).

O método é considerado muito severo por alguns autores e, além disso, a argamassa fica exposta desde o início da hidratação à ação do sulfato. Outra observação refere-se à superestimação de aspectos químicos da agressão, como a reatividade do C_3A , mostrando-se insensível na avaliação de cimentos com baixo conteúdo de sulfatos (GONZÁLES, 1995 apud SILVEIRA, 1996).

2.5.2.2 Método ASTM C 1012

O método de ensaio da ASTM C 1012 (2004) refere-se à determinação da variação dimensional de barras de argamassa imersas em solução de sulfato. As barras, moldadas de acordo com a ASTM C 109/C 109M (2008), são curadas até atingirem a resistência à compressão de 20 ± 1 MPa (medida por meio de corpos-de-prova cúbicos feitos da mesma argamassa) e só então são imersas na solução agressiva, a qual contém 352 moles de Na_2SO_4 (50g/L), equivalente a 2,8% de SO_3 . Dessa forma, as misturas são testadas em igualdade de resistência, fato que se verifica na prática, pois o concreto geralmente é dosado para uma determinada resistência, independentemente do material aglomerante usado.

Outras concentrações ou outros sais de sulfato, como MgSO_4 , também podem ser usados para simular o ambiente agressivo de interesse. O método considera a expansão excessiva como critério de ruptura sob ataque por sulfato e pode ser usado para se avaliar os efeitos da incorporação de vários materiais cimentícios no concreto. O Subcomitê CO1.29 da ASTM (PATZIAS, 1991) sugeriu alguns critérios para o desempenho de barras de argamassa

testadas por este método. Na idade de seis meses, as barras com expansão inferior a 0,1% são consideradas apresentando “Resistência Moderada ao Sulfato”, enquanto que aquelas com menos de 0,05% são consideradas como tendo “Resistência Elevada ao Sulfato”.

Embora este ensaio tenha sido usado em muitos estudos, há controvérsias sobre sua aplicabilidade. Dentre suas deficiências, podem-se citar:

- a) elevação do pH da solução pela liberação de íons hidroxila (BONAKDAR & MOBASHER, 2010);
- b) longa duração do ensaio (6 a 12 meses) (BONAKDAR & MOBASHER, 2010; NEVILLE, 1997);
- c) temperatura de ensaio, que não leva em conta a formação de taumasita a baixas temperaturas, e a concentração da solução (SANTHANAN et al, 2001);
- d) como as amostras são de argamassa, alguns efeitos físicos de materiais como sílica ativa não aparecem no ensaio (NEVILLE, 1997).

Cao et al (1997), estudando a expansão de barras de argamassa pelo método ASTM C 1012, observaram que as diferenças de desempenho entre os cimentos Portland são mais distinguíveis após um ano de exposição à solução de sulfato. Isso sugere que a avaliação da resistência do cimento Portland, através da expansão linear de barras de argamassa, deve se basear em dados de longo prazo. Os autores também compararam a expansão das barras imersas em soluções de sulfato mantidas em pH igual a 3 e 7, através da adição de ácido sulfúrico. No método da ASTM C1012 (2004), o pH da solução varia conforme a mistura, mas geralmente, depois de pouco tempo de imersão das amostras, chega a 12 ou mais. Eles concluíram que houve variação na cinética do ataque dependendo do nível do pH. Em ambiente ácido, o ataque está associado com erosão e perda de resistência devido à formação de sais solúveis de cálcio, que são removidos por lixiviação (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Portanto, o comportamento de uma determinada mistura pode ser estimado de forma equivocada quando as condições de ensaio não são similares às condições de campo.

Em estudo sobre os mecanismos de degradação devido ao ataque por sulfato de sódio, Ferraris et al (1997) observaram que a deterioração das amostras de argamassa se deu de forma mais lenta quando o pH da solução agressiva não era controlado e se trocava a mesma cada vez que se media o corpo-de-prova, como preconiza o método ASTM C 1012 (2004).

Santhanam, Cohen e Olek (2002) afirmam que, quando o ataque é por sulfato de sódio, a expansão ocorre em dois estágios, conforme mostra a Figura 19: o estágio 1, em que a expansão é lenta, chamado de período de indução, e, após este, o estágio 2, em que há um aumento rápido da expansão, permanecendo elevada até o colapso do material. Acredita-se

que isso se deve ao aumento da quantidade de etringita e sulfato de cálcio formados além daquela que pode ser acomodada pela estrutura da argamassa (seu volume não cabe mais nos poros existentes no interior da argamassa).

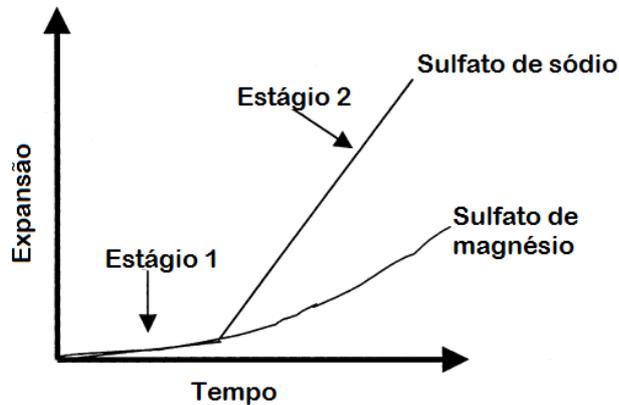


Figura 19 – Comportamento da expansão de argamassas de cimento Portland imersas em solução de sulfato de sódio e de magnésio.

Fonte: Santhanam, Cohen e Olek (2002)

Em concordância com os autores acima citados, Schmidt et al (2009) observaram também esse comportamento, tanto para baixa concentração de solução de sulfato (4g/l), quanto para elevada concentração (44g/l).

De acordo com Santhanam, Cohen e Olek (2003), o ataque por sulfato de sódio se dá conforme os seguintes passos:

- 1) difusão da solução agressiva de NaSO_4 para o interior do material;
- 2) próximo à superfície, nos vazios da pasta de cimento, começa a formação de etringita e gipsita (compostos expansivos), não gerando tensões internas;
- 3) os compostos expansivos preenchem os vazios da pasta, esgotando a capacidade de acomodação da estrutura. Inicia-se a geração de tensões internas, que são suportadas pela parte inalterada da pasta de cimento;
- 4) a região inalterada não suporta mais as tensões de tração geradas pela expansão e inicia-se a fissuração;
- 5) a solução agressiva continua a entrar, com mais intensidade, através das fissuras, dando continuidade ao modelo de ataque. A seção do material fica, por fim, dividida em 4 regiões, conforme mostra a Figura 20.

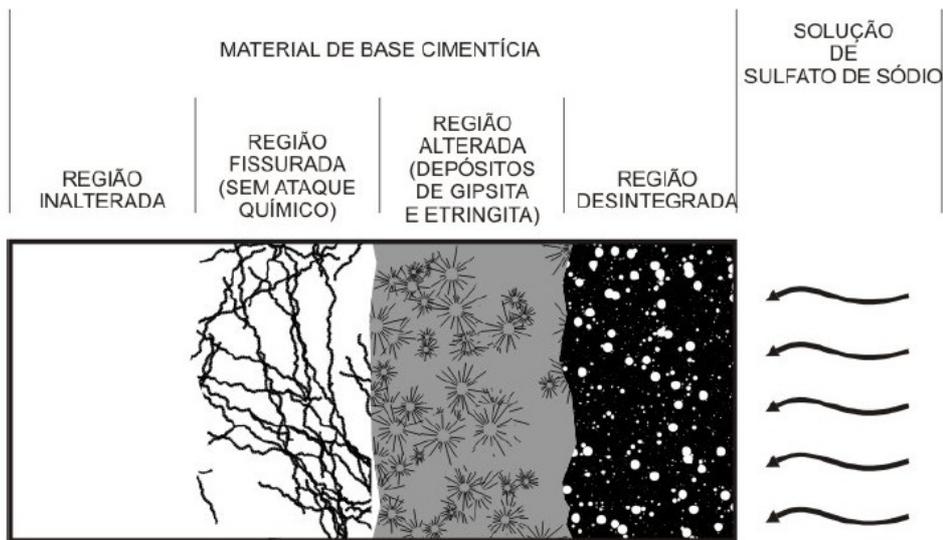


Figura 20 – Modelo proposto por Santhanam, Cohen e Olek (2003) para o ataque por sulfato de sódio em material de base cimentícia.

Fonte: Souza (2006).

O sulfato de sódio, até a temperatura de 32,4°C, apresenta em sua estrutura dez moléculas de água ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura (figura 21). Acima de 32,4°C, a solubilidade do sal passa a diminuir conforme a temperatura aumenta, devido à formação de cristais de sal anidro. No caso das pesquisas com sulfato de sódio, geralmente se utiliza solução insaturada (abaixo do limite de solubilidade) e por isso não se faz menção quanto à variação da sua solubilidade com a temperatura. Quanto ao pH, a solução aquosa de sulfato de sódio é neutra.

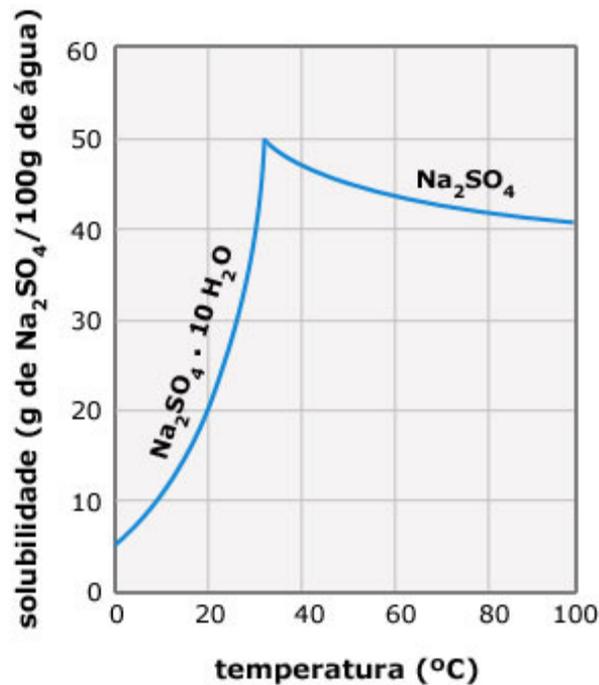


Figura 21 – Curva de solubilidade do sulfato de sódio

Fonte: <http://web.ccead.puc-rio.br>

2.5.3 Análise da microestrutura

Nos últimos anos, técnicas de análise da microestrutura têm sido usadas por diversos autores (PLANEL et al., 2006; IRASSAR, BONAVETTI e GONZÁLEZ, 2003; BONEN & COHEN, 1992; TULLIANI et al., 2002) para avaliação do ataque por sulfato e seus mecanismos, sob a ótica da ciência dos materiais. Dentre as técnicas utilizadas, destacam-se a difração de raios-X, a microscopia eletrônica de varredura, a termogravimetria e a análise térmica diferencial.

2.5.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma maneira prática para se fazer a análise mineralógica de sólidos cristalinos. Quando um mineral cristalino é exposto aos raios X de um determinado comprimento de onda, as camadas de átomos difratam os raios e produzem um padrão de picos que é característico do mineral. E, se a amostra contém mais de um mineral, a intensidade dos picos característicos dos minerais individuais é proporcional às suas quantidades (Mehta e Monteiro, 2008).

Tulliani et al (2002) identificou através da técnica de DRX quantidades significativas de sulfato de cálcio e etringita e/ou taumasita nas amostras de concreto atacadas por sulfato (Figura 22).

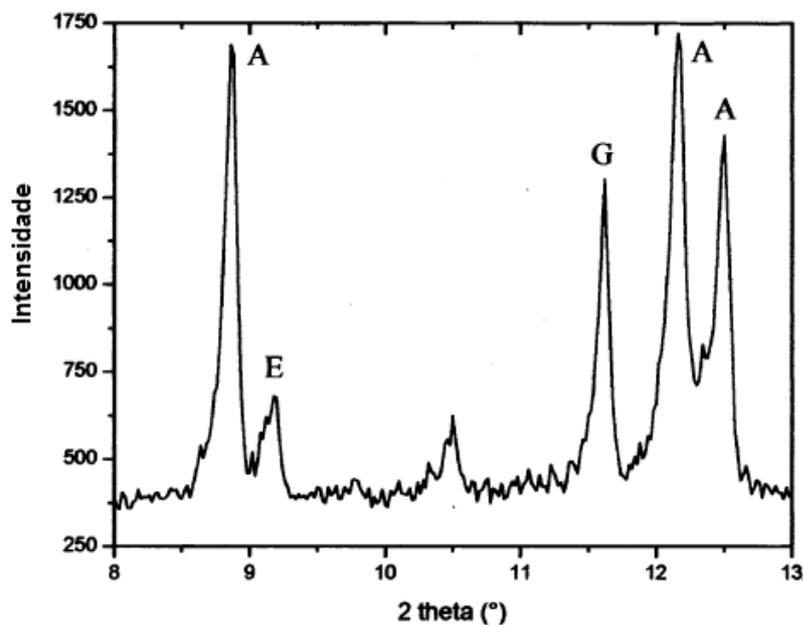


Figura 22 – Difratograma de amostra de concreto degradado, coletado a 1 metro do bloco de fundação. A= agregado; E=etringita/taumasita; G=sulfato de cálcio.

Fonte: Tulliani et al (2002).

2.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários

A imagem se forma pela incidência, na superfície da amostra, de um feixe de elétrons de alta energia, em condições de vácuo. Os elétrons refletidos são coletados por detectores que convertem o sinal em imagem de elétrons secundários, permitindo observar-se a morfologia dos cristais, pelo aspecto tridimensional da amostra. As amostras que não são condutoras de corrente elétrica, para serem analisadas no MEV, devem passar pelo processo de metalização, no qual uma fina camada de material condutor (ouro ou carbono) é precipitada a vácuo na sua superfície. É possível ainda fazer análises químicas, utilizando-se um detector de energia dispersiva (EDS), que capta e analisa os raios X característicos emitidos pela amostra observada (DAL MOLIN, 2007).

Segundo Odler (1998), a microanálise por energia dispersiva permite a determinação da composição da pasta em regiões de dimensões de poucos micrômetros cúbicos. Com exceção de pontos localizados sobre grandes grãos de alita e belita, que contêm apenas C-S-H e pontos situados na portlandita pura, a maioria dos pontos analisados correspondem a uma mistura, em escala micrométrica, de C-S-H, CH e AFm. Pontos correspondentes ao monossulfato isolado são muito raros. No sistema Ca-Si-(Al+Fe), podem ser distinguidas três principais composições:

- a) alta em Ca+Si, baixa em Al+Fe: pontos com muito C-S-H;
- b) muito alta em Ca, baixa em Si e Al+Fe: pontos com muito CH e
- c) alta em Ca e Al+Fe, baixo em Si: pontos com muito AFm.

Neville (2004) faz uma ressalva quanto ao uso da microscopia eletrônica na avaliação do ataque por sulfato. Para ele, a presença de compostos (como, por exemplo, a etringita) não pode ser, inequivocadamente, comprovada por essa técnica, pois o MEV não mostra a presença de compostos, apenas os elementos químicos presentes em determinada região. Deduz-se o composto a partir das quantidades desses elementos. Além disso, a presença de etringita não prova que houve degradação, porque tudo depende se ela está localizada em fissuras pré-existentes ou se essas fissuras foram consequência da formação de etringita.

Odler (1998) comenta que a técnica de microscopia eletrônica tem sido muito usada para se estudar a microestrutura da pasta de cimento endurecida, porém, quando se observa uma superfície fraturada, um defeito significativo é que essas superfícies não são necessariamente representativas da estrutura de toda a pasta, porque a fratura de um material não é aleatória e ocorre preferencialmente em áreas onde a coesão é mais fraca.

As vantagens do uso de adições minerais, como a escória, podem ser identificadas pela microscopia eletrônica de varredura, como a densificação da matriz cimentícia, refinamento da interface pasta-agregado, aumento da impermeabilidade e reduzida porosidade (SARKAR, AIMIN e JANA, 2001).

Tulliani et al (2002) utilizaram a técnica da microscopia eletrônica de varredura associada com a microanálise de energia dispersiva para avaliar a deterioração apresentada por uma estrutura de concreto em contato com sulfato (Figura 23).

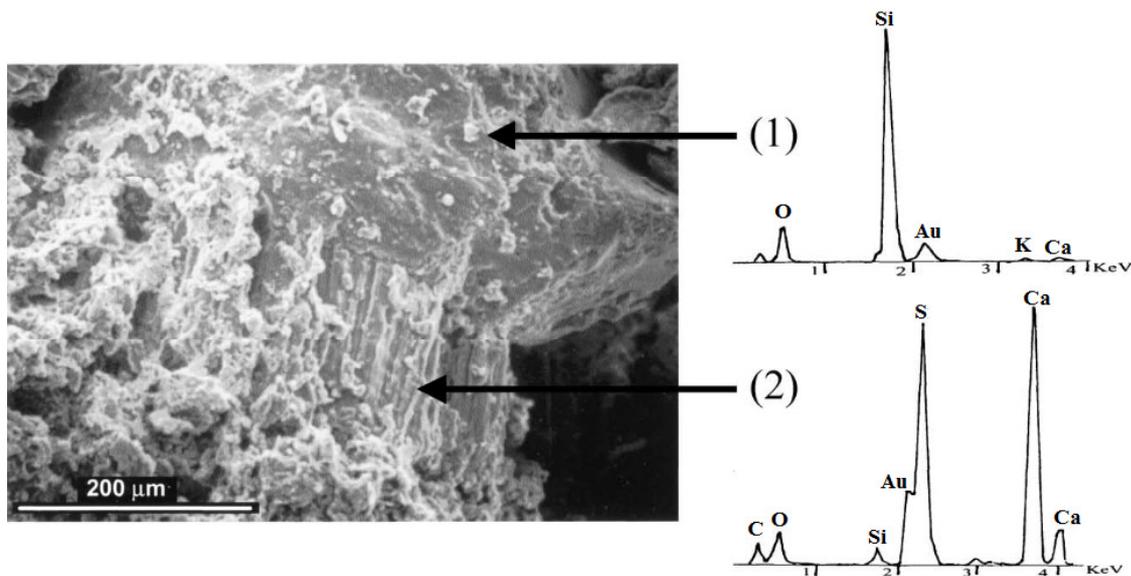


Figura 23 – Micrografia combinada com a análise de energia dispersiva de concreto degradado por ação de sulfato. Poder-se observar em (1) grão de quartzo e em (2) cristais de sulfato de cálcio.

Fonte: Tulliani et al. (2002)

2.5.3.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica consiste na medida da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Registra-se a variação da massa de uma amostra colocada em uma atmosfera controlada, enquanto se varia a temperatura do forno segundo uma taxa pré-estabelecida. O registro é a curva TG ou termogravimétrica, que informa sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição. Normalmente, a massa é colocada na ordenada, com valores crescentes de cima para baixo e o

tempo (ou a temperatura) na abscissa, crescendo da direita para a esquerda (DAL MOLIN, 2007). Tem grande importância na investigação de materiais que não são detectados facilmente pela análise de difração de raios-X (RAMACHANDRAN, 1965).

A derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura (DTG) fornece um resultado mais detalhado do comportamento da amostra, apresentando picos mais nítidos e permitindo, por exemplo, a determinação da temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Esse método (DTG) também pode ser aplicado com sucesso para se estimar o teor de hidróxido de cálcio em um sistema composto por silicatos hidratados (RAMACHANDRAN, 2001).

Outra técnica utilizada em conjunto com a TG é a análise térmica diferencial (DTA). Essa técnica, segundo Mothé e Azevedo (2002) “mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento”. De acordo com Ramachandran (1965), na hidratação do cimento Portland, vários produtos podem ser detectados por meio das técnicas de TG e DTA: o sulfato de cálcio pode ser identificado pelos picos endotérmicos na faixa de temperatura de 140-170°C, o C-S-H a temperaturas abaixo de 150°C (desidratação parcial), a etringita a temperaturas de 120-130°C (desidratação parcial), o CH pelo pico endotérmico na faixa dos 450-550°C e o carbonato de cálcio na faixa de temperatura de 750-850°C. Na faixa dos 100°C aos 200°C, pode ser difícil identificar os picos referentes a cada composto, devido à sobreposição dos três principais: água livre, C-S-H e etringita, como mostrado na figura 24 (RAMACHANDRAN, 1965). É importante destacar que as temperaturas dos picos variam conforme o equipamento.

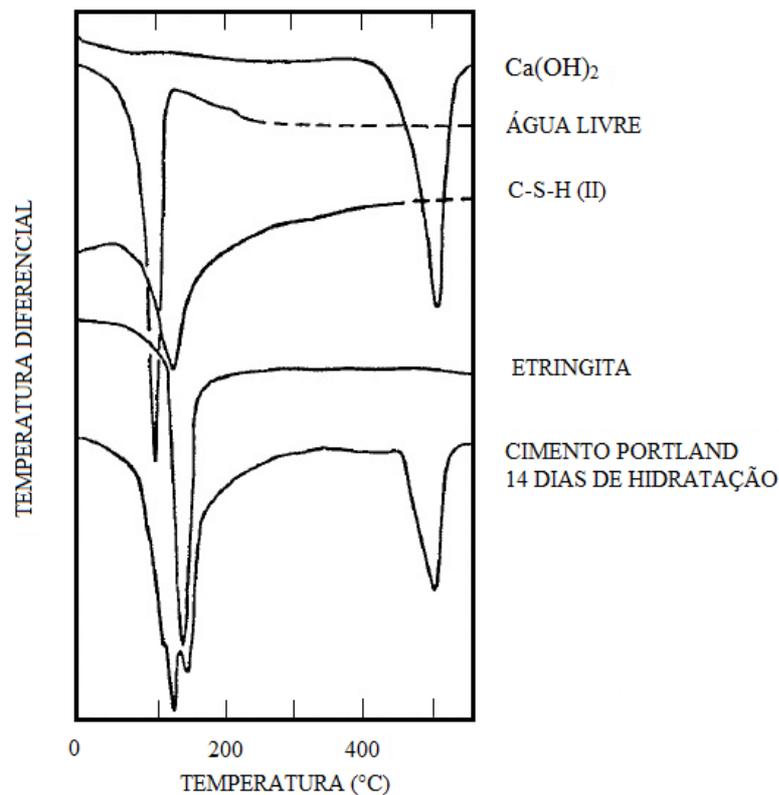


Figura 24 – Curvas termodiferenciais do cimento Portland hidratado e seus constituintes.

Fonte: Ramachandran (1965).

Taylor (1997) apresenta a relação das faixas de temperatura de alguns fenômenos térmicos que ocorrem na pasta de cimento (Tabela 4), e pode-se perceber que esses valores nem sempre coincidem com os de outros autores.

Tabela 4 – Faixa de temperatura de alguns fenômenos térmicos na pasta de cimento.

Fase	Temperatura (°C)
Evaporação da água livre	80-100
Desidratação parcial do C-S-H	115-125
Desidratação parcial da etringita (AFt)	135-140
Desidratação do sulfato de cálcio	145-165
Desidratação parcial do monossulfato (AFm)	185-200
Desidratação da hidragranada	250-550
Desidratação do hidróxido de cálcio	425-550
Decomposição do carbonato de cálcio	700-900

Fonte: Taylor (1997)

2.6 Recomendações de normas para assegurar a durabilidade frente aos sulfatos

Devido à evolução no conhecimento sobre os mecanismos de deterioração das estruturas de concreto ocorrida nos últimos anos, a normalização avança em direção aos concretos adequados à durabilidade, sendo este o foco principal das exigências da NBR 6118/2007 (CURTI, 2006).

No Brasil, a NBR 6118 (ABNT, 2007) determina os procedimentos básicos para o dimensionamento de estruturas de concreto simples, armado e protendido não só em relação às cargas atuantes, mas também no que diz respeito à durabilidade da estruturas de concreto. Em um de seus itens, ela aborda a agressividade ambiental como sendo relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e das demais ações previstas no dimensionamento. O quadro 5 mostra as quatro classes de agressividade ambiental previstas na citada norma.

Classe de agressividade	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural	Insignificante
		Submersa	
II	Moderada	Urbana ^{1,2)}	Pequeno
III	Forte	Marinha ¹⁾	Grande
		Industrial ^{1,2)}	
IV	Muito forte	Industrial ^{1,3)}	Elevado
		Respingos de maré	

¹⁾ Pode-se admitir um microclima com uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).

²⁾ Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) em: obras em regiões de clima seco, com umidade relativa do ar menor ou igual a 65%, partes estrutura protegida de chuva em ambientes predominantemente secos, ou regiões onde chove raramente.

³⁾ Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Quadro 5 – Classes de agressividade ambiental.

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2007)

Ao abordar a durabilidade das estruturas, a NBR 6118 (ABNT, 2007) estabelece que esta “é altamente dependente das características do concreto e da espessura e qualidade do concreto de cobrimento da armadura” e recomenda o cobrimento mínimo da armadura para as diversas classes de agressividade ambiental, conforme quadro 6.

Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Classe de agressividade ambiental			
		I	II	III	IV*
		Cobrimento nominal (mm)			
Concreto armado	Laje	20	25	35	45
	Viga/Pilar	25	30	40	50
Concreto protendido	Todos	30	35	45	55

*Nas faces inferiores de lajes e vigas de reservatórios, estações de tratamento de água e esgoto, condutos de esgoto, canaletas de efluentes e outras obras em ambientes química e intensamente agressivos, a armadura deve ter cobrimento nominal ≥ 45 mm.

Quadro 6 – Correspondência entre classe de agressividade ambiental e cobrimento nominal.

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2007)

A NBR 12655 (ABNT, 2006), estabelece as relações água/cimento mínimas, as classes de concreto e o consumo de cimento mínimo, conforme quadro 7.

Concreto	Tipo	Classe de agressividade (tabela 6.1)			
		I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	CA	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
	CP	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$	$\leq 0,45$
Classe de concreto (NBR 8953)	CA	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$
	CP	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C35$	$\geq C40$
Consumo de cimento/m ³	CA e CP	≥ 260	≥ 280	≥ 320	≥ 360

NOTAS:
¹ O concreto empregado na execução das estruturas deve cumprir com os requisitos estabelecidos na NBR 12655 (ABNT, 2006).
² CA corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto armado.
³ CP corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto protendido.

Quadro 7 – Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto.

Fonte: NBR 12655 (ABNT, 2006)

Em relação ao ataque por sulfatos, a NBR 12655 (ABNT, 2006) estabelece especificações para o concreto exposto a ambientes sulfatados (Quadro 8).

Condições de exposição em função da agressividade	Sulfato solúvel em água (SO ₄) presente no solo (% em massa)	Sulfato solúvel (SO ₄) presente na água (ppm)	Máx. rel. a/c, em massa (concreto com agregado normal)*	Mínimo f_{ck} (para concreto com agregado normal ou leve) (MPa)
Fraca	0,00 a 0,10	0 a 150	--	--
Moderada**	0,10 a 0,20	150 a 1500	0,50	35
Severa***	Acima de 0,20	Acima de 1500	0,45	40

*Baixa relação água/cimento ou elevada resistência podem ser necessárias para a obtenção de baixa permeabilidade do concreto ou proteção contra a corrosão da armadura ou proteção a processos de congelamento e degelo.
 **Água do mar.
 ***Para condições severas de agressividade, devem ser obrigatoriamente usados cimentos resistentes a sulfatos.

Quadro 8 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos

Fonte: NBR 12655 (ABNT, 2006)

O comitê 201.2R (ACI, 2008) afirma que a proteção contra o ataque por sulfato é obtida pelo uso de concreto que retarda o ingresso e movimento da água em seu interior e pela escolha apropriada dos componentes da mistura. A norma estabelece as classes de exposição ao sulfato e as respectivas recomendações para assegurar a qualidade do concreto (Tabela 5).

Tabela 5 – Requisições para proteger contra o dano ao concreto devido ao ataque por sulfato de fontes externas, segundo o comitê 201.2R (ACI, 2008).

Severidade da exposição potencial	Sulfato solúvel em água (SO ₄) presente no solo (% em massa)	Sulfato solúvel (SO ₄) presente na água (ppm)	Rel. a/ag Máx. (em massa)	Material cimentício requerido
Classe de exposição 0	0 a 0,10	0 a 150	Nenhuma requisição especial	Nenhuma requisição especial
Classe de exposição 1	>0,10 e <0,20	>150 e <1.500	0,50	C150 Tipo II ou equivalente
Classe de exposição 2	0,20 a 2,0	1.500 a <10.000	0,45	C150 Tipo V ou equivalente
Classe de exposição 3	2,0 ou mais	10.000 ou mais	0,40	C150 Tipo V + pozzolana (25 a 35%) ou escória (40 a 70%)
Exposição à água do mar	-	-	ver seção 6.4 ACI 201.2R (2008)	ver seção 6.4 ACI 201.2R (2008)

Fonte: ACI 201.2R (2008)

O código 318 do ACI (2008) reconhece quatro classes de exposição em termos de SO_4 (Tabela 6) e prescreve o valor máximo da relação água/cimento, a resistência à compressão mínima e o tipo de cimento para cada classe, levando-se em conta o teor de C_3A (Tabela 7).

De acordo com a ASTM C 150 (2005), o cimento Tipo MS tem moderada resistência ao sulfato, o Tipo HS tem elevada resistência ao sulfato. Os cimentos ASTM C 150 Tipos IP e Tipo IS são equivalentes ao cimento Portland pozolânico, CPIV (ABNT, 1991) e ao cimento Portland de alto-forno, CPIII (ABNT, 1991), respectivamente.

Tabela 6 – Classes de exposição de acordo com o código 318 (ACI, 2008)

			Concentração de sulfato como SO_4	
Categoria	Severidade	Classe	Em água (ppm)	Água solúvel no solo (percentagem em massa)
S (Sulfato)	Não aplicável	S0	<150	<0,10
	Moderada	S1	150-1500	0,10-0,20
	Severa	S2	1500-10.000	0,20-2,00
	Muito Severa	S3	>10.000	>2,00

Fonte: ACI 318 (2008).

Tabela 7 – Recomendações para concreto por classe de exposição, segundo o código 318 (ACI, 2008)

Classe de exposição	Máx. rel a/ag	Resistência à compressão mín. (MPa)	Condições adicionais mínimas			
			Materiais cimentícios*- Tipos			Cloreto de cálcio
			ASTM C 150	ASTM C 595	ASTM 1157	
S0	N/A	17,2	Sem restrição de Tipo	Sem restrição de Tipo	Sem restrição de Tipo	Sem restrição
S1	0,50	27,6	II ^{1,2}	IP (MS); IS (<70) (MS)	MS	Sem restrição
S2	0,45	31	V ²	IP (HS); IS (<70) (HS)	HS	Não permitido
S3	0,45	31	V+pozolana ou escória ³	IP (HS)+pozolana ou escória ³ IS (<70) (HS)+pozolana ou escória ³	HS+pozolana ou escória ³	Não permitido

*Combinações alternativas de materiais cimentícios são permitidos quando testados quanto à resistência ao sulfato e estiverem de acordo com os critérios listados na tabela 8.

¹Para exposição à água do mar, são permitidos outros tipos de cimento Portland com teor de C_3A máx. de 10% se a relação a/ag não exceder 0,40.

²Para S1 e S2 são permitidos cimentos Tipo III ou Tipo I se o teor de C_3A for menor do que 8% e 5%, resp.

³A quantidade de pozolana ou escória a ser usada não deve ser menor do que aquela determinada por experiência prática para melhorar a resistência a sulfato quando se utiliza cimento Tipo V, nem menor do que a quantidade testada de acordo com ASTM C1012 e obedecidos os critérios da tabela x.

Fonte: ACI 318 (2008).

O código 318 (ACI, 2008) permite combinações alternativas de materiais cimentícios, quando estas forem testadas de acordo com ASTM C 1012 e obedecerem aos requisitos dispostos na tabela 8.

Tabela 8 – Requisições para estabelecer a adequação de combinações de materiais cimentícios expostos a sulfatos solúveis em água.

Classe de exposição	Expansão máxima quando testado pelo método ASTM C1012		
	Aos 6 meses	Aos 12 meses	Aos 18 meses
S1	0,10%		
S2	0,05%	0,10%*	
S3			0,10 %

*A expansão aos 12 meses se aplica apenas quando se excede o limite de expansão aos 6 meses.

Fonte: ACI 318 (2008).

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), quando não se pode evitar que a água com sulfato atinja o concreto, a única defesa contra o ataque está no controle da qualidade desse material, ou seja, a melhor proteção é a qualidade do concreto, especificamente sua baixa permeabilidade. Dentre os fatores importantes que contribuem para a baixa permeabilidade estão:

- a) espessura adequada do cobrimento;
- b) alto consumo de cimento;
- c) baixa relação água/cimento;
- d) adensamento adequado e
- e) cura apropriada do concreto no estado fresco.

Além disso, uma segurança adicional pode ser conseguida pelo uso de cimentos Portland resistentes a sulfato ou cimentos compostos com adições minerais. A importância das adições minerais para se assegurar a durabilidade frente aos sulfatos será abordada no capítulo 3 desta dissertação.

O cimento Portland Resistente a Sulfato (CP-RS) oferece resistência aos meios agressivos sulfatados, como redes de esgotos de águas servidas ou industriais, água do mar e em alguns tipos de solos. Pode ser usado em concreto dosado em central, concreto de alto desempenho, obras de recuperação estrutural e industriais, concretos projetado, armado e protendido, elementos pré-moldados de concreto, pisos industriais, pavimentos, argamassa armada, argamassas e concretos submetidos ao ataque de meios agressivos, como estações de

tratamento de água e esgotos, obras em regiões litorâneas, subterrâneas e marítimas (KIHARA E CENTURIONE, 2005).

De acordo com a NBR 5737 (ABNT, 1992), os cinco tipos básicos de cimento - CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V-ARI - podem ser resistentes aos sulfatos, desde que se enquadrem em pelo menos uma das seguintes condições:

- a) teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e teor de adições carbonáticas de no máximo 8% e 5% em massa, respectivamente;
- b) cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa;
- c) cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa;
- d) cimentos que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos.

Nos EUA, o cimento Portland resistente aos sulfatos é identificado como tipo V e é especificado na ASTM C 150 (ASTM, 2005). Esta especificação limita o teor de C_3A em 5% e também limita o total dos teores de C_4AF mais o dobro de C_3A a 25%. O teor de óxido de magnésio é limitado em 6%. O teor de ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) é importante, pois, conforme Mehta & Monteiro (2008), a reação de hidratação dessa fase é similar a do C_3A , ou seja, quando em contato com água, na presença de sulfato, o C_4AF forma produtos estruturalmente similares àqueles formados na hidratação do C_3A .

Neville (1997) afirma, no entanto, que o baixo teor de C_3A e o relativamente baixo teor de C_4AF dos cimentos resistentes aos sulfatos significam um alto teor de silicato, ou seja, uma alta relação C_3S/C_2S e conseqüentemente maior quantidade de CH. Conforme visto anteriormente, o CH produzido pode se combinar diretamente com os íons sulfato levando à formação de sulfato de cálcio e correspondente deterioração. Nesse sentido, Mehta & Monteiro (2008) explicam que um cimento contendo alta proporção de C_2S será mais durável em ambientes sulfatados, se comparado a cimentos com elevada proporção de C_3S . Isso ocorre, porque na hidratação do C_2S há menor produção de CH do que na hidratação do C_3S .

Em relação ao ataque por sulfatos envolvendo a formação de taumasita, baseando-se na hipótese de que sua formação é dependente de um maior provimento de C-S-H e não do conteúdo de C_3A como acontecia com a etringita, os cimentos Portland resistentes aos sulfatos não inibem a formação de taumasita (CRAMMOND, 2003).

Neville (1997) alerta que o uso de cimento resistente aos sulfatos pode ser desvantajoso quando houver risco de presença de íons cloreto em concretos com armadura ou qualquer outro tipo de aço em seu interior. Segundo ele, isso se deve ao fato de que o C_3A fixa os íons cloreto, formando cloroaluminato de cálcio e, conseqüentemente, esses íons não ficam disponíveis para o início da corrosão do aço.

O Código Modelo (fib, 2010) apresenta algumas medidas baseadas em experiências de longo prazo, para evitar a degradação por sulfato:

- a) teor máximo de C_3A do cimento. Cimentos com menos de 3-5% de C_3A e cimentos com mais de 60% de escória de alto-forno são frequentemente considerados como “Resistente a sulfato”;
- b) cimentos compostos ou o uso de adições como sílica ativa, cinza volante e escória;
- c) limitações na porosidade do concreto (expressa tradicionalmente pela relação a/c);
- d) evitar uso de agregados calcário ou fíler quando há risco de formação de taumasita.

O código cita que, no caso de ataque severo por sulfato, deve-se evitar o contato direto do concreto com o agente agressivo utilizando-se camadas protetoras ou membranas.

Para a proteção de concretos expostos aos íons sulfato, em geral, as exigências quanto à relação a/ag ficam em torno de 0,55 para ambientes de baixa agressividade, 0,5 em ambientes de agressividade moderada e 0,45 para ambientes de forte agressividade (SILVEIRA, 1996). Ainda há uma concordância quanto ao uso de cimentos resistentes a sulfato, cimentos com adições pozolânicas e cimentos Portland com mais de 50% de escória de alto-forno (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

2.7 Conclusão

O ataque por sulfato nos materiais cimentícios pode ser classificado tanto como uma agressão de origem química quanto física. O ataque físico por sulfatos é um caso específico de ataque por sal, devido à sua cristalização nos poros do concreto. No ataque químico, os íons sulfato provenientes de fonte externa ou interna reagem com os produtos de hidratação da pasta de cimento Portland (CH, C-S-H e AFm), podendo formar diversos compostos (gesso, etringita secundária, taumasita), a depender do cátion associado ao íon SO_4^{2-} , da concentração da solução e da composição da pasta de cimento, sendo muito variável a

intensidade e o tipo de dano (fissuração, expansão, perda de massa, diminuição da resistência).

De maneira geral, para concretos em ambientes sulfatados se recomenda o uso de baixa relação a/agl , cimento com baixo teor de C_3A , cimentos compostos com adições minerais ou resistente a sulfatos. Em presença de íons cloreto, no entanto, o uso de cimento com baixo teor de C_3A em estruturas de concreto armado pode ser desvantajoso, já que o C_3A fixa os cloretos. A resistência de um cimento ao ataque por sulfato pode ser avaliada por diferentes métodos (expansão de barras de argamassa, perda de resistência, análise da microestrutura, aspecto visual, etc), porém dificilmente as condições de laboratório reproduzirão as situações reais de ataque, devendo-se levar em conta uma possível mudança do mecanismo de degração.

3 INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS NO ATAQUE POR SULFATO

3.1 Introdução

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), as adições minerais são materiais silicosos de elevada finura, normalmente incorporados no concreto em quantidades que variam de 20% a 70% em relação à massa total de aglomerante. São comumente usadas na produção de concretos por proporcionarem aprimoramento de propriedades mecânicas e de durabilidade, além de diminuir o impacto ambiental da produção do concreto. Dentre os benefícios obtidos com o uso das adições minerais no concreto, podem-se citar uma melhor resistência à fissuração térmica, devido ao baixo calor de hidratação, um aumento da resistência final e impermeabilidade devido ao refinamento dos poros, um fortalecimento da zona de transição e uma durabilidade muito maior em relação ao ataque por sulfatos e à expansão por reação álcali-agregado. Elas podem ser classificadas como material pozzolânico, material cimentante e fíler:

- a) material pozzolânico: de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992), é o material silicoso ou sílico-aluminoso que, quando finamente dividido, em presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio originando compostos com propriedades cimentantes. Exemplos: cinza de casca de arroz, cinza volante, sílica ativa, metacaulim;
- b) material cimentante: forma produtos cimentantes, apesar de sua auto-hidratação ser lenta. A presença de hidróxido de cálcio e gipsita acelera sua hidratação. Exemplo: escória de alto-forno;
- c) fíler: é um material finamente dividido que não apresenta atividade química. Sua ação está no efeito físico de preenchimento dos vazios da pasta, servindo como pontos de nucleação para a hidratação dos grãos do cimento. Exemplo: fíler calcário, pó de pedra. Usualmente, segundo Neville (1997), o fíler é considerado inerte, porém, não é desvantajoso caso apresente propriedades hidráulicas ou reaja de forma não prejudicial com os produtos de hidratação do cimento. Esse assunto será abordado com maior profundidade em item específico.

O quadro 9 apresenta uma classificação das adições minerais de adordo com as características pozolânicas e cimentantes feita por Mehta (1983 apud Mehta e Monteiro, 2008).

Classificação	Composição química e mineralógica
Adições Cimentantes e Pozolânicas	
Escória granulada de auto forno (cimentante)	Silicato vítreo contendo cálcio, magnésio, alumínio e sílica, podendo haver pequenas quantidades de melilita
Cinzas volantes com alto teor de cálcio (cimentantes e pozolânicas)	Silicato vítreo contendo cálcio, magnésio, alumínio e álcalis, podendo haver pequenas quantidades de quartzo, C ₃ A, cal livre e periclásio
Pozolanas altamente reativas	
Sílica ativa condensada	Sílica pura na forma não-cristalina
Cinza de casca de arroz	Sílica pura na forma não-cristalina
Pozolanas comuns	
Cinzas volantes com baixo teor de cálcio	Silicato vítreo contendo alumínio, ferro e álcalis, podendo conter quartzo, mulita, silimanita, hermatita e magnetita
Materiais naturais	Além de vidro e de aluminossilicatos, contém quartzo, feldspato e mica
Pozolanas pouco reativas	
Escória de alto-forno resfriada lentamente, palha de arroz queimada em campo	Materiais de silicato cristalino e pequena quantidade de matéria não-cristalina

Quadro 9 – Classificação e composição das adições minerais para concreto

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

As adições com atividade química no concreto normalmente promovem um aumento na resistência aos sulfatos, comparativamente aos concretos sem adições. Isso ocorre devido à redução na permeabilidade do sistema, à redução na quantidade de hidróxido de cálcio disponível para se combinar com os sulfatos e à redução no teor de C₃A em decorrência da diminuição da quantidade de cimento (NEVILLE, 1997; AL-AMOUDI, MASLEHUDDIN e SAADI, 1995).

Mehta e Monteiro (2008) afirmam que, sob altas concentrações de sulfato, um melhor desempenho é obtido ao se reduzir ao máximo o teor de Ca(OH)₂ do cimento, usando

cimentos com elevados teores (mais de 50%) de escória ou cimento pozolânico com pelo menos 25% de pozolanas, as quais devem conter baixa concentração de cálcio. Independentemente do teor de C_3A do cimento e de alumina reativa da escória, cimentos contendo de 60 a 70% ou mais de escória são altamente resistentes ao ataque por sulfatos.

Em relação ao ataque por sulfato de magnésio, e, tendo-se em mente o que já foi comentado sobre o seu mecanismo, Santhanan, Cohen e Olek (2001) observam que, quando as adições minerais são usadas, as reações pozolânicas consomem o hidróxido de cálcio e, dessa forma, o ataque por sulfato de magnésio pode evoluir rapidamente para o estágio no qual a descalcificação do C-S-H passa a ocorrer. No entanto, a redução na permeabilidade e o refinamento da estrutura dos poros com o uso de adições pode sobrepujar esses efeitos negativos. É, portanto, essencial determinar os níveis críticos de dosagem das adições minerais de forma a maximizar seus benefícios e minimizar os efeitos deletérios do ataque por sulfato de magnésio.

3.2 Escória granulada de alto-forno

A escória de alto-forno, proveniente da fabricação do ferro-gusa, é um produto não-metálico formado essencialmente de silicatos e aluminossilicatos de cálcio e outras bases. A escória granulada é o material vítreo obtido do resfriamento brusco da escória de alto-forno fundida, tem aparência de areia natural com forma mais angular e possui excelentes propriedades hidráulicas (MEHTA E MONTEIRO, 2008; SILVA, 2007).

O controle da produção do ferro-gusa assegura a baixa variabilidade na composição química da escória (NEVILLE, 1997).

Dependendo da relação CaO/SiO_2 , as escórias de alto-forno podem ser classificadas em ácidas ($CaO/SiO_2 < 1$) ou básicas ($CaO/SiO_2 > 1$). As escórias ácidas não são empregadas na produção de cimentos, mas, se resfriadas bruscamente, após a moagem, podem ser usadas como pozolanas. Os principais óxidos existentes na escória (representando, em média, 95% do total) são o CaO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 , além de óxidos de manganês e de ferro em menor quantidade, juntamente com o enxofre (SILVA, 2007).

Várias normas permitem a adição de escória de alto-forno aos cimentos Portland, conforme pode ser visto no quadro 10. No Brasil, são produzidos os cimentos CII-E (com adição de até 34% de escória de alto-forno) e cimento CIII (com adição de 35% a 70% de

escória de alto-forno) especificados, respectivamente, na NBR 11578/1991 (ABNT, 1991) e na NBR 5735/1991 (ABNT, 1991).

País	Norma	Teor de escória
México	NMXC-414 ONNCCE	60%
Inglaterra*	BS 146/2002	95%
Canadá	CAN/CSA A3001(2003)	70%
Estados Unidos	ASTM C595	70%
Brasil	NBR 5735	70%
Japão	JIS R 5211 (2003)	70%
Argentina	IRAM 50000 (2000)	75%
Chile	NCh 148 Of68	75%
Alemanha*	DIN1164	85%
Inglaterra*	BS 4246/96	90%
França*	NF P15-301	95%

*Substituídas pela norma europeia ENV 197-1:2000, que admite até 95%.

Quadro 10 – Teores máximos de escória admitidos por normas de cimento

Fonte: Silva et al. (2006 apud SILVA, 2007).

Neville (1997) aponta vários efeitos benéficos da incorporação da escória ao concreto, dentre eles, “a densificação da microestrutura da pasta de cimento hidratada, o que melhora a resistência a longo prazo e, especialmente, a durabilidade”. A baixa penetrabilidade do concreto com escória de alto-forno melhora sua resistência frente ao ataque por íons sulfato e sua eficácia pressupõe um teor de pelo menos 50% do total de material cimentício (de preferência 60% a 70%).

Osborne (1990) afirma que a resistência ao sulfato dos concretos feitos de cimento com escória depende dos seguintes fatores: regime de cura, teor de C_3A do cimento, teor de alumina da escória e tipo de solução agressiva. A cura nas primeiras semanas influencia significativamente na resistência ao sulfato. Porém, o autor observou ser benéfico um período de exposição ao ar antes da imersão das amostras nas soluções de sulfato, possivelmente, em virtude da formação de uma camada externa carbonatada capaz de bloquear os poros e refinar a estrutura dos mesmos. Cimentos com baixo teor de C_3A são altamente resistentes ao sulfato, assim como combinações de cimentos Portland de médio a alto teor de C_3A e escória com baixo teor de alumina. A porcentagem de substituição do cimento por escória é também importante, sendo que em teores de 70% e 80% trazem mais benefícios, particularmente para cimentos Portland com alto teor de C_3A , nos quais ocorre uma redução substancial no

ingresso dos íons sulfato. Geralmente, a solução de sulfato de magnésio é mais agressiva aos cimentos com escória do que a solução de sulfato de sódio equivalente.

Moranville-Regourd (1998), em concordância com o autor acima citado, afirma que a resistência ao sulfato de cimentos com escória é dependente do teor de C_3A do cimento e do teor de alumina da escória e que um aumento no teor de alumina da escória pode ter uma influência negativa.

Gollop e Taylor (1996b) concluíram que a resistência ao ataque por sulfato de sódio é favorecida pelo uso de elevados teores de escória de alto forno, esta com baixo teor de alumina e pela adição de sulfato de cálcio na mistura. Segundo eles, a resistência ao ataque provavelmente depende de vários fatores, dos quais o mais importante parece ser a quantidade de Al_2O_3 disponível para a formação de etringita. O aumento da resistência ao sulfato pode estar relacionado com a redução da quantidade de íons aluminato ao se fazer uso, por exemplo, de escória com baixo teor de Al_2O_3 . Além disso, o aumento no teor de sulfato de cálcio na mistura faz com que uma parte dos aluminatos se combine para formar etringita nos estágios iniciais da hidratação.

Em se tratando da quantidade de Al_2O_3 disponível para a formação de etringita, Richardson e Groves (1992, apud GOLLOP e TAYLOR, 1996b) comprovaram que a quantidade de Al capaz de ser acomodada no C-S-H, indicada pela razão Al/Ca, aumenta com o aumento da razão Si/Ca. Portanto, para baixos teores de escória, as razões Si/Ca e Al/Ca do C-S-H não diferem muito daquelas relativas ao cimento puro e, por isso, uma maior porcentagem de Al_2O_3 na escória pode refletir em maior quantidade de Al_2O_3 disponível para a formação de etringita. Já quando elevados teores de escória são usados, as razões Si/Ca e Al/Ca do C-S-H são consideravelmente maiores e, embora possa ser liberado mais Al_2O_3 dos materiais anidros, a maior capacidade do C-S-H em acomodar os íons aluminato sobrepuja esse fato (GOLLOP e TAYLOR, 1996b).

Wee et al (2000) avaliaram a deterioração de concretos contendo várias proporções de escória (65%, 75% e 85%) frente ao ataque por sulfato de sódio a 5% e pH mantido entre 9 e 10. Foram empregadas duas relações a/ag (0,4 e 0,5), três períodos de cura (3, 7 e 28 dias) e três finuras da escória (450 m^2/kg , 600 m^2/kg e 800 m^2/kg). Amostras prismáticas foram imersas por 32 semanas na solução agressiva, sendo ensaiadas periodicamente à tração na flexão e expansão linear, além de ser feita a análise da microestrutura (DRX e DTA). Os resultados foram comparados com os do concreto de referência, feitos de cimento ASTM C 150 Tipo I (CPC), com teores de C_3A e C_4AF iguais a 8,6% e 9,4%, respectivamente. A tabela 9 apresenta a composição química do CPC e da escória usados na pesquisa.

Tabela 9 – Composição química dos materiais cimentícios.

<i>Material cimentício</i>	<i>CaO (%)</i>	<i>SiO₂ (%)</i>	<i>Al₂O₃ (%)</i>	<i>Fe₂O₃ (%)</i>	<i>MgO (%)</i>	<i>SO₃ (%)</i>	<i>Na₂O (%)</i>	<i>K₂O (%)</i>
CPC	64,39	21,1	5,24	3,10	1,10	2,52	0,23	0,57
Escória	42,4	32,3	14,0	0,60	6,00	-	-	-

Fonte: Wee et al (2000).

Os pesquisadores observaram que a relação a/agl exerceu grande influência na resistência ao sulfato do concreto de referência com cimento Portland comum. Os concretos com relação a/ag 0,50 contendo escória (75% e 85%) apresentaram maior resistência ao sulfato em relação ao concreto de referência comum, independentemente do período de cura. A exceção foi a mistura com 65% de escória e finura 450 m²/kg que apresentou sinais iniciais de deterioração. No entanto, com a redução da rel. a/ag para 0,4, esta mistura mostrou resistência superior frente ao ataque por sulfatos (mesmo para cura de 3 e 7 dias), evidenciando os benefícios de ser usada uma baixa relação a/ag nos concretos com adições minerais.

Pode-se concluir também que o período de cura não teve um efeito significativo na resistência do concreto ao sulfato, uma vez que predominou o efeito da hidratação do cimento sobre a penetração e ataque do sulfato no período inicial de exposição, o que poderia ser explicado pelo fato de a taxa de penetração dos sulfatos ser bem inferior à taxa de hidratação até os 28 dias de cura. Para um dado teor de escória, não houve uma correlação significativa entre a sua finura e os resultados de expansão linear. Para uma mesma finura, apesar de as misturas com 75% e 85% de escória terem expansão menor do que a mistura com 65%, observou-se pouca diferença entre as expansões das misturas com 75% e 85%. O concreto de cimento Portland resistente a sulfato, independente da rel. a/ag e do período de cura não mostrou sinais de deterioração ao longo das 32 semanas de imersão.

Obteve-se uma boa correlação entre a resistência à flexão e a expansão linear: quanto maior a expansão, maior a perda de resistência observada. Os resultados da DTA indicaram a presença de etringita nos concretos deteriorados pela ação do sulfato. Isso demonstra que a deterioração foi devida à formação de etringita e sua subsequente expansão. Os resultados de DRX não conseguiram detectar a presença de etringita no concreto deteriorado pelo ataque por sulfato, sugerindo que a etringita formada seria pouco cristalina.

Gollop e Taylor (1996a) compararam o ataque por sulfato em pastas feitas com cimento comum e cimento composto (69 % de escória e 31% cimento comum), através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura e microanálise de raios-X. As amostras cúbicas foram submetidas por 6 meses a soluções de Na_2SO_4 e de MgSO_4 . Em solução de sulfato de sódio, tanto no cimento puro quanto no composto, as reações se processaram pela formação inicial de etringita e, por último, de sulfato de cálcio. Os íons Ca^{2+} necessários para essas reações provêm tanto do CH quanto da descalcificação do C-S-H. Houve um decréscimo na formação de sulfato de cálcio nas misturas com escória, o que pode ser atribuído à menor quantidade de CH e à menor razão Ca/Si do C-S-H secundário existente. Segundo Brown (1989 apud GOLLOP e TAYLOR, 1996a), para o sulfato de cálcio ser estável, são necessárias concentrações relativamente altas tanto de íons Ca^{2+} quanto de íons SO_4^{2-} , condições que são favorecidas pela presença de CH ou de C-S-H de elevada razão Ca/Si.

Em solução de sulfato de magnésio, ocorreu formação de brucita, M-S-H e sulfato de cálcio. A descalcificação do C-S-H foi muito maior do que a ocorrida em solução de Na_2SO_4 . O sulfato de cálcio pode se formar facilmente na pasta armazenada em sulfato de magnésio, porque, com a decomposição do C-S-H pelos íons Mg^{2+} , há liberação dos íons Ca^{2+} na solução.

Cao et al (1997) observaram que, no caso dos cimentos compostos com escória, uma tendência clara é que a resistência aos sulfatos é muito dependente da porcentagem de substituição e do nível do pH da solução de sulfato. Eles testaram, pelo método da ASTM C1012, prismas de argamassa com três teores de substituição do cimento por escória (40%, 60% e 80%) e três níveis de pH da solução agressiva (12, 7 e 3), com elevada concentração de sulfato de sódio para acelerar o ensaio (~34g/l). O pH das soluções de sulfato foi mantido igual a 3 e 7 por meio da adição de ácido sulfúrico. Os dados do seu trabalho indicaram que, em ambientes com pH elevado (como no método ASTM C1012), o uso de 60% de escória ofereceu resistência aos sulfatos em comparação com o cimento Portland comum. Já para ambientes ácidos (pH=3), 60% de escória não foi suficiente para melhorar a resistência aos sulfatos, enquanto que o teor de 80% mostrou excelentes resultados.

Rasheeduzzafar (1994) estudou a ação de uma solução de sulfato de sódio e magnésio em argamassas feitas com cimento ASTM C 150 Tipo I e composto com escória (60% de substituição). A escória utilizada tinha teores de $\text{SiO}_2=27,7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=12,8\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=1,2\%$, $\text{CaO}=44\%$, $\text{MgO}=8,8\%$ e $\text{SO}_3=3,1\%$. Após 2 anos, observou-se que a adição de escória não melhorou o desempenho frente aos sulfatos, e a deterioração se caracterizou por esfoliação,

descamação e amolecimento em todas as amostras e não por expansão e fissuração. Percebeu-se, pela difração de raios X, a total ausência de CH, comparativamente à mistura de referência, devido às reações pozolânicas, trazendo como consequência a significativa descalcificação do C-S-H observada. A grande precipitação de sulfato de cálcio só é possível quando esse mecanismo de ataque, orientado para a descalcificação do C-S-H está muito ativo (Figuras 25 e 26). Além disso, como o sistema de proteção proveniente da deposição de brucita também está ausente no cimento com escória, fica aumentada a sua suscetibilidade ao ataque por sulfato de magnésio.

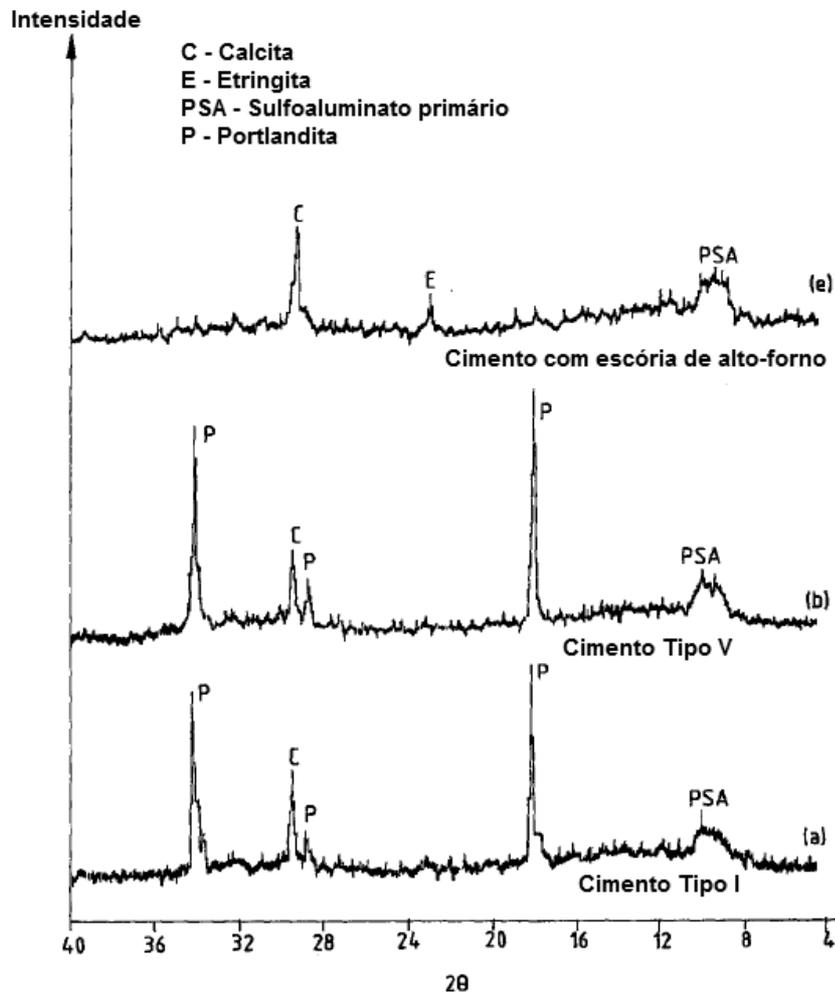


Figura 25 – Difratoograma das pastas de cimento comum e composto com escória após dois anos de cura em água.

Fonte: Rasheeduzzafar (1994).

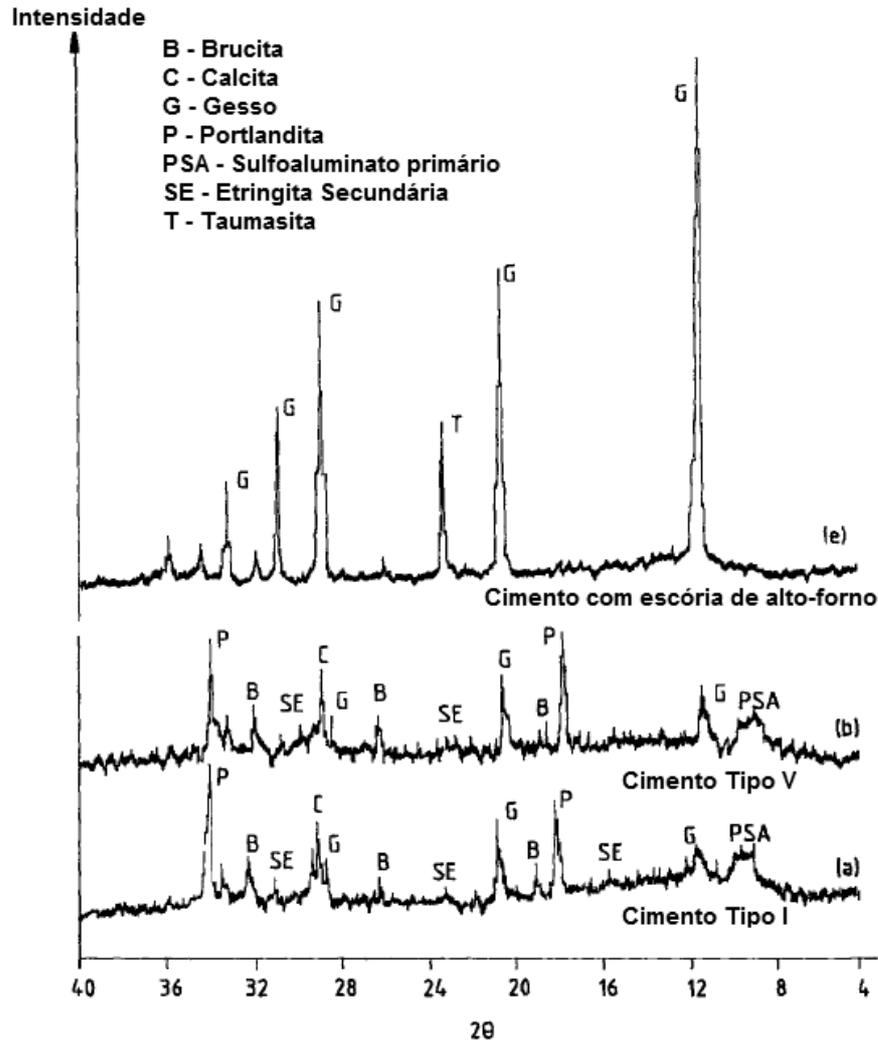


Figura 26 – Difratoograma das pastas de cimento comum e composto com escória após dois anos de exposição em solução de sulfato de sódio e magnésio.

Fonte: Rasheeduzzafar (1994).

Al-Amoudi, Maslehuddin e Saadi (1995) avaliaram a utilização de 70% de escória de alto-forno em substituição ao cimento ASTM Tipo I, em argamassas, frente à ação de sulfato de sódio (solução de 2,1%), sem controle do pH. Os resultados até 12 meses, apresentados graficamente na figura 36, revelaram que a mistura com escória em solução de sulfato de sódio expandiu menos do que a mistura de referência, porém a redução não passou de 4,8%.

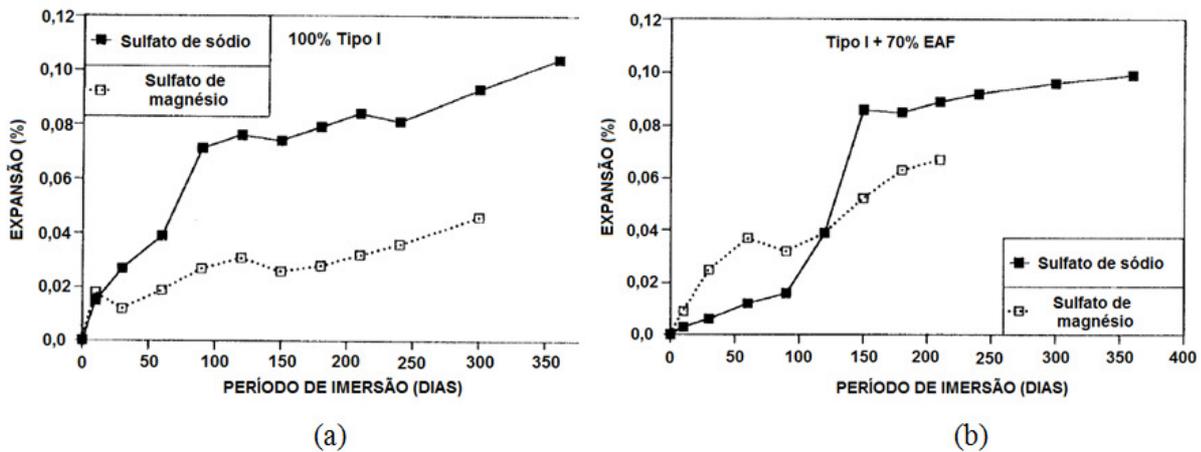


Figura 27 – Expansão nas argamassas com cimento Tipo I. (a) Mistura com 100% CPI e (b) mistura com 30% CPI + 70% EAF.

Fonte: Al-Amoudi, Maslehuddin e Saadi (1995)

3.2.1 Ativação química da escória

A escória de alto-forno por si só apresenta baixa capacidade cimentícia. Porém, na presença de ativadores tais como cal hidratada, cimento Portland, álcalis (soda ou carbonato de sódio), sulfatos de álcalis, cálcio ou magnésio, demonstra significativas propriedades cimentícias (MORANVILLE-REGOURD, 1998). A aceleração da hidratação da escória com o uso de ativadores químicos se dá pela elevação da velocidade de dissolução (devido à elevação do pH) e pela antecipação do início de precipitação dos compostos hidratados (devido ao aumento na concentração de íons em solução ou à alteração na solubilidade dos compostos da escória), conforme explica John (1995). Há ainda a ativação mecânica e térmica, que também levam ao desenvolvimento mais rápido das reações de hidratação da escória, todavia essas alternativas são geralmente mais onerosas, por necessitarem de equipamentos especiais.

Em uma investigação sobre a ativação de cinza volante com Na_2SO_4 (3% e 4%) em misturas do tipo cal-cinza volante, cal-cinza volante-escória e cimento Portland-cinza volante, Jueshi, Caijun e Zhi (2001) concluíram que a substituição de cinza volante por escória proporciona maiores resistências dos 3 aos 28 dias, sendo o aumento mais evidente com o uso de 3% de ativador. A escória de alto-forno é muito mais sensível ao sulfato de sódio que a

cinza e o efeito da ativação é maior antes dos 7 dias. Quando o Na_2SO_4 é adicionado à mistura, ele reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conforme a Equação 4 (página 20).

Essa reação eleva o pH da solução, acelera a dissolução da cinza volante e a reação pozolânica e faz aumentar a concentração de SO_4^{2-} , o que resulta na formação de mais etringita (Shi e Day, 2000). A formação de etringita aumenta o volume sólido em 164%, enquanto que a formação de C-S-H aumenta esse volume em 17,5%. Com isso, a formação de etringita torna a estrutura mais densa e aumenta significativamente a resistência inicial das pastas endurecidas. Portanto, a elevada resistência inicial das pastas com Na_2SO_4 é atribuída a dois fatores: aceleração da reação pozolânica inicial e formação de mais etringita.

Puertas et al (2002) estudaram a estabilidade química de argamassas de escória álcali-ativada em meio sulfático pelo método da ASTM C1012. A ativação da escória foi feita com água de vidro ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$) com concentração de Na_2O de 4% em relação à massa de escória. Os resultados indicaram a elevada resistência ao sulfato da escória álcali-ativada, em comparação com o cimento Portland comum, pois apresentou expansão percentual inferior a 0,05% em seis meses. O quadro 11 contém os dados obtidos nesse estudo.

Tempo de exposição em Na_2SO_4 (dias)	Expansão percentual (%)	
	Escória álcali-ativada	Cimento Portland
15	0	0
45	0	0.011
60	0	0.030
90	0.010	0.033
120	0.010	0.033
140	0.016	0.033
175	0.017	0.097
200	0.016	0.110

Quadro 11 – Resultados de expansão percentual das barras de argamassa segundo a ASTM C1012.

Fonte: Puertas et al. (2002).

Bakharev, Sanjayan e Cheng (2002) estudaram a durabilidade em ambiente com sulfato (imersão em solução de 5% de Na_2SO_4 e solução de 5% de MgSO_4) de concretos de escória álcali-ativada (EAA), usando silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativadores, em comparação com um concreto de cimento Portland comum (CPC). Os principais parâmetros estudados foram a evolução da resistência à compressão, os produtos de

degradação (análise de DRX) e análise visual. Após 12 meses de exposição em solução de Na_2SO_4 , o decréscimo na resistência foi de até 17% para o concreto de EAA e de até 25% para o concreto de CPC. Em solução de MgSO_4 , os decréscimos foram maiores: 23% e 37% para os concretos de EAA e de CPC, respectivamente. Foi encontrada uma boa correlação entre os resultados de DRX (Figura 28) e as observações visuais. O concreto de EAA exposto à solução de sulfato de sódio não mostrou sinais de deterioração e nenhum produto de degradação como sulfato de cálcio ou etringita foi encontrado na análise de DRX dessas amostras. Já nas amostras de EAA imersas em solução de sulfato de magnésio, havia algumas fissuras nas bordas e foi detectado sulfato de cálcio no seu difratograma. Observou-se alguma expansão nas amostras de concreto de CPC em solução de sulfato de sódio, e a presença de etringita foi detectada pela DRX. Já no concreto de CPC exposto a solução de sulfato de magnésio, houve significativa expansão, fissuração e lascamento, e foi comprovada a presença tanto de etringita como de sulfato de cálcio. Segundo os autores, as pastas de CPC têm um suprimento adicional de cálcio, proveniente do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que contribui para reduzir a descalcificação do C-S-H. Por outro lado, comparativamente à pasta de CPC, a pasta de EAA tem menor permeabilidade, que a protege do ingresso de íons agressivos.

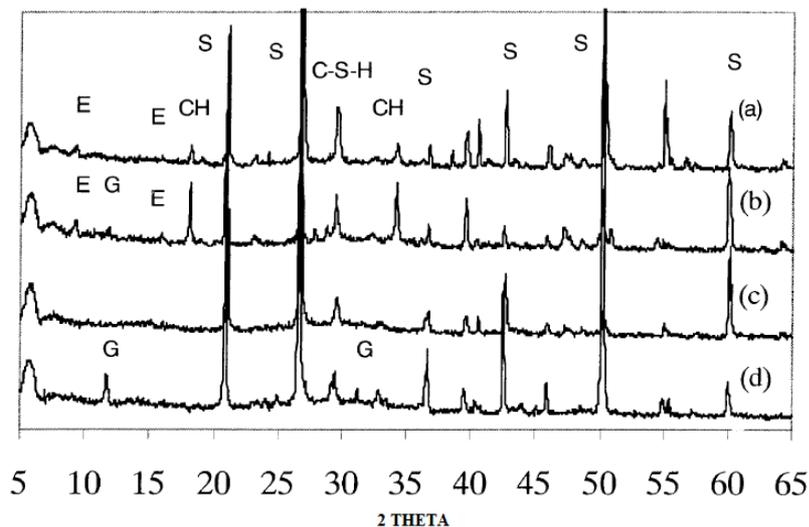


Figura 28 – Difratogramas de raios-X de amostras de concreto exposto ao ataque por sulfato: (a) concreto de CPC em solução de 5% de Na_2SO_4 ; (b) Concreto de CPC em solução de 5% de MgSO_4 ; (c) concreto de EAA em solução de 5% de Na_2SO_4 ; (d) Concreto de EAA em solução de 5% de MgSO_4 . E=etringita; CH=portlandita; G=sulfato de cálcio; S=quartzo; C-S-H=silicato de cálcio hidratado

Em outro estudo com pastas e concretos de cimento com escória (ROY; JIANG; SILSBEE, 2000) o uso de ativador alcalino (NaOH) reduziu a permeabilidade, a difusão iônica, a porosidade total e o diâmetro médio dos poros e aumentou a resistência ao ataque químico e a resistência à compressão nas idades iniciais.

3.3 Fíler calcário

O fíler calcário é um tipo de material carbonático proveniente de rochas carbonáticas moídas, que apresentam carbonato de cálcio em sua constituição (ABCP, 2002). Dependendo da sua composição química, pode ser classificado como calcário calcítico (quando predomina o mineral calcita – composto basicamente de carbonato de cálcio) ou dolomítico (quando o magnésio substitui parte do cálcio da calcita, formando a dolomita). Na indústria do cimento, utiliza-se mais o calcítico, pois o elevado teor de magnésio do calcário dolomítico pode levar à reação expansiva álcali-carbonato (NEVILLE, 1997).

Desde a década de 1980, o uso de fíler calcário pela indústria cimentícia tem crescido em vários países por razões econômicas e ambientais (GONZÁLEZ E IRASSAR, 1998).

Esse uso vem sendo respaldado por diversas normas de especificações. A norma europeia, EN 197-1 (2000), reconhece dois tipos de cimento com fíler calcário: o tipo II/A-L, contendo 6% a 20%, e o tipo II/B-L, com 21% a 35% dessa adição. Além disso, é aceita a incorporação de até 5% de pó calcário em todos os cimentos. Irassar et al. (2003) afirmam que também os países latino-americanos estão fazendo uso da incorporação de fíler calcário no cimento e procurando normalizá-la, de modo que esta prática já está em vigor em mais de 25 países.

No Brasil, a NBR 11578 (ABNT,1991) limita o conteúdo de fíler em 10% para os cimentos Portland composto com fíler e exige um teor mínimo de 85% de CaCO_3 no material carbonático utilizado. Segundo essa mesma norma, os cimentos CPII-E e CPII-Z podem conter até 10% de fíler, enquanto que nos cimentos CPIII (NBR 5735 (ABNT,1991)), CPIV (NBR 5736 (ABNT,1991)) e CPV-ARI (NBR 5733 (ABNT,1991)) o teor limite é 5%. No cimento Portland branco, é permitido até 25% de material carbonático, de acordo com a NBR 12989 (ABNT, 1993).

Em alguns casos, o fíler calcário tem sido considerado como um componente inerte no cimento ao qual é incorporado como adição (UCHIKAWA, HANEHARA e HIRAO 1996;

VUK et al, 2001). No entanto, Matschei, Lothenbach e Glasser (2007) afirmam que a calcita pode apresentar duas funções, uma como participante ativo no processo de hidratação e outra como inerte. Nos cimentos contendo até 5% de calcário, grande parte ou todo o calcário se comportará como uma adição reativa. Neste caso, a calcita é consumida na reação de formação de carboaluminatos e o sulfato liberado dos sulfoaluminatos durante esse processo reage com a água e com o hidróxido de cálcio, formando etringita. A etringita adicional aumenta o volume molar de sólidos na pasta e supõe-se que esse mecanismo leva a uma redução na porosidade e permeabilidade da pasta de cimento endurecida.

O diagrama da figura 29, proposto por Matschei, Lothenbach e Glasser (2007), apresenta o equilíbrio de fases em um sistema contendo C_3A , Portlandita em excesso e variadas razões sulfato/aluminato e carbonato/aluminato.

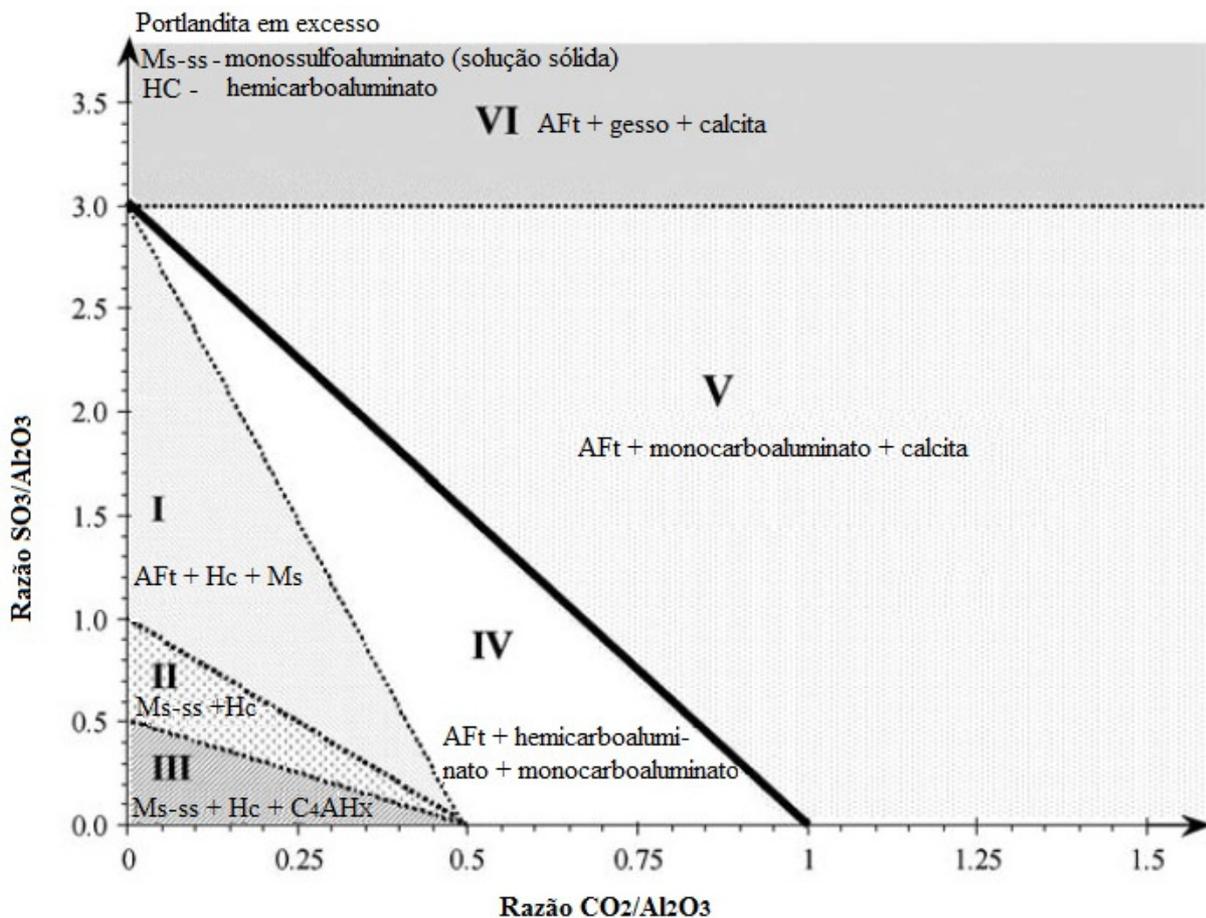


Figura 29 – Conjuntos de fases calculadas em uma mistura de C_3A , portlandita em que se variou as razões SO_3/Al_2O_3 e CO_2/Al_2O_3 a $25^\circ C$ (unidades molares).

Fonte: Matschei, Lothenbach e Glasser (2007).

Considerando, por exemplo, uma razão $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1,0, a quantidade de monossulfato irá decrescer continuamente com o aumento do teor de calcita. O sulfato liberado pelo monossulfato irá formar etringita adicional. Portanto, considerando constantes os demais parâmetros, a quantidade de etringita inicialmente aumenta com o aumento do teor de calcita, chegando a um máximo quando todo o sulfato do monossulfato tenha sido substituído pelo carbonato, ou seja, quando o monocarbonato passa a estar presente e o hemicarboaluminato atingiu a concentração máxima. Acréscimos no teor de calcita reduzirão a quantidade de hemicarbonato, e este não permanecerá se houver excesso de calcita. O carbonato de cálcio em concentrações superiores à requerida para se maximizar a quantidade de monocarbonato aparecerá como CaCO_3 livre. Abaixo desse teor crítico (que neste exemplo seria $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,66$), a calcita se comporta como uma adição reativa. Acima desse teor, ela passa a atuar como um material inerte. Portanto, a transição entre carbonato de cálcio reativo ou inerte depende do teor de C_3A (MATSCHEI, LOTHENBACH E GLASSER, 2007).

Em geral, o uso do fíler nos cimentos dilui o teor de C_3A e de outros aluminatos ativos do cimento ou sistema cimentício. Além disso, qualquer formação de carboaluminatos a partir da reação do carbonato de cálcio com os aluminatos de cálcio tendem a reduzir a alumina disponível para participação nas reações deletérias com o sulfato. Por outro lado, se o uso do fíler resultar em concretos mais permeáveis ou de menor resistência, pode permitir o ingresso mais rápido dos íons sulfato externos. Outra preocupação é a possibilidade de que maiores quantidades de calcário finamente moído aumentem o potencial de ataque por sulfato devido à formação de taumasita (HOOTON, NOKKEN e THOMAS, 2007).

Para estudar a influência do calcário na hidratação do C_3A , Kakali et al (2000) moldaram pastas de C_3A com 0%, 10%, 20% e 35% de CaCO_3 e fizeram análises de difração de raios-X nas idades de 1, 2, 7 e 28 dias. Concluíram que, nas pastas contendo calcário, a transformação da etringita em monossulfato foi retardada e formou-se, preferencialmente, monocarboaluminato, em vez de monossulfato (mesmo nas idades iniciais).

A figura 30 mostra os difratogramas das 4 amostras na idade de 28 dias. Nas pastas com calcário, formou-se monocarboaluminato desde o início da hidratação e sua formação continuou aumentando até os 28 dias. Pode-se concluir que o carbonato de cálcio reduziu a conversão da etringita em monossulfato e favoreceu a substituição do monossulfato por monocarbonato. Isso pode ser devido à maior insolubilidade e estabilidade do monocarbonato.

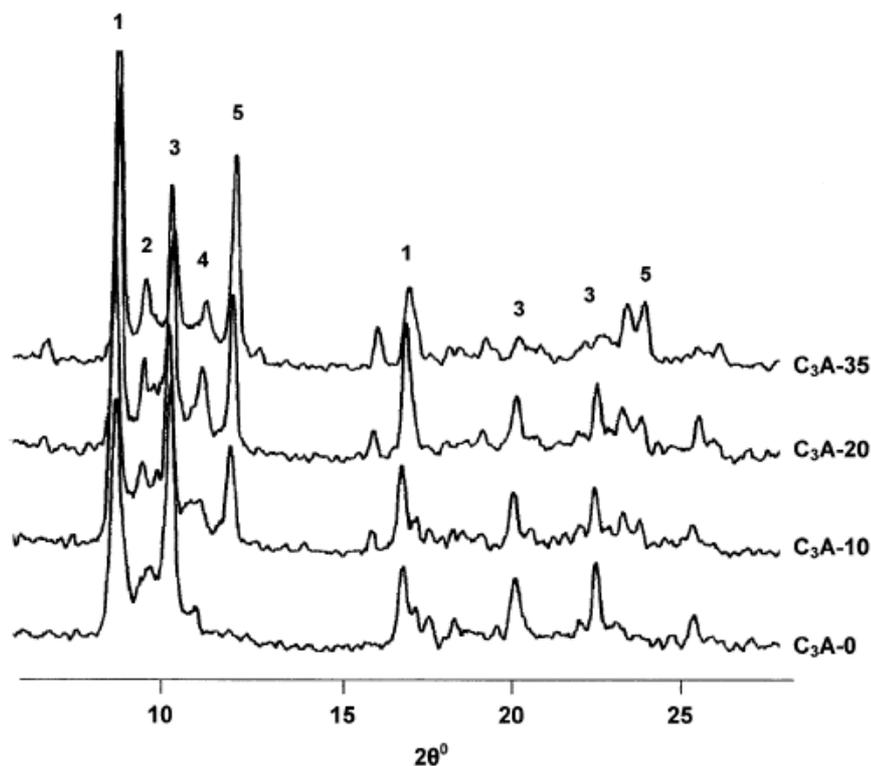


Figura 30 – Difratomogramas das amostras de pastas com 0, 10, 20 e 35% de calcário após 28 dias. (1) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot\text{CaSO}_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot\text{CaSO}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\cdot\text{CO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, (5) $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\cdot(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Kakali et al. (2000).

Os mesmos autores elaboraram pastas de cimento calcário, com teor de fíler variando de 0% a 35% e estudaram os seus produtos de hidratação. Na pasta de cimento sem fíler calcário, a etringita foi se transformando gradualmente em monossulfato. Já na pasta com 35% de fíler calcário a formação de etringita foi retardada e formou-se preferencialmente monocarboaluminato ao invés de monossulfato.

Como a presença de monossulfato na pasta de cimento endurecida é uma desvantagem quando o ambiente contém íons sulfato (MEHTA e MONTEIRO, 2008), é de se pensar que a incorporação de fíler calcário em argamassas e concretos, ao reduzir a formação de AFm, traga melhor desempenho desses materiais frente ao ataque por sulfato.

Porém, os resultados, quanto ao desempenho dos cimentos Portland contendo fíler calcário frente aos sulfatos, mostram diferentes tendências (IRASSAR et al, 2005).

Alguns pesquisadores, como Zelic et al. (1999), concluíram que a adição de fíler aumenta a resistência do cimento ao ataque por sulfato, e o calcário age como um participante ativo na hidratação do cimento. Os autores estudaram a expansão por sulfato em argamassas

com adição de sílica ativa (nos teores de 0%, 2%, 5%, 8%, 11% e 15%) e com adição simultânea de fíler calcário (15%) e sílica ativa. Concluíram que, nas amostras contendo calcário, foi favorecida a formação de monocarbonato e prevenida a formação de monossulfato. As argamassas com mais de 5% de sílica ativa ou simultaneamente fíler calcário e 2% ou mais de sílica ativa mostraram boa resistência ao sulfato e menor expansão que a mistura de referência (feita com cimento resistente a sulfato).

Outros pesquisadores observaram um decréscimo na resistência, a depender do teor de adição/substituição e da composição do clínquer. É o caso de Schmidt et al. (2009), que investigaram aspectos físicos e microestruturais do ataque por sulfato em cimento Portland comum e cimento com adição de fíler calcário. Foi preparado, em laboratório, um cimento de referência P0 (clínker e 2,9% de SO₃). Para estudar o efeito do fíler, esse cimento foi misturado com 5% de calcário (P5) e com 25% de calcário (P25). As argamassas foram moldadas com relação a/agl 0,50. Após cura em água com cal por 28 dias, as amostras foram imersas em dois tipos de solução (4g/l e 44g/l de NaSO₄) e armazenadas em duas temperaturas diferentes (8°C e 20°C). Os ensaios analisaram, dentre outros parâmetros, a expansão e a porosidade. A tabela 10 apresenta os resultados da porosidade das amostras de pastas hidratadas aos 28 dias.

Tabela 10 – Porosidade das argamassas aos 28 dias de cura em água com cal a 20°C.

<i>Amostra</i>	<i>Porosidade, em volume (%)</i>		
	P0	P5	P25
Poros de gel	4,4	5,3	3,3
Poros capilares	11,5	10,0	14,5
Poros de ar	1,0	1,2	3,0
Total	16,9	16,5	20,8

Fonte: Schmidt et al (2009).

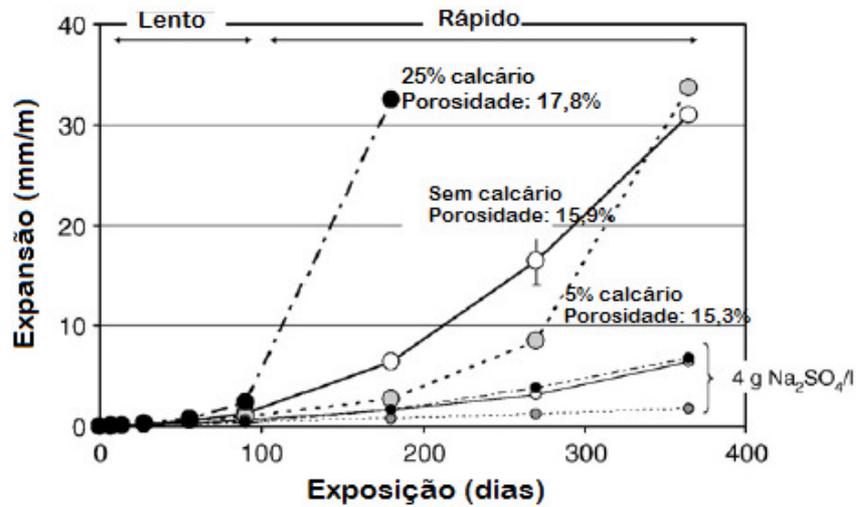
Foi possível observar que a adição de 5% de fíler reduziu a porosidade, o que levou a uma menor deterioração por sulfato, especialmente, à temperatura ambiente (20°C). A estabilização de monocarbonato, em vez de monossulfato, na presença de calcário, estabiliza indiretamente a etringita, pois há, proporcionalmente, mais sulfato do que alumina após a formação do monocarbonato. Tal fato leva a um aumento do volume de fases hidratadas,

ocasionando um decréscimo de 1% na porosidade. Para a mistura com 25% de fíler, a porosidade aumentou. Isso pode ser explicado pelo decréscimo na quantidade de clínquer capaz de preencher os espaços com hidratos. Para este teor (25%), a deterioração em virtude do sulfato também aumentou, demonstrando a influência da permeabilidade do sistema na resistência a esse tipo de ataque.

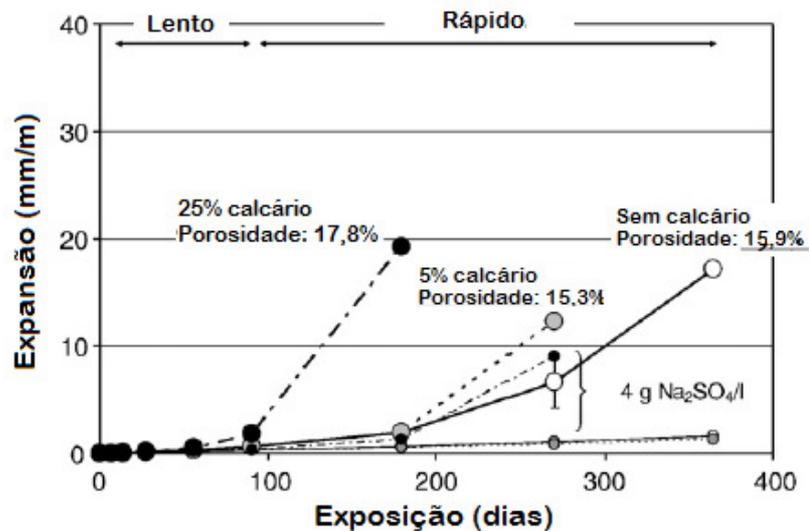
A figura 31 mostra a expansão das três argamassas em duas concentrações de solução para as temperaturas de 20°C (a) e 8°C (b), respectivamente. Na solução menos concentrada, as expansões foram muito menores, sendo que a amostra com 5% de calcário apresentou o melhor resultado. Considerando a temperatura de 8°C, os resultados foram similares aos anteriores, no entanto a argamassa com 5% de adição expandiu mais rapidamente que a referência. Uma significativa formação de taumasita foi observada apenas a essa temperatura.

Irassar, Bonavetti e González (2003), pesquisando os mecanismos envolvidos no ataque por sulfato em argamassas com cimento Portland com fíler calcário, chegaram às seguintes conclusões: a argamassa feita com cimento Portland com moderado conteúdo de C₃A e fíler calcário mostrou-se mais susceptível ao ataque por sulfato de sódio e menos durável do que a correspondente argamassa feita com cimento puro. A primeira apresentou maior expansão, maior deterioração superficial, maior deposição de sulfato de cálcio e grau mais elevado de redução do CH.

Da mesma forma que encontrado por Schmidt et al. (2009), os autores perceberam que a argamassa com 20% de fíler era mais permeável do que aquela com cimento puro. A deposição de etringita e sulfato de cálcio, ao redor dos agregados, indicou a vulnerabilidade ao ataque químico da zona de transição pasta-agregado no cimento composto com fíler calcário.



(a)



(b)

Figura 31 – Expansão da argamassa exposta à solução de 44g NaSO₄/l - círculos grandes e 4g NaSO₄/l - círculos pequenos (a) 20°C e (b) 8°C.

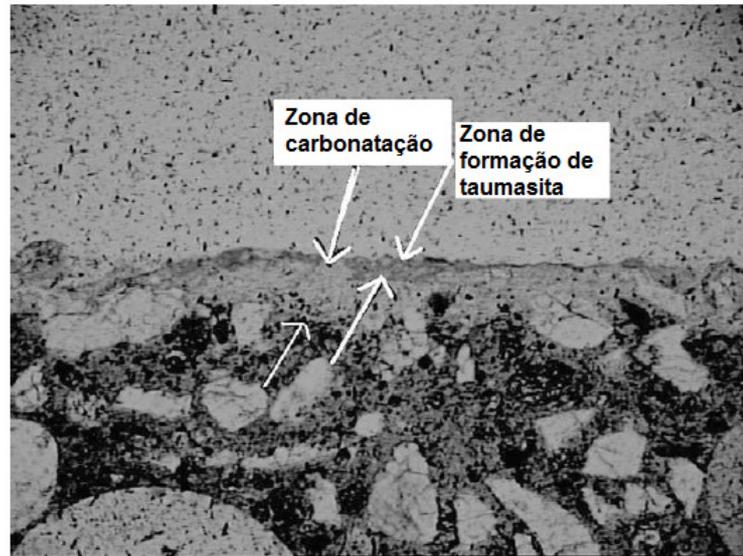
Fonte: Schmidt et al (2009)

Irassar et al. (2005) conduziram uma investigação experimental com argamassas preparadas com cimento Portland comum (C₃A=6%) e dois cimentos Portland resistentes a sulfato (C₃A< 2% e C₃S=40% e 74%) com e sem adição de 20% de filer calcário. As amostras, após atingirem resistência de 30±3 MPa, foram imersas, por dois anos, em solução de 5% de sulfato de sódio com pH mantido igual a 7±1 e à temperatura de 20±2°C. Os resultados de expansão revelaram que, para todos os cimentos estudados, as argamassas

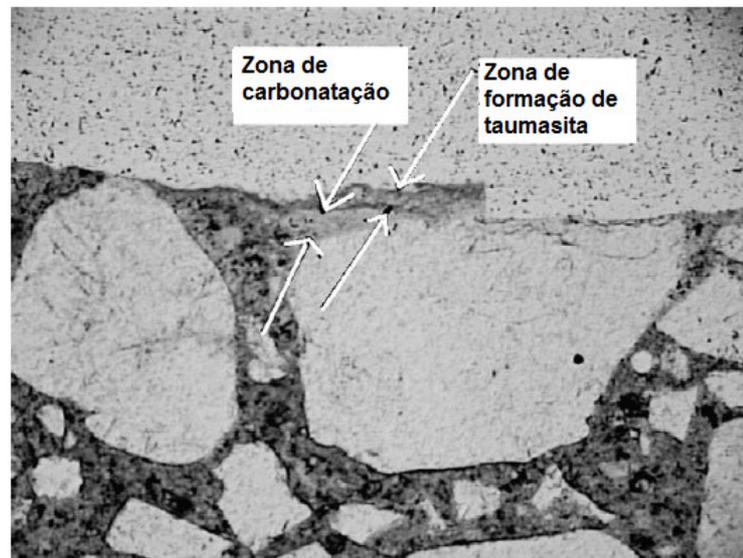
contendo 20% de fíler calcário tiveram maior expansão comparativamente à argamassa com cimento puro. A análise microestrutural indicou que o ataque por sulfato foi um processo de degradação que evoluiu da superfície para o interior da amostra. A sequência do ataque teve os seguintes estágios: (1) difusão dos íons sulfato e lixiviação do CH; (2) formação de etringita; (3) formação de sulfato de cálcio e redução na quantidade de CH; (4) descalcificação do C-S-H e (5) formação de taumasita. Em relação à quinta etapa (formação de taumasita), esta pode ocorrer pela reação da água com o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e os silicatos de cálcio hidratados (COLLEPARDI, 1999; BENSTED, 1999). Em solução de sulfato de sódio, a fonte de sílica disponível na solução dos poros parece ser a decomposição do C-S-H, conforme explicam Irassar et al (2005), sendo que esta sílica reage com o carbonato de cálcio proveniente do fíler e com os íons sulfato da solução agressiva para formar a taumasita. Os autores concluíram ainda que a sequência das reações é a mesma tanto para o cimento Portland comum quanto para o cimento com fíler. A principal mudança é que, nos últimos estágios, a taumasita se forma com a decomposição da etringita primeiramente formada a 20°C. Isso revela que a formação de taumasita não se limita a baixas temperaturas.

Outra evidência de que aos 20°C é necessária a prévia formação de etringita para a posterior formação de taumasita é que esta não foi detectada em nenhum dos cimentos resistentes a sulfato (baixo C₃A) contendo fíler calcário.

Há também aqueles que defendem não haver influência da adição carbonática na resistência ao sulfato, como Pipilikaki et al (2009), que estudaram argamassas com cimento Portland comum (0%LL) e cimento com 15% de adição de calcário (15% LL). As argamassas foram imersas em solução de 5% de sulfato de sódio a 5 °C por seis meses e o pH foi mantido igual a 14. O produto da deterioração da superfície de ambas as argamassas foi identificado como taumasita por meio das análises de XRD, DTA e MEV/EDS. A expansão e a resistência à compressão das argamassas foram estudadas ao longo do tempo e provou-se que esses parâmetros não foram influenciados pela formação de taumasita na idade de 6 meses. A partir das observações visuais, ficou claro que ambas as argamassas tiveram um severo dano superficial. Mais especificamente a superfície foi se descamando, deixando os agregados aparentes. A investigação por microscopia óptica provou que existem duas zonas de natureza completamente diferentes (Figura 27): uma zona externa, mais fina e friável, atribuída à formação de taumasita e uma zona interna carbonatada, com presença de calcita secundária. A carbonatação dentro da solução a 5°C pode ser explicada pelo aumento da solubilidade do CO₂ a baixas temperaturas e sua interconversão em ácido carbônico.



(a)



(b)

Figura 32 – (a): Microfotografia (100x) de argamassa 0% LL imersa em solução de 5% de Na_2SO_4 por 6 meses; (b): Microfotografia (100x) de argamassa 15% LL imersa em solução de 5% de Na_2SO_4 por 6 meses.

Fonte: Pipilikaki et al. (2009).

Também ficou claro que não existe nenhum produto de hidratação do cimento na zona externa e isso explica por que a pasta fica tão friável. O estudo levou os pesquisadores a concluírem que a formação da taumasita se dá em dois estágios: no primeiro, ocorre a carbonatação da superfície da argamassa, e a pasta se torna rica em calcita; no segundo

estágio, os sulfatos atacam o C-S-H na zona carbonatada para formar a taumasita. O processo é controlado pela difusão dos carbonatos e sulfatos na argamassa e também pela solubilidade do CO₂ na água, conforme explicado acima. A adição de 15% de calcário no cimento teve pouca influência na formação da taumasita, segundo os autores, tendo em vista que a argamassa produzida com o cimento calcário apresentou comportamento semelhante à argamassa de cimento Portland comum sob as mesmas condições. É importante notar que, embora nenhum carbonato de cálcio tenha sido adicionado na argamassa sem fíler, o produto de deterioração apresentou picos de calcita, como pode ser visualizado nos difratogramas da Figura 28. Esses resultados estão de acordo com os de micrografia óptica e endossam a conclusão de que existem, de fato, duas zonas, sendo que é a carbonatação da zona interna que provê os carbonatos necessários para a formação de taumasita, mesmo na argamassa sem adição alguma de fíler. Embora a adição de fíler possa acelerar o processo da formação da taumasita, isso não significa que a argamassa tenha sua resistência à compressão reduzida. É necessário um longo tempo para que ela inicie a sua degradação devido à formação de taumasita, e, por causa disso, as investigações devem prosseguir por períodos mais longos de exposição.

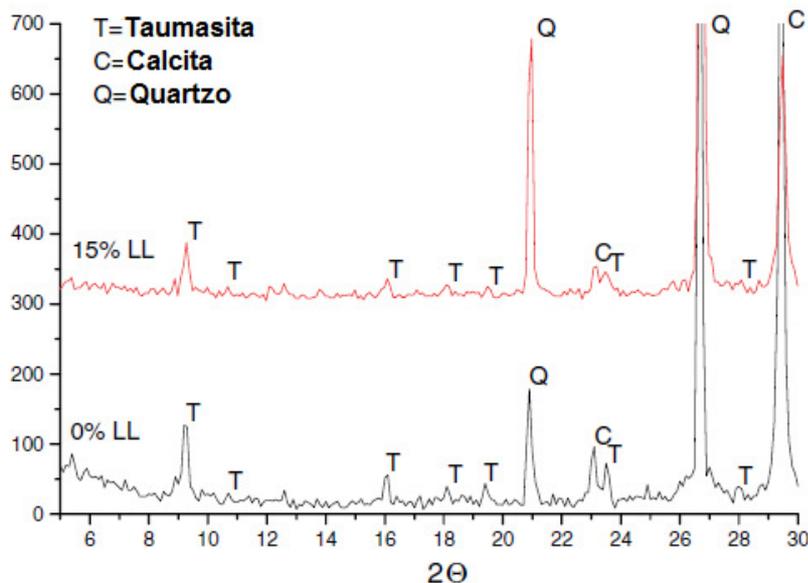


Figura 33 – Difratogramas da superfície deteriorada das argamassas.

Fonte: Pipilikaki et al. (2009).

Irassar (2009) fez uma análise de vários trabalhos (Tabela 11) buscando responder a duas questões importantes: (1) A adição de fíller reduz o desempenho do concreto ou argamassa frente ao ataque por sulfato quando são apropriadamente formulados de acordo com a agressividade ambiental? (2) A taumasita é a principal causa de deterioração ou ela é apenas o último estágio do ataque por sulfatos em misturas permeáveis?

A partir dessa análise, as seguintes conclusões foram apresentadas:

- a) o ataque externo por sulfato em misturas contendo fíller calcário é primeiramente governado pela resistência da mistura à penetração dos íons sulfato. Quando o fíller é usado como substituinte do cimento, a relação a/agl efetiva é a principal variável que afeta o transporte dos íons. Por isso, uma baixa proporção (<10%) de fíller não provoca mudanças significativas na resistência ao sulfato da matriz de cimento Portland, enquanto que uma proporção mais elevada (>15%) pode piorar o desempenho ao sulfato;
- b) o ataque por formação de taumasita é governado principalmente pelas propriedades de transporte da mistura e pelo dano prévio causado pela formação de etringita expansiva. O fíller apenas fornece o carbonato de cálcio, ingrediente necessário para a formação da taumasita. Uma extensa deterioração da superfície com grandes quantidades de taumasita é encontrada em misturas em que ocorreram, anteriormente, danos devido à expansão por sulfato. Portanto, a evolução do ataque superficial corresponde aos danos clássicos por ataque externo. Primeiramente, formam-se a etringita e o sulfato de cálcio, causando uma expansão local e microfissuras que facilitam o acesso dos íons sulfato. Enquanto isso, uma dissolução acentuada do CH na superfície favorece a instabilidade da etringita e do C-S-H, dando margem à formação de taumasita;
- c) a despeito do teor de fíller, a pasta, argamassa ou concreto feito com baixo teor de C_3A no cimento (<5%) e uma baixa relação a/ag , conforme ACI 201 para ambientes com agressividade moderada a sulfatos, não resulta em nenhum dano inicial a baixas temperaturas. Nesse caso, a taumasita também é encontrada na superfície da amostra submetida a longo período de exposição, mas perde a relevância no processo de deterioração;
- d) o dano superficial nas amostras expostas a sulfato de magnésio aumenta a baixas temperaturas. Isso poderia ser atribuído também à formação de uma camada de proteção muito fina ou quase inexistente de carbonato-brucita, que acelera o ataque na superfície das amostras e a formação de taumasita.

Tabela 11 – Resultados mais importantes de pesquisas sobre o desempenho frente ao sulfato de cimentos com fíler calcário.

(continua)

Autor (es)	Amostras			Solução			Meses de exp.	Composição do cimento				Compostos na superfície						Principais Conclusões
	Material	a/agl	Cura prévia	SO ₄ ²⁻ g/l	Mg ²⁺ g/l	T (°C)		C ₃ A	C ₃ S	%subst. FC	a/c ef.	Técnica	E	T	G	B	P	
SOROKA E SETTER (1980)	A	0,70	28	33,8	-	20	11	11	-	0	0,70	-	-	-	-	-	FC aumentou a RS até um tempo limitado, mas não gerou uma argamassa resistente a sulfato	
										10	0,78							
										20	0,88							
										30	1,00							
										40	1,17							
HOOTON (1990)	A	0,49	2-3	33,8	-	23	12	10,4	51	5	0,51						FC não influenciou na RS, exceto quando diluiu-se o teor de C ₃ A	
								9,0	55	5	0,51							
								8,0	45	3	0,50							
GONZÁLEZ E IRASSAR (1998; 2000; 2003; 2005)	A	0,49	3-7	33,8	-	20	12	0,0	40	0	0,49	DRX	E		G	p	Penetração do ataque. A redução de CH e sulfato de cálcio é maior quando se aumenta o teor de FC. Encontrou-se taumasita nas amostras com 10 e 20 % de FC, não nos cimentos com FC e baixo teor de C ₃ A	
										10	0,54				G	p		
										20	0,61				G	p		
								1,0	74	0	0,49		E		G	p		
										10	0,54				G	p		
							24	6,0	51	0	0,49		E		G	n		
										10	0,54		E	T	G	n		
										20	0,61		E	T	G	n		
TEZUCA et al (1992)	A	0,48	28	33,8	-	23	6	6,0	58	0	0,49	MEV					Os prismas não demonstraram nenhuma perda de massa nem dano superficial. Os dados de MEV revelaram próx. à superfície o crescimento interno homogêneo de etringita, CH e C-S-H no cimento com FC	
										5	0,51							
										10	0,53							
										15	0,56							
										25	0,64							

Tabela 11 – Resultados mais importantes de pesquisas sobre o desempenho frente ao sulfato de cimentos com filer calcário.

(continuação)

Autor (es)	Amostras			Solução			Meses de exp	Composição do cimento				Compostos na superfície						Principais Conclusões	
	Material	a/agl	Cura prévia	SO ₄ ²⁻ g/l	Mg ²⁺ g/l	T (°C)		C ₃ A	C ₃ S	%subst. FC	a/c ef.	Técnica	E	T	G	B	P		
MULENGA et al (2003)	A	0,60	14	29,8	-	20	4	3,2	56	0	0,60	DRX		T				Os prismas a 20°C expandiram mais que os prismas a 8°C. Nenhum dano no cimento Portland resistente a sulfatos.	
								>10		15	0,71		E	T	g				
						8		>10		15	0,71		E	T	g				
JUTNES (2003)	A	0,50	28	33,8	-	5	10	10		20	0,63	MEV		T	G			Perda de massa, expansão e diminuição da resistência	
BELLMAN E STARK (2007)	A	0,60	1+14	1,5	-	8	36	12	45	0	0,60	DRX	E	T			p	A formação de taumasita pode ser evitada quando se usa pozolana apropriada.	
										15	0,71		E	T			p		
								9,8		12	0,68		E	T			p		
LEE et al (2008)	A	0,45	1+6	33,8	-	20	12	9,7	43	0	0,45	DRX	E	T	G		p	Elevados teores de FC levaram a um ataque por sulfato externo mais pronunciado	
										10	0,50		E	T	g		p		
										20	0,56		E	T			p		
											30	0,64		E	T				
					33,5	8,5	20	12	9,7	43	0	0,45	DTX	E	T	G		p	A expansão foi maior nas amostras em sulfato de sódio. A perda de massa e resistência e deterioração superficial foi maior em solução de sulfato de magnésio
											10	0,50		E	T	G		p	
											20	0,56		E	T	G			
										30	0,64		E	T	G				
GRAMMON DE HALLIWEL (1997)	A	0,60	1+20	4,2	1,1	5	24	13	-	20	0,75	DRX	E		G			A taxa de deterioração foi mais rápida com o aumento do teor de C ₃ A. Para mesmo teor de C ₃ A, o ataque dependeu do teor de FC, particularmente a baixa temperatura.	
								10	-	20	0,75		E	T	G				
								9	-	20	0,75		E	T					
								5	-	25	0,80			T					
								0	-	35	0,92		E	T	G				

Tabela 11 – Resultados mais importantes de pesquisas sobre o desempenho frente ao sulfato de cimentos com filer calcário.

(continuação)

Autor (es)	Amostras			Solução			Meses de exp.	Composição do cimento				Compostos na superfície						Principais Conclusões	
	Material	a/agl	Cura prévia	SO ₄ ²⁻ g/l	Mg ²⁺ g/l	T (°C)		C ₃ A	C ₃ S	%subst. FC	a/c ef.	Técnica	E	T	G	B	P		
BARKER E HOBBS (1999)	A	0,50	28	4,2	-	5	12	0,0	61	0	0,50	DRX	-					O ataque por sulfatos foi similar no CPC e no CFC. A argamassa com CPC apresentou maior expansão que a de CFC enquanto que esta mostrou maior dano superficial. A deterioração das amostras com CFC foi maior em solução de sulfato de magnésio	
								10	70	0	0,50		-						
										15	0,59		-						
		0,75							0,0	61	0	0,75		-					
									10	70	0	0,75		E					p
										15	0,88		E	T				n	
HARTSHOR N et al (1999)	P	0,50	28	26,6	3,6	5	14	8,5	49	0	0,50	DRX	E		G			O ataque aumentou com o aumento do tempo e com aumento do teor de FC. A formação de taumasita foi maior para maiores teores de FC	
										5	0,53		E		G				
										15	0,59		E	T					
										35	0,77		E	T					
HARTSHOR N et al (2002)	A	0,50	28	14,4	3,6	5	12	8,5	49	0	0,50		E	T				Aos 5°C, os prismas apresentaram maior dano, aumentando com o aumento do teor de FC. Formou-se taumasita após os 5, 7 e 9 meses para as amostras com 35, 15 e 5% de FC, respectivamente. Foi encontrada taumasita também em partes deterioradas da argamassa sem FC	
										5	0,53		E	T					
										15	0,59		E	T	G	b			
							60	8,5		35	0,77		E	T	G	b			
										5	0,53		E	T	G	b			
										15	0,59		E	T	G	b			
										35	0,77		E	T	G	b			
					14,4	3,6	20	12	8,5	49	0	0,50		-					
											5	0,53		-					
										15	0,59		-						
										35	0,77			T		B			

Tabela 11 – Resultados mais importantes de pesquisas sobre o desempenho frente ao sulfato de cimentos com fíler calcário.

(conclusão)

Autor (es)	Amostras			Solução			Meses de exp.	Composição do cimento				Compostos na superfície						Principais Conclusões
	Material	a/agl	Cura prévia	SO ₄ ²⁻ g/l	Mg ²⁺ g/l	t (°C)		C ₃ A	C ₃ S	%subst. FC	a/c ef.	Técnica	E	T	G	B	H	
TSIVILIS et al (2003)	A	0,50	1+6 ag 21 ar	14,4	3,6	5	11	6,7	66	0	0,50	DRX		T	G		n	Argamassas com CFC sofreram formação de taumasita a baixas temperaturas e sua formação foi acompanhada pela brucita e sulfato de cálcio
									15	0,59			T	G		n		
									30	0,71			T	G		n		
				14,4	3,6	25	11	6,7	66	0	0,50							
										15	0,59							
TSIVILIS SOTIRIADIS, SKAROPOUL OU (2007)	P	0,40		14,4	3,6	5	12	6,7	65	0	0,40	DRX MEV	-					O metacaulim (10%) aumentou a resistência a sulfato do CFC 15% FC
										15	0,47			T	G	B		
										30	0,57		-					
VUCK et al (2002)	P	0,50	28	16	4	5	5	7,8	56	0	0,50	DRX	e	t	g	b	p	O uso de cimento com FC, baixo teor de C ₃ A e de C ₃ S mostrou boa resistência a sulfato
										20	0,63		E	T	G	B	p	
								1,8	35	0	0,50		-					
										20	0,63		-					
HILL et al (2007)	C	0,50	28	3,0	0,4	5	24	4,0		0	0,50	DRX		T	G		P	Tanto o CPC, quanto o CFC e o CPRS mostraram sinais de ataque químico a baixas temperaturas. O CH foi um reagente.
								10		5	0,47			T	G	B		
								10		20	0,56			T	G	B		

A= argamassa; P= pasta; C= concreto; m=mês; nd= não definido; E= etringita; T= taumasita; G= sulfato de cálcio; B= brucita; H= hidróxido de cálcio; t=temperatura CFC=cimento com fíler calcário; FC=fíler calcário; CPRS= cimento Portland resistente a sulfato; CPC=cimento Portland comum; RS=resistência a sulfato

Fonte: Irassar (2009).

Skarapoulou et al (2009) pesquisaram o efeito da pozolana natural, da cinza volante, da escória e do metacaulin na formação da taumasita em argamassas com fíler calcário. Foi usado um cimento com 15% de fíler (em substituição), sendo que as argamassas foram preparadas substituindo-se parte desse cimento com fíler pelas adições minerais estudadas (Tabela 12). As amostras foram imersas em solução de sulfato de magnésio a 1,8% e curadas a 5°C e a 25°C.

Tabela 12 – Composição das amostras testadas por Skarapoulou et al. (2009)

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>
LC1	cimento Portland calcário (15% de CaCO ₃)
LPC	LC1 + 20% pozolana natural
LFC	LC1 + 30% cinza volante
LSC	LC1 + 50% escória
LMC	LC1 + 10% metacaulim

Fonte: Skarapoulou et al. (2009)

As condições das amostras, após 5 anos, foram relatadas baseando-se na inspeção visual mensal, resistência à compressão, perda de massa e velocidade do pulso ultrassônico. Após 8 meses de exposição a 5°C, iniciou-se a deterioração na mistura de referência e na mistura com pozolana natural. Após 11 meses, iniciou-se a deterioração nas amostras com cinza volante e, aos 16 meses, na mistura com metacaulin. Somente aos 30 meses é que a mistura com escória começou a se deteriorar.

Em relação à resistência à compressão, a escória e o metacaulin aumentaram a resistência do cimento com fíler ao sulfato em baixas temperaturas. O uso da cinza volante retardou o ataque por sulfato, enquanto que a presença da pozolana natural reduziu a resistência ao ataque por sulfato. Para as amostras curadas a 25°C, todas tiveram suas resistências aumentadas com o tempo. A mesma tendência, para ambas as temperaturas testadas, foi observada no ensaio da velocidade do pulso ultrassônico e na perda de massa.

Ao final, os pesquisadores concluíram que a argamassa de cimento com fíler foi susceptível ao ataque por sulfato devido à formação de taumasita em baixas temperaturas, e que a incorporação de escória e metacaulin aumentou substancialmente a resistência ao ataque

por sulfato. O uso da cinza volante retardou o ataque, enquanto que a pozolana natural não se mostrou muito efetiva, provavelmente, porque as reações pozolânicas desse material são mais lentas em comparação com os outros materiais. Nenhuma alteração foi observada nas amostras curadas a temperatura de 25°C ao longo dos 60 meses. Pode-se inferir que o ataque por sulfatos “convencional” em argamassas bem preparadas se dá de forma muito mais lenta do que o ataque por taumasita a baixas temperaturas.

3.4 Pozolanas

Mehta e Monteiro (2008) definem pozolana como um material silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas quando finamente moído e em contato com a umidade reage com o CH a temperaturas ambientes para formar produtos cimentícios, como o C-S-H. A reação entre a pozolana e o CH é chamada reação pozolânica (Equação 11), e produz efeitos físicos importantes (refinamento do tamanho dos poros e refinamento do tamanho do grão) que aumentam a resistência da pasta de cimento e contribuem para a redução das microfissuras na zona de transição (em argamassas e concretos).



A indústria cimenteira brasileira produz dois tipos de cimento contendo cinza volante ou outras pozolanas: o cimento Portland Composto CPII-Z, contendo entre 6% e 14% de pozolana (NBR 11578 (ABNT, 1991)), e o cimento Pozolânico CPIV, com teores entre 15% e 50% (NBR 5736 (ABNT, 1991)).

Al-Amoudi, Maslehuddin e Saadi (1995) estudaram o efeito das soluções de sulfato de magnésio e de sulfato de sódio na expansão e resistência à compressão axial de argamassas (até os 360 dias) feitas com cimento puro [ASTM C 150 Tipo I ($C_3A = 8,5\%$) e Tipo V ($C_3A = 3,5\%$)] e com adições de cinza volante (20%) e sílica ativa (10% e 20%). Nas argamassas compostas com cimento puro, adotaram relação $a/c = 0,35$ e $0,50$. Na relação $a/c = 0,35$ utilizou aditivo superplastificante. Nas argamassas compostas com adições minerais, adotaram relação $a/agl = 0,50$. Não foram observadas diferenças significativas na expansão nem na redução da resistência entre os dois tipos de cimento puro (Tipo I e Tipo V).

Os autores verificaram que praticamente todas as misturas expostas à solução de sulfato de sódio apresentaram expansão maior do que as mesmas expostas à solução de sulfato de magnésio. A expansão das argamassas compostas com cinza volante e com cimento puro, em solução de sulfato de sódio, foi superior àquela observada nas misturas compostas com sílica ativa. Essa maior expansão nas argamassas de cimento puro pode ser atribuída à formação de etringita secundária, a qual é diretamente dependente do teor de C_3A do cimento e da quantidade de CH produzido nas idades iniciais.

Já em relação à perda de resistência (Tabela 13), a tendência foi contrária: os maiores valores deste parâmetro ocorreram nas amostras imersas em solução de sulfato de magnésio. As argamassas com sílica ativa e com cimento puro na relação a/c 0,35 foram as que apresentaram as maiores perdas de resistência. O desempenho inferior dos cimentos com adições pode ser atribuído à redução da quantidade de CH na matriz cimentícia, resultante tanto das reações pozolânicas quanto da conversão do CH em sulfato de cálcio (sulfato de cálcio). O CH constitui a primeira frente de batalha para o sulfato de magnésio, agindo como uma barreira que retarda o ataque no C-S-H primário e secundário. Sua ausência favoreceu, portanto, a maior deterioração nessas misturas.

Tabela 13 – Perda de resistência e expansão em cimentos compostos e puros expostos à solução de sulfato de sódio e de magnésio

Tipo de cimento	Perda de Resistência (%)		Expansão (%)	
	NaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄
Tipo I	39	62	0,104	0,046
Tipo V	34	53	0,113	0,031
Tipo I + CV (20%)	22	65	0,111	0,056
Tipo I + SA (10%)	9	72	0,082	0,096
Tipo I + SA (20%)	-1	89	0,061	0,090
Tipo I + EAF (70%)	18	75	0,099	0,067
Tipo I (a/c=0,35)	26	81	0,095	0,088
Tipo V + CV	17	66	0,089	0,086
Tipo V + SA(10%)	7	71	0,073	0,082

Fonte: Al-Amoudi, Maslehuddin e Saadi (1995).

Santhanan, Cohen e Olek (2002) analisaram a expansão e as modificações na microestrutura de argamassas com adições minerais (sílica ativa e metacaulim) e cimento ASTM Tipo I, em contato com solução de sulfato de magnésio. Embora a expansão tenha sido reduzida com a adição, tanto da sílica ativa quanto do metacaulim em relação à argamassa de referência, o nível de deterioração da argamassa com metacaulim foi mais elevado, ocorrendo completa desintegração das amostras após 32 dias de exposição. As observações do MEV revelaram um padrão similar de deterioração para as misturas com adição e para a de referência: uma camada dupla superficial de brucita e sulfato de cálcio, formando uma barreira à passagem livre da solução externa de sulfato ao interior da argamassa. O sulfato de cálcio e a etringita se depositam justamente sob essa camada superficial de brucita. Nas regiões altamente deterioradas, onde a camada de brucita se encontra fissurada, ocorre a conversão do C-S-H em M-S-H. A argamassa com metacaulim mostrou uma completa transformação do C-S-H em M-S-H e sulfato de cálcio, o que explica a sua completa desintegração e baixo desempenho dessa mistura.

Binici & Aksogan (2006) encontraram resultados divergentes em relação àqueles de Al-Amoudi, Maslehuddin e Saadi (1995) ao observarem que as resistências ao sulfato de cimentos compostos foram significativamente maiores, tanto frente ao ataque por sulfato de sódio quanto por sulfato de magnésio, comparativamente à mistura de referência (cimento puro). Além disso, ainda afirmaram que, para todas as misturas, a redução na resistência foi maior para aquelas imersas em solução de sulfato de sódio. Os pesquisadores estudaram a resistência ao sulfato de uma mistura de cimento Portland com elevado teor de escória e pozolana natural em amostras prismáticas 40 mm X 40 mm X 160 mm. As soluções de exposição foram feitas com 5% de sulfato de sódio e a outra com 5% de sulfato de magnésio. Foram estudados dois métodos de moagem: separada e em conjunto, duas finuras ($250 \text{ m}^2/\text{kg}$ e $500 \text{ m}^2/\text{kg}$) em três proporções diferentes (10%, 20% e 30% em massa) de cada uma das duas adições. Além dessas, foram preparadas amostras de referência, com cimento Portland puro, sem adição. Foram analisados os efeitos do ataque por sulfatos na resistência à compressão axial e na perda de massa das argamassas até os 36 meses.

Os autores não encontraram nenhuma relação entre a resistência ao sulfato e o processo de moagem empregado. Observaram também que, aos 24 meses, as amostras feitas com cimento Portland puro estavam desintegradas, enquanto que as de cimento composto preservaram sua integridade em solução ao longo de todo o estudo. Em todas as amostras, a redução na resistência à compressão foi maior em solução de sulfato de sódio, comparativamente à solução de sulfato de magnésio. A série que alcançou melhor

desempenho foi a de moagem separada e finura 500. Em relação à perda de massa, os melhores desempenhos foram das misturas com adição mineral: os valores chegaram a 10% para a argamassa de referência e 5% para as amostras com cimento composto, aos 24 meses.

Gastaldini e Isaia (1998) analisaram a expansão, por meio de ensaio acelerado, de argamassas com adições minerais (cinza volante, cinza de casca de arroz, sílica ativa e escória), havendo misturas binárias e ternárias, além de usarem escória com duas finuras: 400m²/kg e 700m²/kg, submetidas a ataque por sulfato de sódio. Os autores observaram que, dentre as misturas binárias, todas apresentaram menor expansão que a mistura de referência (cimento CPV-ARI), ficando as expansões entre 3 e 12% das apresentadas pela mistura de referência, exceto a mistura com escória no teor de 50% e finura 700 m²/kg, que foi de 114%. O aumento no teor de escória de 50% para 70%, para a finura de 400m²/kg, levou à diminuição da expansão de 12% para 6%. Já para a finura de 700 m²/kg, a diminuição foi mais significativa, de 114% para 3%. O aumento no teor de adição de cinza de casca de arroz de 20% para 50% reduziu a expansão de 6% para 3%. Em relação à sílica ativa, a redução foi de 6% para 5% e para a cinza volante não houve redução significativa da expansão com o aumento de teor de adição. Dentre as misturas ternárias, as expansões ficaram entre 4% e 7% daquela relativa à mistura de referência. Em geral, o aumento da finura da escória não alterou significativamente a expansão, o que, portanto, não justifica esse gasto adicional.

Silveira (1996) investigou a eficiência da cinza de casca de arroz (CCA) no ataque por sulfatos em concretos. Foram estudados concretos com três relações a/ag (0,42; 0,51 e 0,60), dois teores de adição de CCA (5% e 10%, em massa) e duas idades de ensaio, curados em câmara úmida por 28 dias. Após a cura, uma parte das amostras foi imersa em água e outra parte em solução de 5% de sulfato de sódio. De modo geral, a adição da CCA influenciou significativamente na resistência dos concretos, os quais apresentaram, após 120 dias de imersão na solução de sulfatos, aumentos médios de 12% e 30% nas resistências à compressão e à tração, respectivamente.

3.5 Conclusão

As adições minerais podem ser classificadas como cimentantes, pozolânicas e inertes. A escória, uma adição cimentante, quando usada em substituição ao cimento, além de reduzir a quantidade de clínquer, promove a densificação da matriz, diminuindo a permeabilidade do

meio, trazendo, geralmente, aumento da resistência ao sulfato. No entanto, outros fatores como o teor de C_3A do cimento, teor de alumina da escória e a porcentagem de substituição influenciam nesse processo. Um dos efeitos negativos do uso de elevados teores de escória é a baixa resistência mecânica nas idades iniciais, o que pode ser contornado pelo uso de ativadores químicos, como Na_2SO_4 , que aceleram as reações de hidratação, além de gerarem um efeito benéfico quanto ao ataque por sulfato.

O fíler calcário pode tanto ser considerado uma adição inerte como reativa, dependendo do teor de substituição e da composição do cimento. Em geral, o uso do fíler calcário dilui o teor de C_3A e de outros aluminatos ativos do cimento e favorece a formação de monocarbonato, prevenindo a formação de monossulfato, o que contribui para o aumento da resistência ao ataque por íons SO_4^{2-} . No entanto, pode ser prejudicial caso aumente a permeabilidade do sistema, principalmente quando usado em teores acima de 15%. Além disso, quantidades crescentes de calcário finamente moído podem aumentar o potencial de ataque por sulfato devido à formação de taumasita.

De modo geral, as pozolanas, como cinza volante, cinza de casca de arroz e sílica ativa, aumentam a resistência ao sulfato, com exceção do ataque por sulfato de magnésio que, em alguns casos leva a uma maior degradação dos cimentos com adições pozolânicas, devido ao processo de descalcificação do C-S-H.

4 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND BRANCO ESTRUTURAL

4.1 Introdução

O concreto possui uma ampla gama de propriedades excepcionais, o que o torna um material de construção único. Uma das grandes vantagens do concreto é sua capacidade de se moldar às mais diversas formas, aliada a sua excelente resistência mecânica. Outra virtude é adicionada a esse material quando se torna possível a escolha da sua coloração, em estruturas de concreto aparente. Neste aspecto, o cimento branco pode contribuir à liberdade de escolha em relação à cor do concreto. A combinação entre estética e funcionalidade, proporcionada pelos concretos coloridos, começa a ganhar cada vez mais adeptos. Lamarca (2006) vê inúmeras possibilidades na aplicação de pigmentos no concreto: de pequenas obras até o desenvolvimento de pisos industriais e comerciais. Segundo ele, o uso de cimento com tonalidade acinzentada, como o Portland normal, dificilmente produzirá cores tão brilhantes como os feitos com o cimento branco.

O concreto branco tem se apresentado como uma nova tendência no mercado da construção civil mundial. Suas várias possibilidades de uso (peças pré-moldadas, elementos de fachada, pisos, pavimentação de rodovias, meio-fios, obras de arte e edificações em geral) vêm sendo aproveitadas pelos projetistas e são muitos os exemplos de obras em concreto branco no país e em todo o mundo. Dentre esses exemplos destacam-se, no Brasil, o Prédio da Flextronics (SP), o Centro Empresarial Rio Negro (SP), a ponte estaiada Irineu Bornhausen (SC) e o Museu Iberê Camargo (RS). Um bom resultado quanto aos aspectos de brancura e uniformidade visto até o momento, é na Igreja de Deus Pai Misericordioso (*Dives in Misericórdia*), *Le Vele* , inaugurada em novembro de 2003, em Roma. Nos Estados Unidos, também é grande o uso do cimento branco, principalmente, em obras com pré-moldados e fachadas compostas com materiais leves revestidos com pastas de cimento branco. O uso do cimento branco foi determinante na execução da nova Catedral de Los Angeles para se conseguir a cor de adobe das construções hispânicas. Em Portugal, também há um grande conjunto de obras em concreto branco, influências do arquiteto Álvaro Siza, o mesmo que projetou o Museu Iberê Camargo (KIRCHHEIN, 2003).

4.2 Cimento Portland branco estrutural

O cimento branco é fabricado com matérias-primas contendo muito pouco óxido de ferro (menos de 0,3% da massa do clínquer) e óxido de manganês. No forno, usa-se óleo ou gás para evitar contaminação pelas cinzas do carvão. Como o ferro age como um fundente na clínquerização, na sua ausência, necessita-se de temperaturas mais altas (até 1650 °C) (NEVILLE, 1997). A moagem exige o emprego de seixos ou metais claros no lugar das convencionais bolas de aço. As paredes do moinho também precisam ser revestidas, usando-se revestimento de pedras ou cerâmica. O maior custo de moagem somado à necessidade de seleção das matérias primas resulta em um preço do cimento Portland branco cerca de três vezes maior que o convencional cimento cinza (MEHTA E MONTEIRO, 2008)

No Brasil, a NBR 12989 (ABNT, 1993) classifica o cimento branco em estrutural e não estrutural. O cimento Portland branco estrutural recebe a mesma classificação de classes de resistência dos cimentos convencionais, 25 MPa, 32 MPa e 40 MPa, e é aplicável nas mesmas situações dos similares cinzas (Tabela 14). Já o cimento Portland branco não estrutural não recebe classificação de resistência e é empregado apenas em rejuntamento. A norma permite a presença de um alto teor de materiais carbonáticos (fíler calcário), podendo chegar a 25% no cimento branco estrutural. Outras características mínimas requeridas para a classificação dos cimentos Portland brancos são ilustradas na tabela 15 e tabela 16.

Tabela 14 – Teores dos componentes dos cimentos Portland brancos

Denominação	Classe	Componentes (% em massa)	
		Clínquer Branco + sulfatos de cálcio	Materiais Carbonáticos
Cimento Portland branco estrutural	25 32 40	100 - 75	0 - 25
Cimento Portland branco não-estrutural	-	74 - 50	26 - 50

Fonte: NBR 12989 (ABNT, 1993).

Tabela 15 – Exigências químicas do CPB

Determinações químicas	Limites (% em massa)			
	CPB-25	CPB-32	CPB-40	CPB*
Resíduo Insolúvel (RI)	- 3,5			- 7,0
Perda ao Fogo (PF)	- 12,0			- 27,0
Óxido de Magnésio (MgO)	- 6,5			- 10,0
Trióxido de enxofre (SO ₃)	- 4,0			- 4,0
Anidrido Carbônico (CO ₂)	- 11,0			- 25,0

* CPB não estrutural

Fonte: NBR 12989 (ABNT, 1993).

Tabela 16 – Exigências físicas e mecânicas do CPB

Características e propriedades		Unidade	Limites (% em massa)			
			CPB-25	CPB-32	CPB-40	CPB*
Resíduo na peneira 45 µm		%	12,0			12,0
Tempo de início de pega		h	1			1
Expansibilidade a quente		mm	5			5
Resistência à Compressão	3 dias	MPa	8,0	10,0	15,0	5
	7 dias		15,0	20,0	25,0	7
	28 dias		25,0	32,0	40,0	10
Brancura		%	78			82

* CPB não estrutural

Fonte: NBR 12989 (ABNT, 1993).

A Tabela 17 mostra os teores típicos dos compostos do cimento Portland branco, de acordo com Neville (1997). Os teores de C₃S e C₂S podem variar muito. Em geral, este cimento apresenta massa específica inferior a do cimento Portland comum, e sua finura encontra-se, normalmente, entre 400 m²/kg e 500 m²/kg.

Bensted (1987) afirma que uma diferença essencial entre o cimento Portland branco e o cimento Portland comum é o baixo teor de C₄AF no primeiro, como consequência do seu reduzido teor de óxido de ferro. Além disso, o cimento Portland branco frequentemente apresenta baixíssima percentagem de álcalis, pois estes são volatilizados em razão da elevada temperatura de queima. Gobbo, Cincotto e Quarcioni (2007) salientam que os principais constituintes do cimento Portland branco são a alita, a belita e o C₃A, e as adições mais usadas são a calcita, o sulfato de cálcio e a escória de alto-forno.

Tabela 17 – Composição típica de cimentos Portland brancos (NEVILLE, 1997)

COMPOSTO	TEOR (%)
C ₃ S	51
C ₂ S	26
C ₃ A	11
C ₄ AF	1
SO ₃	2,6
Álcalis	0,26

Fonte: Neville (1997).

De acordo com o INTERNATIONAL CEMENT REVIEW (2003), o cimento Portland branco é responsável por uma pequena parcela da comercialização mundial de cimentos. Em 2002, foram produzidos cerca de 12 milhões de toneladas, o equivalente a 150 vezes menos do que o cimento cinza. No entanto, desde 1996, a produção global desse material tem apresentado um crescimento de 5 a 6% ao ano e, se essa taxa se manter, no ano de 2012, a produção chegará a aproximadamente 20 milhões de toneladas.

A tabela 18 apresenta a produção anual de cimento Portland branco no Brasil, de acordo com o Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC), até o ano de 2009.

Tabela 18 – Produção anual de cimento Portland branco no Brasil (em 1.000 toneladas)

ANO	Produção de CPB
2004	87
2005	96
2006	93
2007	115
2008	86
2009	-*

*A partir de 2008 o Brasil deixou de produzir cimento branco

Fonte: SNIC (2009)

No início das pesquisas com cimento Portland branco pelo grupo GEPECON, em 2006, o Brasil ainda produzia este tipo de cimento. A partir 2008 o Brasil deixou de produzir

cimento Portland branco (SNIC, 2009). No entanto, a importação do CPB vem crescendo desde então, conforme dados do Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC), apresentados na tabela 19.

Tabela 19 – Importação de cimento Portland branco (em toneladas) no período de 2008 a 2010 no Brasil.

ANO	Importação de cimento Portland branco (toneladas)
2008	62.178
2009	117.044
2010	164.107

Fonte: SNIC (2008; 2009; 2010)

4.3 Resistência e durabilidade do concreto de cimento Portland branco

Apesar do uso crescente do cimento Portland branco na construção civil, ainda é escasso o número de pesquisas realizadas com este material, em comparação ao cimento cinza. Tal fato, acrescido da incerteza dos mecanismos exatos que governam o processo de deterioração do concreto, pode se apresentar como uma barreira ao uso do cimento branco pela indústria da construção.

Algumas pesquisas (KIRCHHEIM, 2003) concluíram que o cimento Portland branco apresenta resistência à compressão axial equivalente à do cimento CPV-ARI, mesmo apresentando valores inferiores de absorção capilar. Segundo a autora, a resistência à compressão é regida, sobretudo, pela porosidade total do concreto, enquanto que a absorção de água é função da estrutura de poros, diâmetro, distribuição e interconectividade, justificando assim a baixa correlação entre os resultados dos dois parâmetros estudados.

Outros pesquisadores (MATTOS e DAL MOLIN, 2003) apontam um melhor desempenho do CPB em comparação ao CPI, não apenas em termos de resistência à compressão, mas também de absorção capilar, o que, segundo os autores se deve à presença do filer calcário que densifica a pasta, refinando a estrutura de poros do concreto. Observou-se, na mesma pesquisa, o pior desempenho do cimento Portland branco à penetração acelerada de cloretos quando comparado ao CP I. Segundo eles, este desempenho se deve à composição

química do CPB. A quantidade total de aluminatos disponível não seria suficiente para se combinar quimicamente com os íons cloreto devido à presença do filer calcário. O CaCO_3 presente no filer tende a reagir com o C_3A e o C_4AF do cimento resultando monocarboaluminatos. Outra característica apontada é de que a presença do filer reduz a quantidade de material cimentício para se combinar com íons Cl^- .

Andrade e Nobre (2005) também encontraram tendências semelhantes às obtidas por Mattos e Dal Molin (2003) ao estudarem os mesmos parâmetros, comparando concretos com CPB e com CPV-ARI.

Rizzon (2006) realizou ensaios de resistência à compressão de concretos moldados com CPB, CPIV e CPV (relações a/ag 0,5 e 0,6) e de penetração de cloretos em concretos de CPB e CPIV. As resistências dos concretos com CPB foram superiores às do concreto de CPIV, porém inferiores às do concreto com CPV. Para uma mesma idade, o concreto com CPB apresentou perfis com maiores concentrações de cloretos que o concreto com CPIV, em ambas as rel. a/ag, o que pode ser explicado pela menor quantidade de aluminatos em função, principalmente, da presença de filer calcário no CPB.

A Universidade Federal de Santa Maria, através do Grupo de Estudos e Pesquisas em Concreto – GEPECON, tem realizado pesquisas, sob orientação do professor Antônio Luiz Gastaldini, com o objetivo de avaliar o desempenho do CPB com elevados teores de escória de alto-forno em relação à penetração de íons cloreto, carbonatação, retração, resistividade elétrica, condutividade elétrica da solução dos poros, absorção capilar e resistência à compressão axial. Na série de estudos com concreto de cimento branco, foram adotadas relações a/ag de 0,30; 0,42 e 0,55, teores de escória, em substituição ao cimento Portland, de 0%, 50% e 70%, além de se empregar uma mistura composta de 50% de escória em substituição ao CPB, ativada quimicamente por sulfato de sódio (4% da massa de aglomerante) para analisar a influência do ativador nas propriedades investigadas. As características físicas e químicas da escória utilizadas nessas pesquisas são apresentadas na tabela 21 (página 121).

Dentre os pesquisadores do grupo acima citado, Siqueira (2008) avaliou os coeficientes de penetração de cloretos (pelo ensaio de imersão em solução salina) e as cargas passantes em amostras de concreto branco e cinza (CPV-ARI). A utilização parcial da escória proporcionou desempenhos excelentes quanto à penetração dos íons cloretos, principalmente nas misturas de maiores relações a/ag. Além disso, justificou-se o uso de altos teores de escória em conjunto com o CPB e maiores prazos de cura, em vez de concretos com CPV-ARI, pois quando comparados em mesmo nível de resistência à compressão, apesar de

resultarem em concretos com custo relativamente mais altos, proporcionam uma maior resistência à penetração de cloretos, além do requintado apelo estético. Comprovou-se, portanto, a eficiência do uso da substituição parcial de CPB por escória de alto forno, na obtenção de concretos brancos, frente à penetração dos íons cloreto, além de ser uma excelente forma de contribuir para a sustentabilidade e para a preservação do meio ambiente.

Dellinghausen (2009) analisou a retração hidráulica e concluiu que o aumento do teor de escória resultou em decréscimo nos valores de retração para os dois cimentos investigados. Os maiores valores de retração foram observados no concreto branco, comparado ao cinza, inclusive nas misturas compostas com escória, em igualdade de cura e relação *a/agl*. O mesmo autor também analisou a resistência à compressão axial (Tabela 20) de concreto feito com cimento cinza, comparando os resultados com outros importados da primeira fase da pesquisa, realizada por Lübeck (2008), obtidos com CPB-40 de mesma origem e mesmas características físico-químicas.

Tabela 20 – Resistências médias obtidas no ensaio de compressão axial para cimento branco (CPB) e cinza (CPV)

Mistura	a/agl	Resistência à compressão (MPa)			
		Idade (dias)			
		3	7	28	91
REF CPB	0,30	53,2	60,7	67,6	71,9
	0,42	34,4	36,4	47,2	58,2
	0,55	24,4	28,1	39,7	44,2
REF CPV	0,30	53,8	54,0	68,1	71,1
	0,42	36,6	39,9	50,3	59,3
	0,55	26,2	30,5	42,4	45,7
50E CPB	0,30	34,4	48,2	57,1	68,8
	0,42	16,8	28,7	38,3	47,8
	0,55	11,0	17,5	27,7	32,9
50E CPV	0,30	39,9	49,4	60,6	63,8
	0,42	19,6	28,1	40,4	44,7
	0,55	11,8	18,5	33,3	41,3
70E CPB	0,30	23,5	46,3	57,3	62,2
	0,42	10,3	23,9	36,3	41,0
	0,55	6,1	14,3	27,5	33,1
70E CPV	0,30	31,8	42,5	51,3	53,8
	0,42	15,3	24,0	34,1	41,5
	0,55	7,4	11,9	22,4	27,6
50A CPB	0,30	41,3	50,1	60,3	61,4
	0,42	32,1	40,3	49,6	53,3
	0,55	19,3	28,5	37,8	40,4

Fonte: Delinghausen (2009).

Em geral, os concretos de cimento branco nas misturas de referência e 50E apresentaram valores de resistência ligeiramente inferiores àqueles de cimento cinza. Já para a mistura 70E, ocorreu o contrário.

A medida da resistividade elétrica, estudada por Lübeck (2008) em concretos de cimento branco e realizada através do método dos quatro eletrodos (Wenner), mostrou-se dependente da idade, relação a/ag e teor de escória, principalmente, em função das alterações que estas provocam na estrutura de poros da pasta. A resistividade cresceu proporcionalmente ao aumento do teor de escória. Teores crescentes de escória resultaram também em menor condutividade da solução aquosa e refinamento da estrutura de poros da pasta. Os maiores valores de resistividade elétrica foram apresentados pela mistura contendo 70% de escória.

Barin (2008) constatou que a absorção capilar em concretos de CPB diminuiu com o aumento no teor de substituição de escória, consequência do refinamento dos poros. As amostras destinadas ao ensaio de carbonatação acelerada, moldadas com os dois tipos de cimento (CPB e CPV-ARI), foram submetidas a uma atmosfera com concentração de 2% de CO_2 , temperatura de $23\pm 1^\circ C$ e umidade relativa de $75\pm 2\%$. A determinação da profundidade carbonatada foi realizada nas idades de 0, 3, 6, 9 e 12 semanas, após a entrada na câmara de carbonatação. As profundidades de carbonatação, para os concretos branco e cinza aumentaram com o aumento no teor de escória e a utilização de ativador químico. Para um mesmo teor de adição e relação a/agl , as maiores profundidades de carbonatação foram atingidas pelo concreto branco, e esta diferença foi maior à medida que se aumentou a relação a/agl .

Nielsen, Herfort e Geiker (2005), com o objetivo de desenvolver um modelo para previsão da taxa de ingresso de cloretos em materiais cimentícios, analisaram três tipos de cimento: um cinza ($C_3A=7\%$) e dois cimentos Portland brancos ($C_3A=4\%$ e $C_3A=12\%$). A ausência de ferro no cimento branco, segundo os autores, foi benéfica para a fixação de cloretos, levando a um aumento significativo na quantidade de íons Cl^- fixados na fase C-S-H, em comparação com o cimento cinza.

Em relação ao ataque por sulfato de sódio, Nielsen et al (2004) constataram que o cimento branco com baixo teor de C_3A apresentou desempenho superior ao do cimento Portland resistente a sulfato e ao do cimento Portland comum. O cimento branco com elevado teor de C_3A , como esperado, teve o pior desempenho. As composições dos cimentos investigados estão definidas no quadro 12 e os resultados, na figura 34.

Id.	ASTM- tipo	Composição de Bogue						Na ₂ O _{eq}
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	Calcário	
WPC(4)	V (Branco)	64.9	22.4	4.5	1.0	3.6	2.15	0.23
WPC(12)	I (Branco)	41.2	36.6	11.5	0.6	4.0	2.6	0.21
OPC	II (Cinza)	51.3	22.1	6.5	11.2	4.7	1.49	0.54
SRPC	V (Cinza)	52.8	29.8	3.9	7.0	3.5	1.24	0.39

Quadro 12 – Composições dos cimentos usados na pesquisa de Nielsen et al (2004).

Fonte: Nielsen et al (2004).

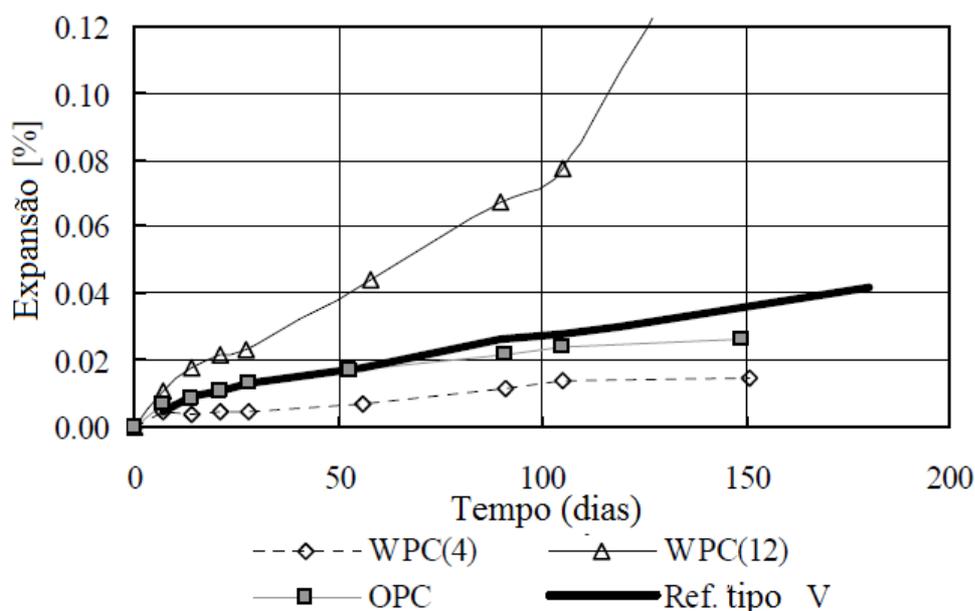


Figura 34 – Expansão de argamassas imersas em solução de sulfato de sódio, segundo ASTM C1012

Fonte: Nielsen et al. (2004).

Katsioti et al. (2011) estudaram argamassas de cimento branco puro e com adição de 15% e 25% de fíler calcário quanto à formação de etringita secundária devido à exposição à temperatura elevada (50°C) e ao ataque por sulfato externo. As argamassas foram imersas por 180 dias em: (a) solução saturada de hidróxido de cálcio e (b) solução de 5% de sulfato de sódio, ambas a 50°C. Foram determinadas a expansão das barras, a resistência à compressão.

Os produtos de deterioração foram analisados por DRX e TG/DTG. Os resultados (Figura 35) mostraram maiores expansões nas amostras imersas em solução de sulfato, e a mistura com 25% de calcário foi a que mais expandiu. Em água com cal, as expansões foram menores e praticamente pararam aos 90 dias, indicando que a formação de etringita, devida a altas temperaturas, é limitada pelo teor de C_3A e de SO_3 da mistura cimentícia.

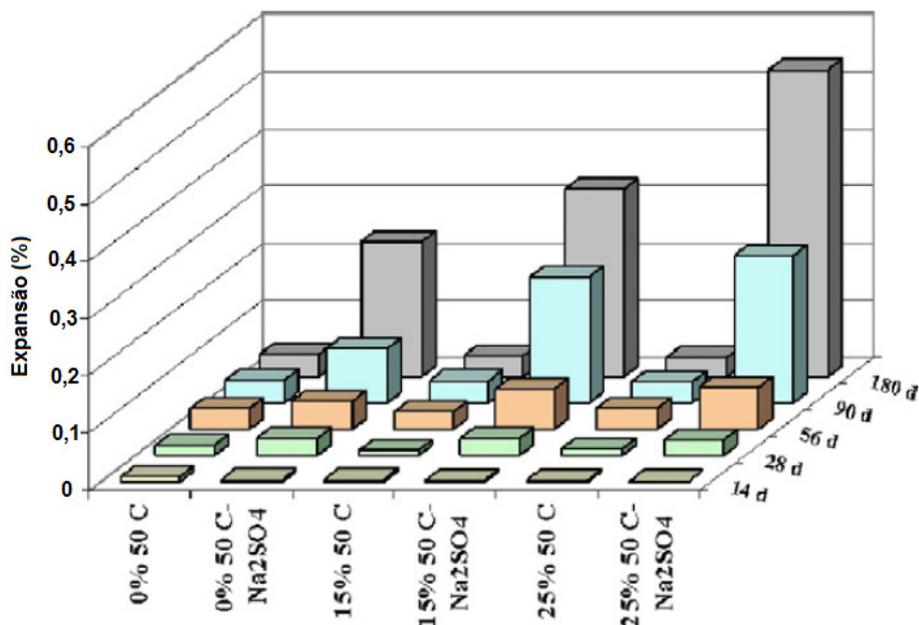


Figura 35 – Medidas de expansão.

Fonte: Katsioti et al. (2011).

Quanto à resistência à compressão, esta reduziu com o aumento do teor de calcário e com a exposição à solução de sulfato (Figura 36).

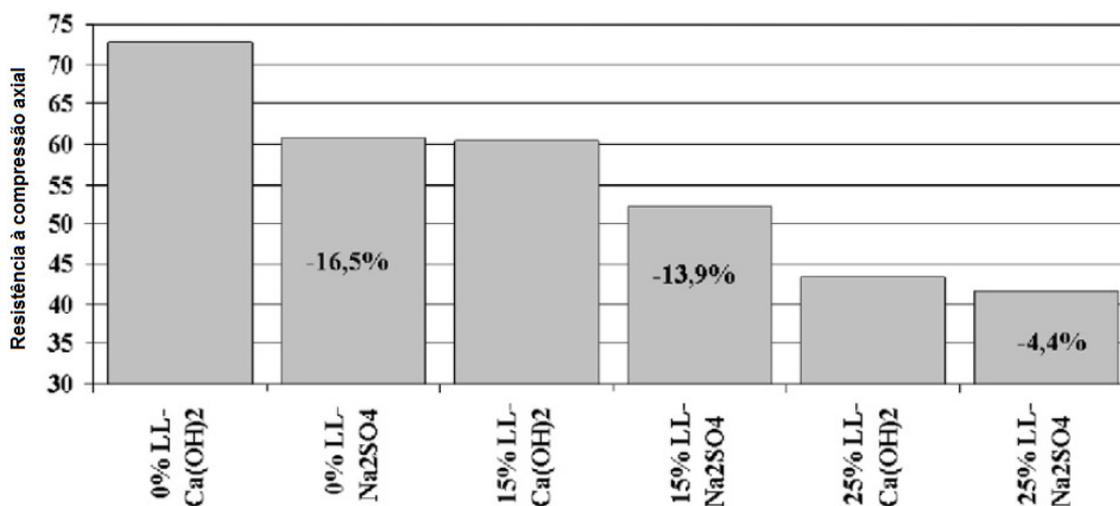


Figura 36 – Resistência à compressão aos 180 dias de cura.

Fonte: Katsioti et al. (2011).

No entanto, após imersão em solução de sulfato, a argamassa de cimento puro teve a maior perda de resistência (16,5%), enquanto que a mistura com 25% de calcário teve uma perda de resistência de apenas 4,4%, apresentando, portanto, maior durabilidade frente aos sulfatos.

A figura 37 traz uma correlação feita pelos pesquisadores entre a resistência à compressão e os resultados de expansão. Observa-se que as misturas de maior resistência à compressão tiveram menor expansão quando expostas ao ataque por sulfato externo. Pode-se concluir que a resistência é um fator decisivo para a durabilidade em ambientes sulfatados. Por outro lado, quando se aplica apenas elevada temperatura, a expansão não é afetada pela resistência à compressão das amostras.

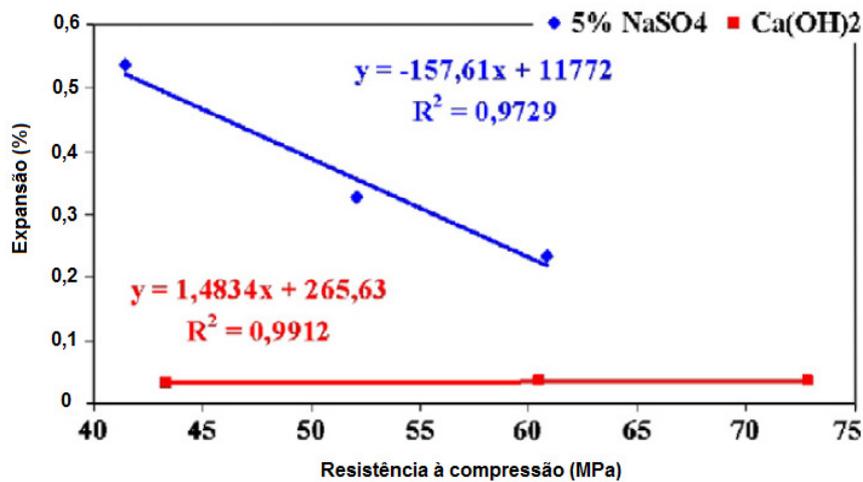


Figura 37 – Correlação entre resistência à compressão e resultados de expansão.

Fonte: Katsioti et al. (2011).

A partir da análise de DRX, verificou-se a presença de calcita e portlandita em todas as amostras, e notaram-se picos de etringita mais intensos naquelas imersas em solução de sulfato. A mistura 25%LL apresentou a maior quantidade de etringita. Os resultados da análise térmica diferencial mostraram picos endotérmicos menos intensos de portlandita na amostra 25%LL exposta ao ataque por sulfato, comparativamente àquela imersa em água com cal, sugerindo que houve transformação do Ca(OH)_2 em etringita.

Os autores concluíram, ao final da pesquisa, que a quantidade de etringita formada é proporcional ao teor de C_3A do cimento. O fator controlador da formação de etringita induzida pela temperatura é a quantidade de sulfato, pois quando este foi consumido, as reações pararam. Por outro lado, no caso do ataque por sulfato externo, a maior influência é da resistência à compressão do cimento: quanto maior a resistência, menor o risco de expansão. Quando se adicionou fíler ao cimento, a durabilidade frente aos sulfatos foi aumentada, em comparação com o cimento da mesma classe de resistência.

4.4 Conclusão

A partir da bibliografia consultada pode-se concluir que o CPB apresenta particularidades em várias etapas do seu processo de fabricação que inevitavelmente influenciam não apenas seu custo mas também sua durabilidade em ambientes agressivos. Em geral, o CPB apresenta resistência à compressão equivalente ou até superior aos cimentos CPI, CPIV e CPV, além de menor absorção capilar, maior penetração de cloretos, maior retração hidráulica e carbonatação, comparativamente a outros tipos de cimento. Quanto à resistência ao sulfato, há uma tendência de que o CPB tenha melhor desempenho desde que seu teor de C_3A seja baixo.

5 INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

5.1 Introdução

Com a finalidade de avaliar a influência do emprego de elevados teores de escória de alto-forno em substituição ao cimento Portland branco frente ao ataque por sulfatos, foram elaboradas barras de argamassa e cilindros de pasta das seguintes misturas: uma mistura de referência (REF), tendo como aglomerante apenas o cimento Portland branco (CPB), uma mistura contendo 50% de escória em substituição ao cimento Portland, chamada mistura 50E, outra contendo 70% de escória, chamada 70E, e, por fim, uma mistura contendo 50% de escória com adição de ativador sulfato de sódio (Na_2SO_4), em um teor de 4%, denominada 50A. As mesmas proporções foram usadas com o cimento cinza (CPV-ARI). A Tabela 21 traz a relação de todas as misturas testadas.

Tabela 21 – Proporção entre os aglomerantes testados (% em massa).

Mistura	CPV	CPB	Escória	Na_2SO_4
REF CPB	-	100%	-	-
50E CPB	-	50%	50%	-
70E CPB	-	30%	70%	-
50A CPB	-	50%	50%	4%
REFV	100%	-	-	-
50EV	50%	-	50%	-
70EV	30%	-	70%	-
50AV	50%	-	50%	4%

5.2 Materiais utilizados

A caracterização física e química dos aglomerantes usados na pesquisa encontram-se na tabela 22.

Tabela 22 – Características físicas e químicas dos aglomerantes

Componentes	Porcentagem em massa dos materiais (%)		
	CPV-ARI	CPB-40	Escória
Perda ao fogo	3,17	11,60*	0,00
SiO ₂	19,34	17,95	33,84
Al ₂ O ₃	4,55	2,98	10,35
Fe ₂ O ₃	2,77	0,21	0,67
CaO	62,43	59,40	44,50
MgO	2,61	2,87	7,99
SO ₃	2,89	3,09	-
S	-	-	0,83
Na ₂ O	0,09	0,43	0,20
K ₂ O	0,74	0,36	0,40
Início de Pega	125 min.	100 min.	-
Massa específica (g/cm ³)	3,11	2,97	2,92
Área específica Blaine (cm ² /g)	4490	5070	4090
Resíduo na # 0,075 mm (%)	0,13	0,29	-

*O cimento CPB contém adição de material carbonático, por isso o elevado valor de perda ao fogo.

OBS: Não se mencionou a composição potencial de Bogue, pois não foram obtidos bons resultados a partir do material disponível. O mesmo ocorreu com a análise de Rietveld.

Fonte: Dellighausen (2009).

5.2.1 Cimento Portland Branco

Foi empregado cimento Portland branco, CPB 40, de fabricação nacional em conformidade com a NBR 12989 (ABNT, 1993).

5.2.2 Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI)

Como cimento cinza foi empregado o cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI), em conformidade com a NBR 5733 (ABNT, 1991). Adotou-se esse tipo de cimento em razão de seu teor de adição ser baixo (fíler calcário no teor máximo de 5%) quando comparado aos outros cimentos, sendo composto predominantemente por clínquer Portland e sulfato de cálcio.

5.2.3 Escória de alto-forno

A escória de alto forno (EAF) estudada é de procedência da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), Tubarão-ES, sendo empregada nas condições recebidas.

O índice mínimo de brancura exigido pela norma NBR NM 3 (ABNT, 2000) para o cimento Portland branco é de 78%. O cimento Portland branco utilizado apresenta índice de brancura de 82,2%, a escória de alto-forno de 77,1% e as misturas contendo 50% e 70% de escória apresentaram índice de brancura de 79,8% e 78,6%, respectivamente.

5.2.4 Agregados

O agregado miúdo empregado nesta pesquisa foi Areia Normal Brasileira, produzida pelo IPT de acordo com a NBR 7214 (ABNT, 1982). A areia é composta de quatro frações:

- Fração grossa: 2,4 mm < material retido < 1,2 mm;
- Fração média grossa: 1,2 mm < material retido < 0,6 mm;
- Fração média fina: 0,6 mm < material retido < 0,3 mm;
- Fração fina: 0,3 mm < material retido < 0,15 mm

5.2.5 Água

A água empregada para produção das barras de argamassas é proveniente do reservatório da Universidade Federal de Santa Maria, alimentado por poços artesianos. A água abastece a maioria dos pontos de consumo na UFSM, tendo sua potabilidade garantida.

Para a elaboração da solução de sulfato de sódio, utilizou-se água destilada, conforme recomenda a norma ASTM C 1012-04.

5.2.6 Ativador químico

O ativador químico empregado foi o sulfato de sódio (Na_2SO_4) em um teor de 4% do total de aglomerante, em massa. O produto é do tipo comumente encontrado no comércio. O teor de emprego foi obtido a partir de pesquisas anteriores realizadas no GEPECON, conforme já citado.

5.3 Ensaio realizados

5.3.1 Expansão linear de barras de argamassa (ASTM C1012)

Foi avaliada a expansão linear de barras de argamassa imersas em solução de sulfato de sódio a 5%, pelo método da ASTM C1012 (2004). Conforme prescreve este método, as barras foram imersas na solução de sulfato quando suas resistências atingiram o valor de 20 ± 1 MPa, as quais foram medidas por meio de corpos-de-prova cúbicos de argamassa (moldados simultaneamente com as barras).

A argamassa foi elaborada como descrito no método de ensaio C109/C109M (2005), ou seja, uma parte de cimento para 2,75 partes de areia, em massa. Foi usada uma relação água/cimento de 0,485 (em massa), para a mistura de referência, com 100% cimento Portland. Para as misturas de cimento Portland com escória, foi utilizada uma relação água/cimento que desenvolvesse uma consistência de ± 5 mm em relação à argamassa de referência (com relação água/cimento de 0,485). Para o ensaio de consistência da argamassa, fez-se a proporcionalidade dos materiais de acordo com ASTM C 109/C 109M (2005):

- 500g de aglomerante;
- 343,75g de cada granulometria de areia padrão (Areia Normal Brasileira) (total = 1375g);
- 242g de água para traço de referência;
- traços com adição: água suficiente para conferir consistência igual a do traço de referência ± 5 mm.

O índice de consistência foi determinado conforme NBR 13276 (ABNT, 2005). A norma recomenda encher o molde tronco-cônico em três camadas sucessivas, com alturas aproximadamente iguais e aplicar em cada uma delas, respectivamente, 15, 10 e 5 golpes com o soquete. Efetuam-se, em seguida, 30 golpes em 30s, e faz-se a média de 3 leituras com um paquímetro. As relações a/ag obtidas para as misturas investigadas são mostradas na tabela 23.

Para cada mistura, foram moldados 6 corpos-de-prova de argamassa prismáticos 25x25x285 mm³ e 12 corpos-de-prova de argamassa cúbicos 50x50x50 mm³. Os corpos-de-prova foram moldados em duas camadas e adensados em mesa vibratória. A ordem de colocação dos materiais na bateadeira planetária foi:

- 1°) 100% da água (com o ativador químico devidamente dissolvido no traço 50A);
- 2°) 100% do aglomerante homogeneizado;
- 3°) Areia IPT.

Tabela 23 – Relações água/aglomerante obtidas a partir do ensaio de consistência da argamassa.

Mistura	Água (g)	Rel a/ag
REF CPB	242	0,484
50E CPB	237	0,474
70E CPB	239	0,478
50A CPB	237	0,474
REFV	242	0,484
50EV	242	0,484
50AV	235	0,470
70EV	235	0,470

A mistura da argamassa se deu conforme a NBR 7215 (ABNT, 1996), que recomenda a ordem acima apresentada. A norma preconiza misturar a água e o aglomerante em velocidade baixa por 30 segundos, acrescentar a areia (em 30 segundos), misturar em velocidade alta por mais 30 segundos e desligar por 1 minuto e 30 segundos. Nos primeiros 15 s, retira-se das bordas o que ficou aderido e deixa-se o tempo restante em repouso. Em seguida, liga-se a bateadeira em velocidade alta por mais 1 minuto.

Imediatamente após a moldagem, as fôrmas foram seladas com dois sacos plásticos, de modo a não permitir a entrada nem saída de água e foram colocadas na estufa a $35 \pm 3^\circ\text{C}$, por

23,5 hs \pm 30 mim, como no método ASTM C684 (2003). Após a desmoldagem, tanto as barras quanto os cubos foram curados em água com cal a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ até que elas obtivessem a resistência à compressão de 20 ± 1 MPa, a qual foi medida usando-se os corpos-de-prova cúbicos. A tabela 24 apresenta a idade em que cada mistura atingiu a resistência prescrita (20 ± 1 MPa) e foi imersa em solução de sulfato de sódio.

Tabela 24 – Idade de imersão na solução de sulfato para cada mistura

<i>Traço</i>	<i>Idade de imersão na solução de sulfato</i>
REF CPB	3 dias
50 E CPB	6 dias
50A CPB	2 dias
70E CPB	5 dias
REF V	1 dia
50E V	3 dias
50A V	1 dia
70E V	5 dias

A solução padrão de exposição utilizada neste método é composta por 352 moles de Na_2SO_4 por m^3 , o equivalente a 50 g/L. A solução é misturada um dia antes de ser utilizada, sendo armazenada em temperatura entre $23 \pm 2^\circ\text{C}$. A proporção entre o volume de solução e o volume das barras foi mantido em torno de $4 \pm 0,5$ volumes de solução para 1 volume de barras. Para as barras de $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$ (volume de 178 mL), isso significa 625 a 800 mL de solução por barra no recipiente. A solução era renovada a cada idade de ensaio. O recipiente utilizado para armazenamento das barras em solução era hermeticamente fechado.

A medida da variação dimensional foi tomada desde as primeiras idades até os dois anos (730 dias). Os resultados de expansão são relativos à medida inicial (tomada antes da barra entrar em contato com a solução de sulfato), expressos em porcentagem. A cada idade de ensaio, a solução era removida e nova solução era adicionada ao recipiente que continha as barras.

O procedimento adotado para o ensaio dos corpos-de-prova prismáticos $25 \times 25 \times 285$ mm (barras de argamassa) segue as recomendações da ASTM C1012 (2004), sendo da seguinte maneira: o medidor é posicionado em uma bancada nivelada e zerado com a barra de referência (material metálico). Uma barra de argamassa é retirada da solução, seca ligeiramente na região dos pinos com um pano limpo e posicionada no medidor. O valor

medido é anotado e a barra é devolvida para o recipiente. Seca-se a base do medidor para não acumular água. Novamente o medidor é zerado com a barra de referência;

A operação é repetida com os demais corpos-de-prova. Após todas as barras do mesmo traço terem sido medidas, o recipiente que contém as barras é esvaziado e preenchido com nova solução de sulfato. Em seguida, as barras são reorganizadas dentro do recipiente de modo a não tocarem nas laterais da caixa. Esta é, então, fechada e armazenada em sala à temperatura de $23\pm 2^\circ\text{C}$.

5.3.1.1 Cálculo da variação dimensional

O cálculo da variação dimensional em cada idade foi realizado conforme equação 12, recomendada pela norma ASTM C 1012 (2004):

$$\Delta L = \frac{L_x - L_i}{L_g} \times 100 \quad \text{Eq (12)}$$

Onde:

ΔL = variação dimensional (do comprimento) na idade x , em porcentagem;

L_x = (Leitura, no comparador, da barra na idade x) – (leitura no comparador da barra de referência, na idade x);

L_i = (Leitura inicial, no comparador, da barra) – (leitura da barra de referência, no mesmo instante);

L_g = Comprimento nominal do instrumento (250 mm).

As diversas etapas da moldagem até a imersão em solução de sulfato são mostradas nas fotografias da figura 39.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 38 – Etapas da moldagem até a imersão em solução. (a) Ensaio de consistência da argamassa. (b) Moldagem das barras e cubos de argamassa. (c) Ensaio de resistência à compressão do cubo de argamassa. (d) Barras imersas em solução de sulfato de sódio. (e) Medição da barra de argamassa no aparelho comparador. (f) Caixa de armazenamento das barras em solução de sulfato de sódio.

5.4 Análise da microestrutura

Para a análise da microestrutura, foram moldadas amostras de pasta de cimento, com as mesmas proporções de aglomerante e relação a/agl utilizadas para as argamassas. Na idade de 24 meses, foram realizados os ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica diferencial. Tanto as amostras de pasta expostas à solução de sulfato de sódio quanto aquelas armazenadas em água com cal foram analisadas, com a finalidade de identificar os produtos gerados pelas reações entre os materiais cimentícios hidratados e os íons sulfato.

5.4.1 Pasta de cimento

Para cada uma das oito misturas estudadas, foram moldados 4 corpos-de-prova de pasta de cimento, utilizando-se a mesma relação a/agl da argamassa. Os corpos-de-prova foram moldados em cilindros vazios de filme fotográfico (2,5cmX4,0cm), como mostra a Figura 39.



Figura 39 – Moldagem dos corpos-de-prova de pasta

Após 24 horas na estufa a 35°, eram desmoldados, lavados em água corrente, escovados, armazenados em água com cal, sendo imersos na solução de sulfato somente após atingirem as idades mostradas na tabela X. Dois corpos-de-prova de cada traço foram colocados em contato com solução de sulfato de sódio, e os outros dois de cada traço foram acondicionados em recipiente com água e cal, ambos a temperatura de 23±2°C.

5.4.2 Difração de raios-X

Na idade de dois anos, procedeu-se à retirada de amostras dos corpos-de-prova de pasta de cimento para análise de DRX. Das pastas imersas em solução de sulfato de sódio, foram retiradas pequenas lascas da superfície dos corpos-de-prova, após estes terem sido levados com água corrente e escovados. Esse material foi moído com auxílio de almofariz. O pó assim obtido foi peneirado (malha #100) e colocado em estufa a 38°C por 48h, sendo então armazenado em pequenos frascos de vidro hermeticamente fechados até a realização do ensaio. Com as pastas imersas em água com cal, procedeu-se da seguinte maneira: após serem retiradas da água com cal, foram lavadas com água corrente e escovadas. Extraíram-se, com auxílio de uma espátula e martelo, amostras do interior dos corpos-de-prova. Após a moagem no almofariz, o material foi peneirado (malha #100), seco em estufa a 38°C por 48h e armazenado em pequenos frascos de vidro hermeticamente fechados até a realização do ensaio. Os difratogramas foram obtidos pelo equipamento D8 ADVANCE (Figura 40), operando a 40kV e 40mA, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, angulo de varredura de 5° a 40° 2 θ , passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,5s por passo, ou seja, 2°/min. Os mesmos parâmetros de passo e tempo de contagem foram usados por Sahmaran et al (2007).

A temperatura de secagem foi mantida em 38° para se evitar uma possível desidratação dos produtos de deterioração. Segundo SARKAR, AIMIN e JANA (2001), o sulfato de cálcio, por exemplo, pode se transformar em hemidrato quando exposto por tempo prolongado a temperaturas próximas de 100°C.

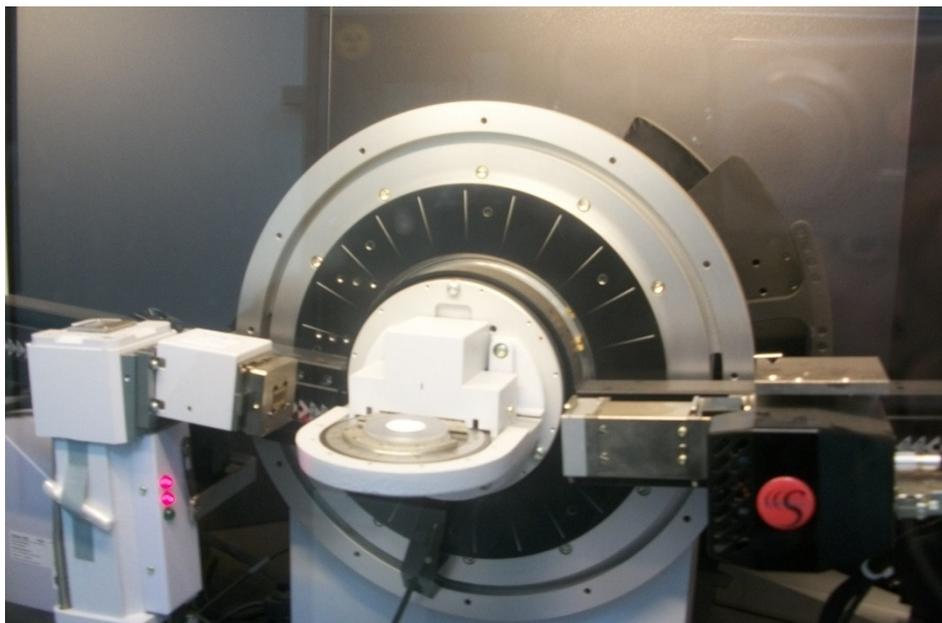


Figura 40 – Equipamento de Difração de Raios-X (Laboratório de Magnetismo-Física-UFSM)

5.4.3 Análise térmica diferencial e termogravimetria

Foram coletadas amostras das pastas de cimento na idade de dois anos. Nas pastas imersas em água com cal, o corpo-de-prova foi lavado com água corrente e escovado. Com auxílio de uma espátula e martelo, retirou-se amostra do interior do corpo-de-prova. Para as pastas atacadas por sulfato, foi coletado o material da superfície do corpo-de-prova, que continha os produtos das reações com o sulfato. O material foi posto para secar por 48h a 38°C. Em seguida, foi colocado em pequenos frascos de vidro hermeticamente fechados e encaminhado para análise na ABCP.

As análises termodiferenciais foram realizadas em equipamento de ATD-TG Rigaku modelo TAS 100. Essas análises determinaram as diferenças de temperatura entre um padrão e a amostra quando aquecidos simultaneamente até a temperatura de 1000°C, a uma taxa de 10°C/mim. O equipamento também é dotado de uma microbalança que registra as variações de massa da amostra ocorridas durante o ensaio (termogravimetria). Através da termogravimetria foi possível determinar as perdas de massa relacionadas com a desidroxilação do Ca(OH)_2 e com a eventual descarbonatação do CaCO_3 .

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Ao completarem 24 meses de idade, foram extraídos pequenos pedaços da superfície dos corpos-de-prova de pasta de cimento para análise no microscópio eletrônico JEOL JSM-6360 LV (Figura 41), com baixo vácuo, aceleração de 15Kv, equipado com dispositivo para microanálise de energia dispersiva (EDS). As amostras eram imersas em álcool etílico e, antes de serem analisadas, eram secas por 48h à temperatura de 38°, sendo em seguida metalizadas com ouro (Figura 42).



Figura 41 – Microscópio eletrônico de varredura – UFSM



Figura 42 – Equipamento para metalização das amostras para análise no MEV.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Variação dimensional das barras de argamassa – ASTM C1012-04

Na tabela 25, são mostrados os valores de expansão percentual de todas as misturas testadas, nas idades de 6, 12, 18 e 24 meses de exposição.

Tabela 25 – Valores de expansão percentual nas idades de 6, 12, 18 e 24 meses de exposição.

Tempo de exposição (meses)	Expansão percentual							
	Mistura							
	REF		50E		50A		70E	
	CPB	CPV	CPB	CPV	CPB	CPV	CPB	CPV
6	0,204	0,078	0,030	0,039	0,024	0,021	0,025	0,029
12	0,398	0,296	0,028	0,037	0,021	0,020	0,016	0,024
18	0,593	0,738	0,039	0,053	0,035	0,039	0,028	0,037
24	0,900	1,536	0,046	0,066	0,043	0,048	0,030	0,046

As figuras 43 e 44 mostram graficamente os resultados do ensaio de variação dimensional das barras de argamassa de cimento branco e cinza, respectivamente, expressos em expansão percentual, até os 730 dias (24 meses) de exposição em solução de sulfato de sódio.

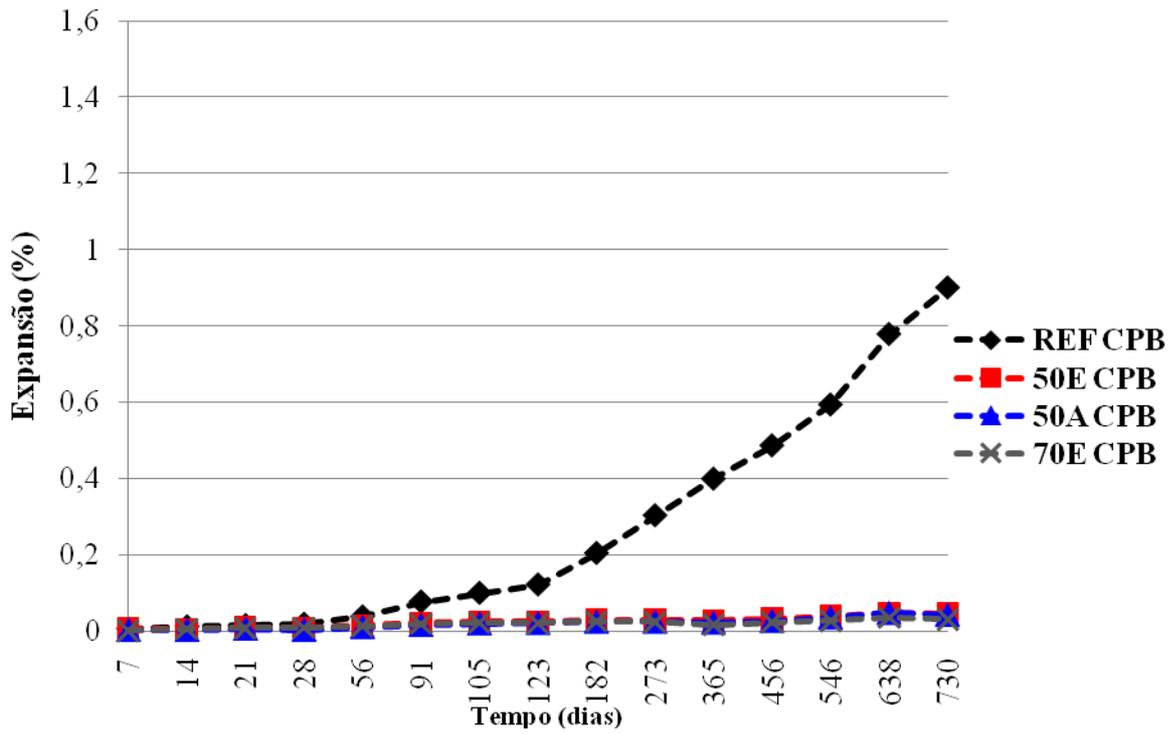


Figura 43 – Expansão percentual das barras de argamassa de cimento CPB

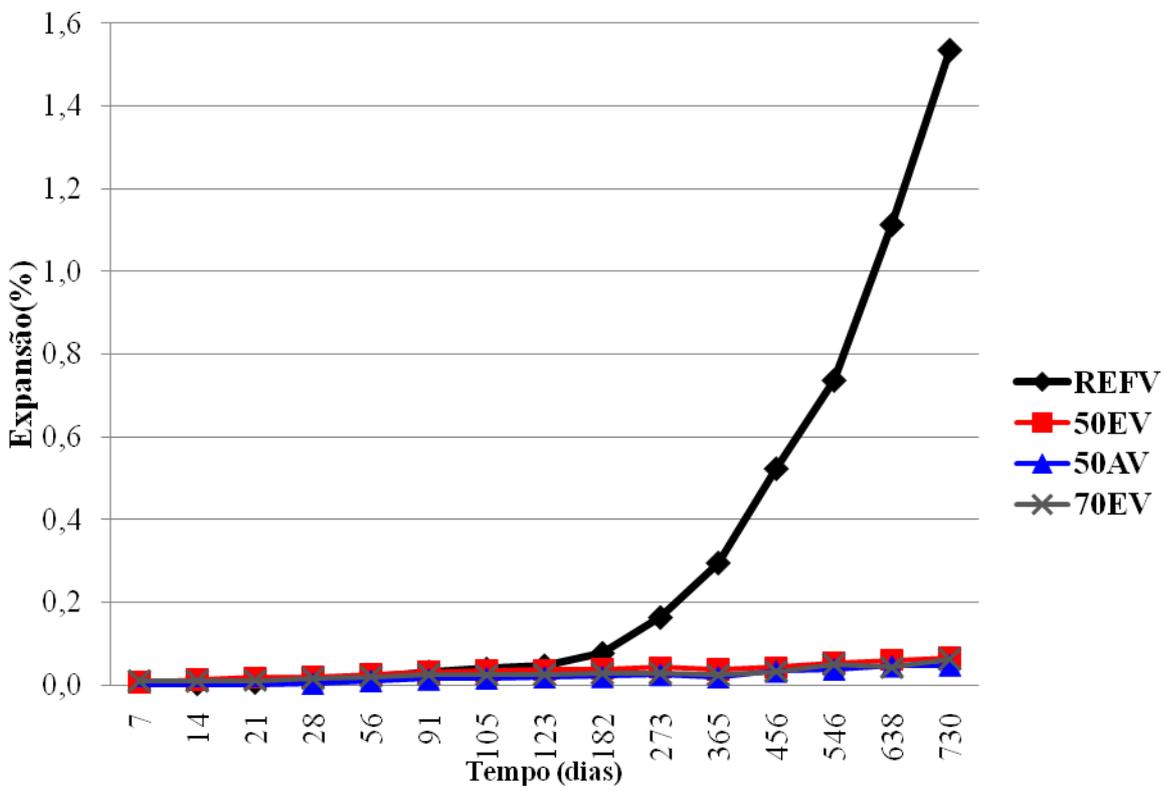


Figura 44 – Expansão percentual das barras de argamassa de cimento CPV-ARI

Da mesma forma como relatado por Santhanam, Cohen e Olek (2002), a expansão se deu em dois estágios: um período de indução, no qual a expansão foi lenta e depois um rápido crescimento da expansão, até chegar ao colapso da barra (o que aconteceu com a mistura REFV, conforme se observa na figura 45). No entanto, o período de indução para o cimento branco foi menor do que para o cimento cinza.



Figura 45 – Barras de argamassa da mistura REFV. Observa-se o colapso de uma das barras, que impossibilitou a realização da sua leitura aos 24 meses devido ao pino ter se soltado.

Até a idade de um ano, tanto para a mistura de referência quanto para a mistura 50A, percebeu-se maior expansão nas barras com CPB. A partir dos 12 meses, houve uma inversão desse comportamento, e todas as misturas com cimento cinza passaram a apresentar expansão superior àquela das misturas com CPB. Esse fato sugere que é necessário um longo período de exposição para a avaliação do ataque por sulfato por este método, o que corrobora a afirmação de Cao et al (1997), conforme exposto anteriormente na revisão bibliográfica, na página 57.

A mistura 70E CPB foi a que apresentou o melhor desempenho dentre as argamassas de cimento branco estudadas, levando a uma redução de 96,7% na expansão percentual, em comparação com a argamassa de referência (REF CPB). As misturas 50A CPB e 50E CPB também apresentaram excelentes desempenhos (redução de 95,2% e 94,9%, respectivamente), no entanto, notou-se pouca diferença entre elas, pois a presença do ativador reduziu a expansão em apenas 6,5%. Já o aumento do teor de escória de 50% para 70%, levou a uma redução de 34,8% na expansão percentual.

Pode-se perceber o baixo desempenho a longo prazo da mistura de referência REFV (100% cimento cinza) relativamente às demais misturas e a grande eficiência da adição de escória na redução da expansão. O melhor desempenho foi da mistura 70EV, que teve expansão 97% menor que a da mistura de referência. As misturas 50AV e 50EV apresentaram redução de 96,9% e 95,7%, respectivamente. A presença do ativador, na mistura 50AV, levou a uma redução de 27,3% na expansão, comparativamente à mistura 50EV. Já o aumento do teor de 50% para 70% de escória levou a uma redução de 30,3% na expansão. A figura 46 apresenta a expansão percentual das misturas com 50% e 70% de escória, na qual se pode notar a redução na expansão com o aumento do teor de substituição, para ambos os tipos de cimento.

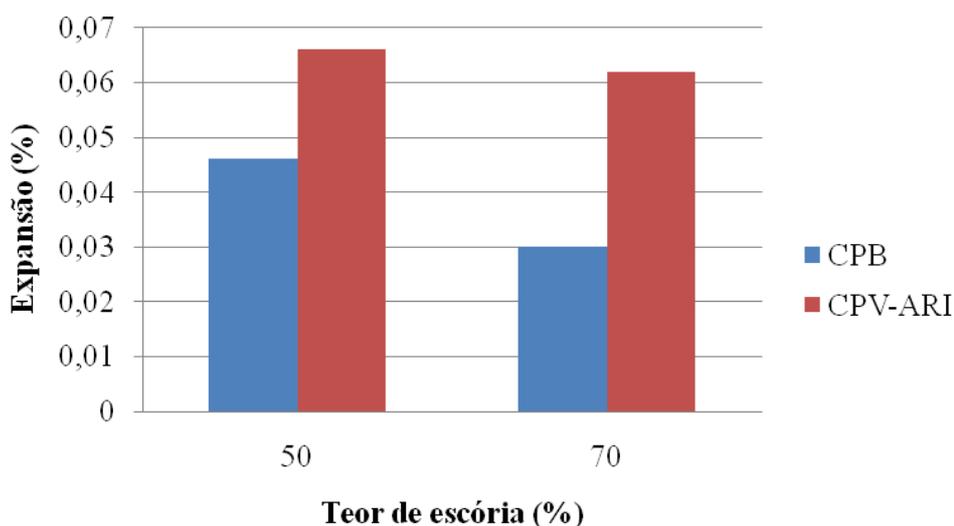


Figura 46 – Expansão das misturas com 50% e 70% de escória.

Pesquisas realizadas pelo Subcomitê C01.29 da ASTM, resumidas por Patzias (1991), propõe a seguinte classificação baseada na expansão avaliada pelo método ASTM C1012: uma argamassa com expansão inferior a 0,1% aos 6 meses é classificada como tendo “Moderada resistência aos sulfatos” e, se a expansão for menor do que 0,05% aos 6 meses, é classificada como tendo “Elevada resistência aos sulfatos. De acordo com a classificação proposta pela ASTM, a mistura de referência REFV apresentou “Moderada resistência aos sulfatos”, enquanto que a REF CPB superou o limite de 0,1% de expansão aos 6 meses. Todas as misturas com escória de alto-forno, tanto as de cimento branco quanto de cimento cinza,

classificaram-se como de “Elevada resistência aos sulfatos”, pois apresentaram, aos 6 meses, expansão inferior a 0,05% (Quadro 13).

MISTURA	CLASSIFICAÇÃO AOS 6 MESES ASTM
REF CPB	-*
REFV	Moderada Resistência ao Sulfato
50E CPB	Elevada Resistência ao Sulfato
50EV	Elevada Resistência ao Sulfato
50A CPB	Elevada Resistência ao Sulfato
50AV	Elevada Resistência ao Sulfato
70E CPB	Elevada Resistência ao Sulfato
70EV	Elevada Resistência ao Sulfato
*A ASTM não apresenta uma classificação quando a expansão é maior que 0,1% aos 6 meses.	

Quadro 13 – Classificação das misturas quanto à resistência ao sulfato segundo Subcomitê C01.29 da ASTM.

Como era esperado, a substituição do cimento por elevados teores de escória foi benéfica para o aumento da resistência ao sulfato de sódio. Quanto maior o teor de substituição do cimento por escória de alto-forno, menor a expansão percentual das barras, fato também observado por Cao et al. (1997), Wee et al. (2000) e Higgins (2003).

Cao et al. (1997) encontraram resultados semelhantes ao avaliarem a expansão de argamassas com escória de alto forno (% $Al_2O_3=14,9$) em substituição ao cimento Portland ($C_3A=6,6\%$; $C_4AF=11\%$; $C_3S= 51\%$ e $C_2S=22\%$) pelo método ASTM C1012. Eles observaram uma redução expressiva na expansão dos cimentos compostos. A mistura com 80% de escória mostrou expansão negligenciável. Uma leve aceleração nas expansões foi observada nas misturas com 40 e 60% de escória após 30 e 40 semanas, respectivamente, como se observa na figura 47. A mistura com 60% de escória teve uma expansão total inferior a 0,10%, enquanto que a mistura com 40% expandiu cerca de 0,15% em um ano.

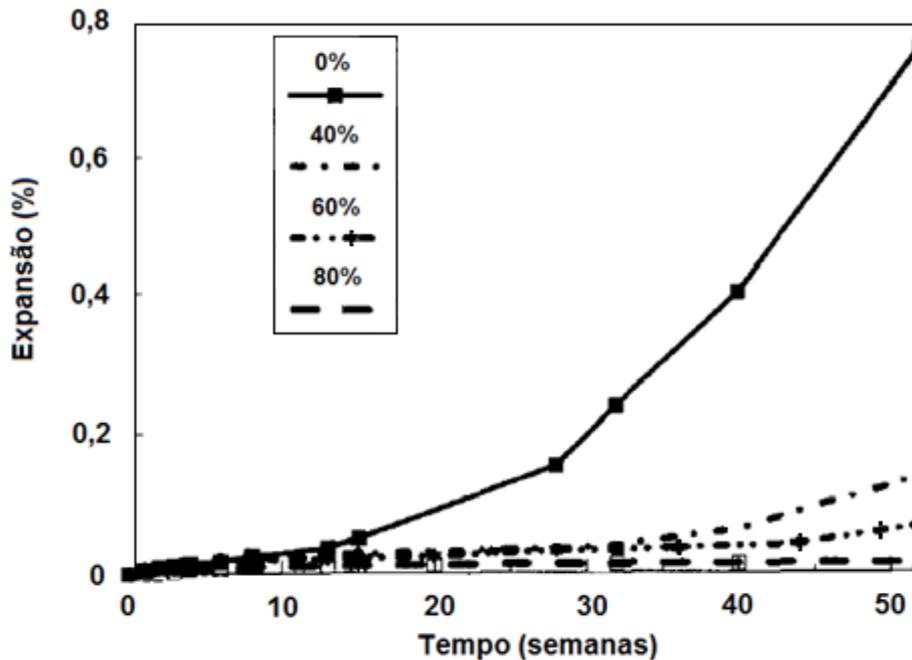


Figura 47 – Avaliação do ataque por sulfato de sódio (5%) em argamassas com escória: Expansão das argamassas.

Fonte: Cao et al. (1997).

No fim de 9 meses, a máxima expansão observada entre as misturas com escória foi de 0,042%, o que se assemelha ao resultado obtido por Wee et al (2000), usando imersão de prismas de concreto em solução de sulfato de sódio a 5% e pH mantido entre 9 e 10. Ao fim de 32 semanas (8 meses), eles observaram uma expansão máxima de 0,04% nas misturas com escória (Tabela 26 e Figura 48). Há semelhança também em relação ao padrão de variação dimensional da mistura de referência REFV (da presente pesquisa) e a OPC. Esta última teve um grande crescimento na expansão a partir da 24ª semana, enquanto que no presente trabalho, a mistura REFV expandiu consideravelmente depois da 26ª semana de imersão.

Tabela 26 – Composição das misturas testadas, todas com rel a/ag=0,5 e cura de 7 dias.

Mistura	Composição
OPC	Concreto de cimento Portland comum
SRPC	Concreto de cimento Portland resistente a sulfato
GGBFS65	Concreto com 65% de escória em substituição ao cimento
GGBFS75	Concreto com 75% de escória em substituição ao cimento
GGBFS85	Concreto com 85% de escória em substituição ao cimento
SF5	Concreto com 5% de sílica ativa em substituição ao cimento
SF10	Concreto com 5% de sílica ativa em substituição ao cimento

Fonte: Wee et al. (2000)

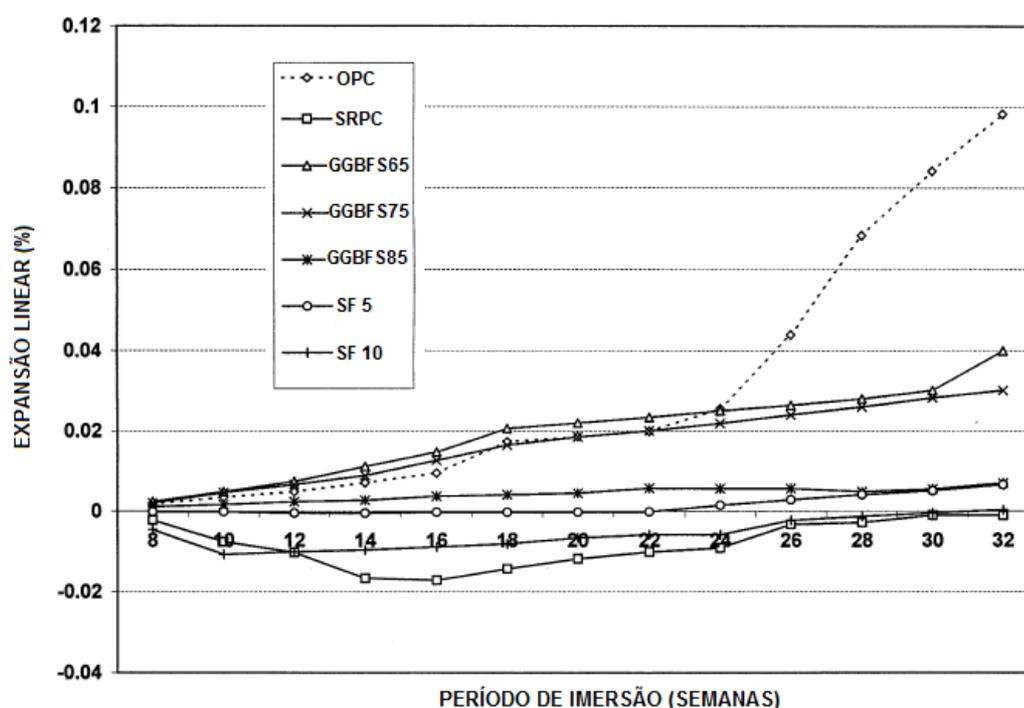


Figura 48 – Expansão linear dos concretos de relação a/ag=0,50 curados por 7 dias.

Fonte: Wee et al. (2000).

Os dados de expansão das barras permitiram concluir que a substituição do cimento por escória em teor de 50% reduziu drasticamente a expansão. O baixo teor de alumina da escória utilizada na pesquisa (10,35%) poderia explicar esse resultado, pois, em geral,

cimentos compostos com 50% de escória podem ser mais resistentes ao sulfato em comparação com o cimento puro, desde que a escória tenha baixo teor de Al_2O_3 (11%), conforme pesquisa de Locher (1966). O resultado também corrobora a afirmação de Neville (1997) de que a eficácia do uso de escória frente ao ataque por sulfato pressupõe um teor de pelo menos 50% do total de material cimentício.

Os melhores resultados frente ao sulfato obtidos pelas misturas com incorporação de escória devem-se, provavelmente, à sua hidratação e formação de C-S-H, o qual promove a densificação da pasta e melhorias na zona de transição, com conseqüente diminuição da difusão dos íons sulfato para o interior da argamassa (AL-AMOUDI, MASLEHUDDIN e SAADI, 1995; WEE et al, 2000; MEHTA e MONTEIRO, 2008). Soma-se a isso a redução na quantidade de C_3A e de CH do material cimentício (NEVILLE, 1997; AL-AMOUDI, MASLEHUDDIN e SAADI 1995) e a maior acomodação dos aluminatos na estrutura do C-S-H, relacionada com o aumento da razão Si/Ca do silicato de cálcio hidratado presente nas misturas cimentícias com elevados teores de escória (Richardson e Groves, 1992 apud GOLLOP e TAYLOR, 1996b), conforme relatado na página 78.

Em concordância com os resultados apresentados neste trabalho, vários estudos também demonstraram que a ativação química incrementou a resistência ao ataque por sulfato em concretos e argamassas com adições pozolânicas e/ou cimentícias.

Freeman e Carrasquillo (1995) estudaram o efeito do Na_2SO_4 na resistência ao ataque por sulfato de concretos com cimento ASTM Tipo II (moderada resistência a sulfato) e cinza volante de alto teor de cálcio (35% de substituição em volume). Sabe-se que este tipo de cinza volante pode causar expansão induzida pelos íons sulfato, em virtude da sua composição química e mineralógica. Eles relataram que os concretos com adição de Na_2SO_4 (2 a 5%) obtiveram maiores resistências ao ataque por sulfato de sódio e, em muitos casos, até superaram a do cimento Tipo II puro. A incorporação de Na_2SO_4 nos concretos acarretou também, nas idades iniciais, acréscimo da resistência à compressão e redução da permeabilidade aos íons cloreto (Figura 49). O aumento da disponibilidade de íons sulfato durante a hidratação dos aluminatos de cálcio e a aceleração das reações pozolânicas devido à maior concentração de álcalis na solução dos poros são as prováveis explicações para o resultado.

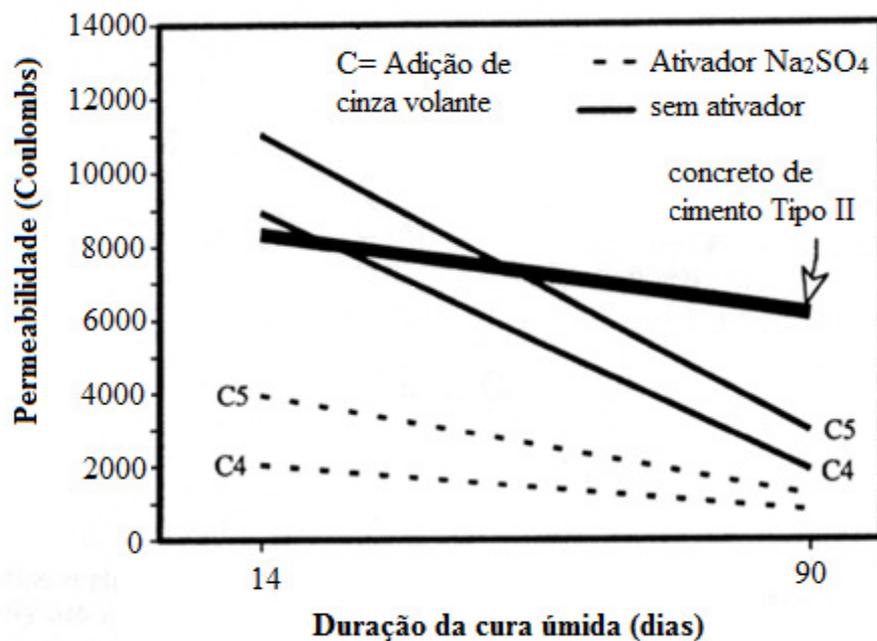


Figura 49 – Permeabilidade (concretos de cimento ASTM Tipo II contendo cinza volante), pelo método AASHTO T277 (1986) (resistência ao fluxo de íons cloreto nos poros saturados).

Fonte: Freeman e Carrasquillo (1995).

Prusinski e Carrasquillo (1995) estudaram a incorporação de sulfato de cálcio adicional em concretos com cimentos ASTM C150 Tipo I e II e cinza volante com alto teor de cálcio. Para determinar o teor de sulfato de cálcio adicional, os autores basearam-se em um parâmetro chamado ponto de sulfatação, definido por eles como o ponto em que se atinge um balanço estequiométrico de sulfato para reagir completamente com todo o C_3A e outros aluminatos reativos presentes na cinza volante. Eles testaram teores de sulfato de cálcio adicional iguais a uma, duas e quatro vezes o ponto de sulfatação. Concluíram que a inclusão de sulfato de cálcio adicional majorou a resistência ao ataque por sulfato de ambos os cimentos compostos com cinza volante. Além disso, teores crescentes de sulfato de cálcio adicional produziram menores expansões.

A adição extra de sulfato de cálcio em misturas feitas com cimento Portland e escória também se mostrou benéfica para a resistência ao ataque por sulfato. Higgins (2003) observou, em argamassas com 60% de escória, que o aumento no teor de SO_3 de 0 a 3% (na forma de sulfato de cálcio) levou a um aumento na resistência ao sulfato de sódio (amostras 60%E, 60%E+S2% e 60%E+S3% da Figura 50).

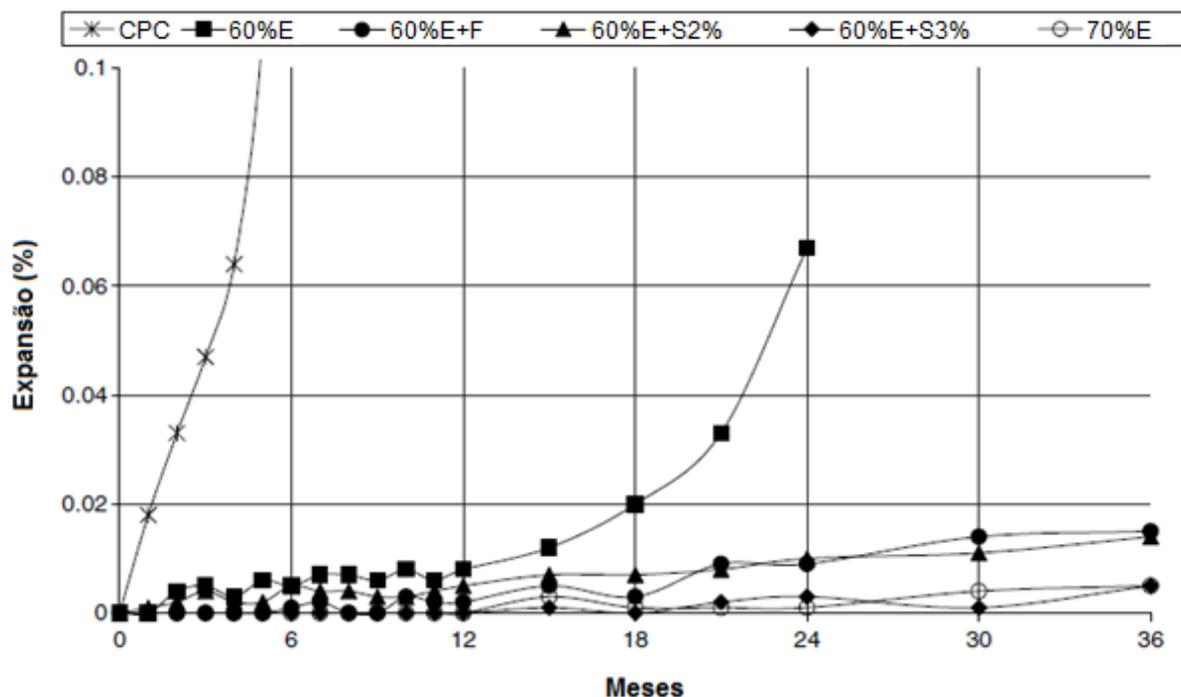


Figura 50 – Expansão das argamassa em solução de sulfato de sódio (2,4% de SO_3).

Fonte: Higgins (2003).

O mecanismo sugerido por Gollop e Taylor (1996b), que encontrou resultados similares com a incorporação de sulfato de cálcio adicional, baseia-se na formação e retenção da etringita, desde os primeiros estágios de hidratação, resultante da reação do sulfato de cálcio com a alumina da escória. Assim, menos alumina fica disponível para reagir em estágios posteriores e causar expansão.

Shi e Day (2000), já citados na página 74, apresentaram o mecanismo de ativação por Na_2SO_4 em sistemas do tipo pozolana-cal hidratada: o Na_2SO_4 , ao reagir com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, provoca uma elevação no pH da solução dos poros, acelera a reação pozolânica e faz aumentar a concentração de SO_4^{2-} , o que resulta na formação de mais etringita nos estágios iniciais de hidratação.

A formação de maior quantidade de etringita nas primeiras idades é confirmada por vários outros autores (JUESHI, CAIJUN e ZHI, 2001; POON et al, 2001; WU e NAIK, 2002; LEE, LEE e LEE, 2003; PACEWSKA, WILISKA e BLONKOWSKI, 2008), os quais a consideram como um importante estágio da ativação por sulfato e a relacionam com o aumento da resistência à compressão inicial dos cimentos com cinza volante. Dentre esses pesquisadores, Wu e Naik (2002) estudaram a expansão de barras de argamassa devido ao

ataque por sulfato (ASTM C1012). Uma das amostras, cujo aglomerante continha 20% de cimento Tipo I, 80% de cinza e 4% de Na_2SO_4 (como ativador), não apresentou expansão alguma durante os três meses de análise. Segundo eles, grande quantidade de etringita se formou nas idades iniciais e nenhuma formação posterior de etringita ocorreu quando as amostras foram expostas à solução agressiva.

Portanto, com base nestes estudos, duas conseqüências da maior formação e estabilização de etringita desde as idades iniciais parecem estar relacionadas com o melhor desempenho frente ao ataque por sulfato das misturas com ativador: a densificação da matriz (que reduz a entrada dos íons sulfato externos) e a própria estabilização da etringita ao invés do monossulfato. Além disso, os outros fenômenos causados pela ativação química e que podem ser associados à maior resistência aos sulfatos são a aceleração das reações pozolânicas e a aceleração da hidratação da alita e belita (PACEWSKA, WILISKA E BLONKOWSKI, 2008).

A ativação química por sulfato de sódio foi tema de diversas pesquisas (GOMES, 2003; SCHNEIDER, 2005; LÜBECK, 2008; SIQUEIRA, 2008; BARIN, 2008) desenvolvidas pelo grupo GEPECON.

Barin (2008) observou que a incorporação do ativador químico sulfato de sódio em misturas com 50% de cimento Portland branco e 50% de escória reduziu a absorção capilar do concreto nas três relações a/agl utilizadas (0,30; 0,45 e 0,55), em comparação com o concreto sem ativação. Ele atribuiu esse melhor desempenho à aceleração das reações pozolânicas, promovendo uma densificação da matriz cimentícia.

O uso de 4% de sulfato de sódio como ativador trouxe benefícios tanto para a resistência à compressão axial como para a penetração de cloretos (GOMES, 2003; SCHNEIDER, 2005) em concretos de cimento CPV-ARI e escória (50%), além de elevar o teor de OH^- na solução dos poros com conseqüente aumento do pH (SCHNEIDER, 2005). Siqueira (2008) também observou menor penetração de cloretos, principalmente nas idades de 3 e 7 dias, em concreto de cimento branco e escória ativada (teor de 50% de escória em substituição ao cimento), em comparação com a mistura não ativada. A partir dos 28 dias, o autor notou que a influência do ativador diminuiu bastante, proporcionando, aos 91 dias, resultados muito semelhantes (máximo de 6,4% de diferença entre as cargas passantes nos concretos com e sem ativador).

Lübeck (2008), que empregou as mesmas misturas do presente estudo, observou aumentos expressivos de resistividade elétrica aparente do concreto com o uso de ativador

químico. De acordo com Andrade (2005), a resistividade elétrica do concreto saturado é uma medida indireta da conectividade dos poros.

Em resumo, pode-se dizer que ativação química da escória por Na_2SO_4 potencializou os efeitos benéficos desta adição em termos de durabilidade, fato que vai ao encontro dos resultados obtidos no presente estudo.

A fim de explicar o melhor desempenho, a longo prazo, do cimento branco, comparativamente ao cimento cinza, algumas hipóteses são propostas.

Em primeiro lugar, este resultado pode estar relacionado com o menor teor de clínquer Portland no CPB, que acarreta menor liberação de CH na sua hidratação. Com base na análise química realizada no cimento branco e nos dados de termogravimetria, calcula-se que o teor de adição carbonática do CPB seja próximo de 20% (quatro vezes mais do que o teor máximo permitido por norma no CPV-ARI). A análise termogravimétrica das amostras na idade de 24 meses (Tabela 27) revelou que o teor de hidróxido de cálcio remanescente na amostra REF CPB era, de fato, menor do que na amostra com REFV.

Tabela 27 – Perda de massa total, teor de hidróxido de cálcio remanescente e teor de calcita das amostras de pasta de cimento imersas em água com cal e em solução de sulfato por 24 meses, obtida por termogravimetria.

Misturas em água com cal	Perda de massa total (%)		Ca(OH) ₂ (% em massa)*		CaCO ₃ (% em massa)**	
	CPB	CPV	CPB	CPV	CPB	CPV
REF	30,1	26,3	14,3	16,4	24,2	10,9
50E	40,0	27,2	7,7	9,3	13,0	4,2
50A	26,9	26,9	6,0	9,9	10,0	3,6
70E	23,5	25,2	4,4	5,5	8,5	2,7
Misturas em solução de sulfato	CPB	CPV	CPB	CPV	CPB	CPV
REF	31,6	30,8	4,9	5,5	30,9	23,9
50E	30,0	24,9	7,1	4,4	28,5	7,4
50A	28,1	29,5	5,5	5,5	24,2	23,6
70E	26,1	26,3	7,7	6,0	25,5	12,1

* Os teores de portlandita foram calculados com base na perda de massa teórica desse mineral=24,32%.

** Os teores de carbonato correspondem à somatória do CaCO₃ (calcita) do calcário da adição acrescido do CaCO₃ proveniente da carbonatação das amostras. Considerou-se a perda de massa teórica da calcita= 44%.

É provável, portanto, que a maior disponibilidade de CH para reagir com o sulfato de sódio na pasta de cimento cinza tenha contribuído para a maior expansão das barras de argamassa feitas com esse cimento. Conforme Mehta e Monteiro (2008), o CH participa das reações de formação tanto da etringita quanto do sulfato de cálcio (ver páginas 34 e 36).

Além disso, a maior porcentagem de adição carbonática no cimento branco também pode ter influenciado positivamente na sua resistência ao ataque por sulfato, ao promover a formação de etringita e de monocarbonato ao invés de monossulfato (ZELIC et al, 1999; KAKALI et al, 2000). Nielsen et al (2005), analisando as fases em equilíbrio em pastas de cimento branco e cimento Portland comum, hidratadas até os 6 meses, constatou, em ambos os cimentos brancos (WPC4 e WPC12), a presença de etringita e a ausência de monossulfato. Na pasta hidratada de cimento Portland comum (OPC), as fases estáveis encontradas foram o monocarbonato e o monossulfato, e houve pouca formação de etringita. A tabela 28 apresenta as composições química e potencial dos cimentos utilizados pelos pesquisadores.

Tabela 28 – Composição química dos cimentos testados por Nielsen et al. (2005)

<i>Cimento</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>SO₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>CO₂^a</i>
WPC4	24,8	1,87	0,33	68,9	2,20	0,16	0,11	0,14
WPC12	23,6	4,49	0,21	65,9	2,38	0,03	0,20	0,72
OPC	21,0	4,90	3,64	65,1	3,00	0,30	0,41	0,08

^aDeterminado por DTG

Composição potencial (Bogue)				
<i>Cimento</i>	<i>C₃S</i>	<i>C₂S</i>	<i>C₃A</i>	<i>C₄AF</i>
WPC4	72,2	16,8	4,4	1,0
WPC12	51,7	28,6	11,5	0,6
OPC	59,1	15,6	6,8	11,1

Fonte: Nielsen et al. (2005).

Menores valores de expansão percentual foram observados também em todas as misturas de cimento branco com escória, relativamente àquelas com cimento cinza e escória. Tal fato pode estar ligado a um efeito de complementação entre as duas adições minerais (escória e fíler calcário) existentes nas misturas 50E CPB, 50A CPB e 70E CPB.

Os resultados obtidos por Skarapoulou et al. (2009), já citados na revisão bibliográfica (página 101), comprovaram o benefício do uso de escória de alto-forno em teor de 50% em substituição ao cimento com fíler calcário. Os autores atribuíram esse resultado ao refinamento dos poros e à menor permeabilidade da pasta de cimento composto com escória.

Higgins (2003) concluiu que a adição de carbonato de cálcio (teor de 4%) reduziu a expansão por sulfato de sódio na mistura com 60% de escória (60%E+F), comparativamente àquela sem carbonato de cálcio (60%E), conforme pode ser visto na figura 50 (página 141). Resultados semelhantes foram encontrados usando-se solução agressiva de sulfato de magnésio e, neste caso, o efeito benéfico do carbonato de cálcio pode ser atribuído ao fato do fíler ser uma fonte de cálcio alternativa para a formação de etringita e sulfato de cálcio, que evitaria a descalcificação do C-S-H. Porém o autor salienta que são necessários mais estudos para se determinar os mecanismos envolvidos.

Menendez, Bonavetti e Irassar (2003) e Carrasco et al. (2005) afirmam, ao menos quanto à resistência mecânica, que a combinação de fíler calcário e escória é complementar: o carbonato de cálcio aumenta a resistência do cimento nas primeiras idades, enquanto que a escória aumenta a resistência a longo prazo. Em seus estudos, comprovaram que misturas ternárias com esses materiais oferecem vantagens comparativamente ao cimento Portland sem adição e a misturas binárias.

Na Figura 51, são apresentadas as fotografias das barras de argamassa após 24 meses de imersão em solução de sulfato de sódio.

A deterioração foi mais intensa nas extremidades dos prismas, na região próxima aos pinos de metal, por haver maior entrada de íons agressivos pelas faces adjacentes, fato também observado por Wee et al. (2000). A mistura de referência REFV mostrou maior deterioração, seguida da REF CPB. Em geral, as misturas com escória não apresentaram grandes sinais de deterioração, mas pode-se posicionar as misturas na seguinte ordem decrescente de deterioração: 50E > 50A > 70E. A mistura 50EV apresentou um quadro de fissuração mais pronunciado que a mistura equivalente de 50E CPB, o que acompanha a tendência obtida no ensaio de variação dimensional. Pode-se dizer que houve uma boa correlação entre a deterioração visualmente percebida e os resultados de expansão das barras. Naquelas misturas com expansão negligenciável (70E CPB e 70EV) não se percebeu descamação, nem fissuras por expansão.

(continua)



REF V



REF CPB



50E V



50E CPB



(conclusão)



50A V



50A CPB



70E V



70E CPB



Figura 51 – Fotografias das barras imersas em solução de sulfato por 24 meses.

6.2 Microestrutura das pastas

Neste item, são apresentados os resultados de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica diferencial.

6.2.1 Difração de raios-X

Os difratogramas das pastas de cimento branco e cinza, curadas em água com cal, estão ilustrados nas Figura 52 e 53, respectivamente.

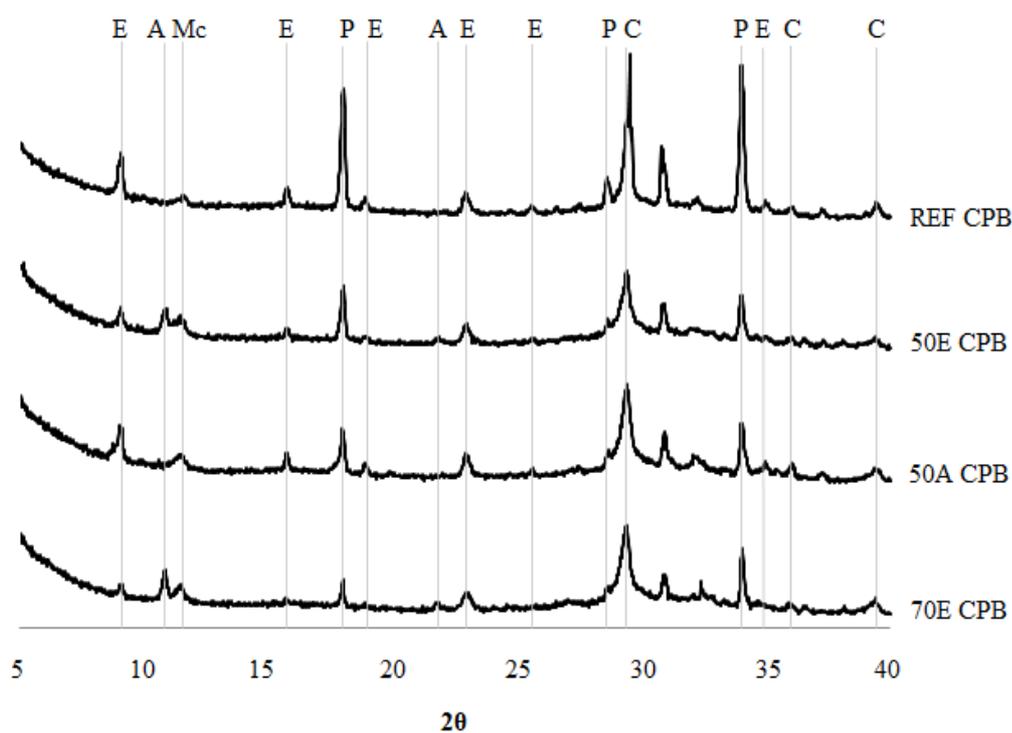


Figura 52 – Difratograma das pastas de cimento branco curadas em água com cal por dois anos. E=etringita; P=portlandita; C=calcita; A=aluminato tetracálcico hidratado; Mc=monocarboaluminato.

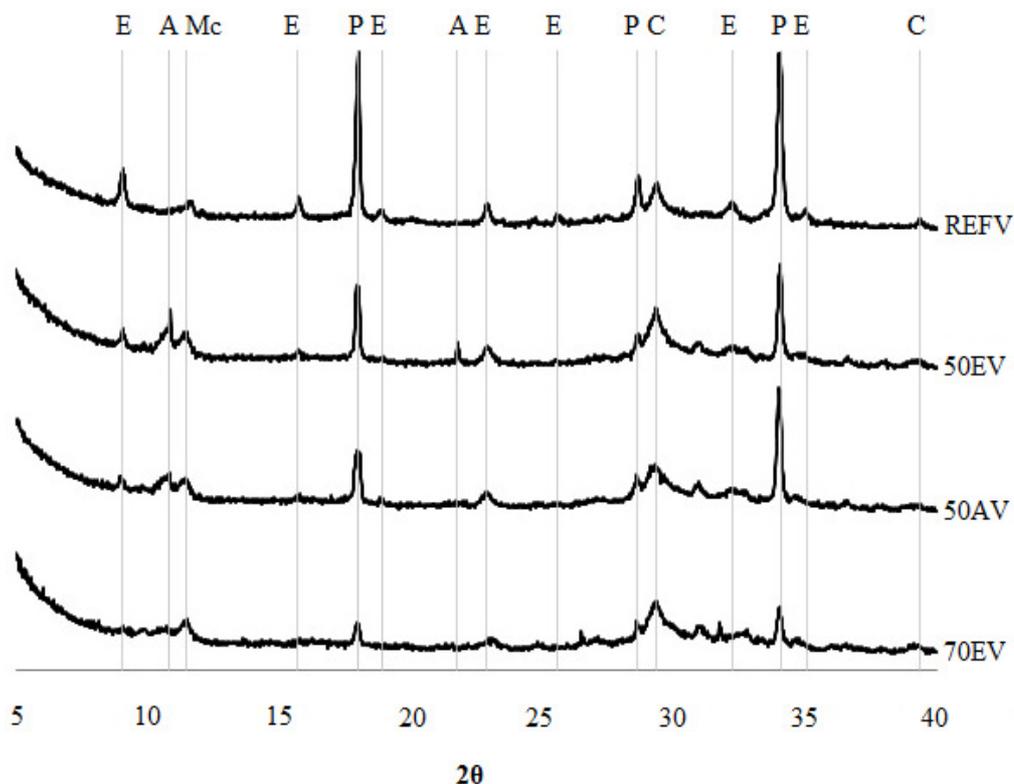


Figura 53 – Difratoograma das pastas de cimento cinza curadas em água com cal por dois anos. E=etringita; P=portlandita; C=calcita; A=aluminato tetracálcico hidratado.

Pode-se perceber, tanto para as amostras de cimento branco quanto cinza, um decréscimo nos picos de hidróxido de cálcio ($2\theta=18^\circ$ e $2\theta=34^\circ$) com o aumento do teor de escória, o que é explicado pelas reações pozolânicas (que consomem o CH liberado pela hidratação do cimento) e pela redução da quantidade de cimento à medida em que se aumenta o teor de substituição deste pela escória.

Conforme exposto anteriormente, a presença do ativador leva à formação de mais etringita, fato que pode ser comprovado pela maior intensidade dos picos deste composto na mistura 50A, mais notavelmente nas amostras de cimento branco.

A figura 54 apresenta um comparativo dos difratogramas das duas amostras de referência curadas em água com cal.

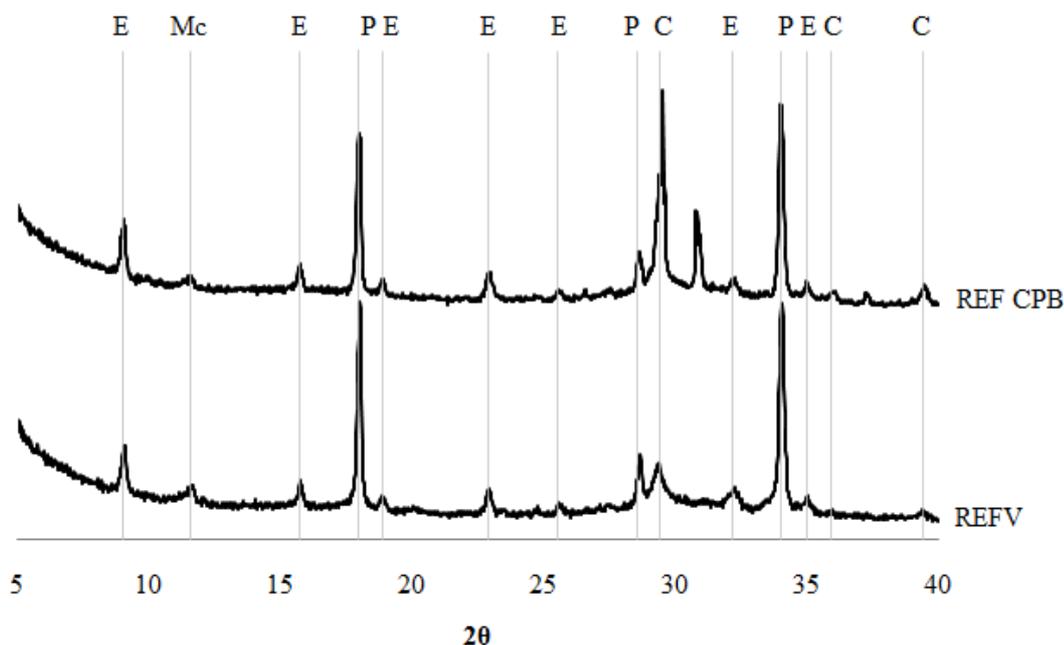


Figura 54 – Comparativo entre REF CPB e REF V cura em água com cal por dois anos.

Como era esperado, devido ao maior teor de carbonato de cálcio no cimento branco, o pico de calcita ($2\theta=29,4^\circ$) é maior na amostra REF CPB. A etringita ($2\theta=9,08^\circ$; $15,78^\circ$; $22,9^\circ$ e $34,95^\circ$) está presente em ambas as pastas hidratadas, assim como a portlandita. Esta última apresenta picos relativamente mais intensos na amostra REFV.

Sora et al (2002) analisou, por difração de raios-X, pastas de cimento Portland branco (amostra D8) e de cimento Portland comum (amostra D5), na idade de 5 meses (Figura 55). Pode-se perceber que há uma correspondência com os resultados da presente dissertação em relação às intensidades relativas dos picos de calcita nos cimentos branco e cinza: picos mais intensos de CaCO_3 foram encontrados na amostra D8. Segundo os autores, a área sob os picos de calcita da amostra D8 foi cerca de duas vezes aquela da amostra D5. As pastas tinham relação $a/c = 0,40$, e a composição do clínquer dos cimentos utilizados na pesquisa é mostrado na Tabela 29. Sora et al. (2002) identificaram ainda (em ambos os cimentos) os compostos alita, belita, óxido de magnésio, além de etringita, Ca(OH)_2 e $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

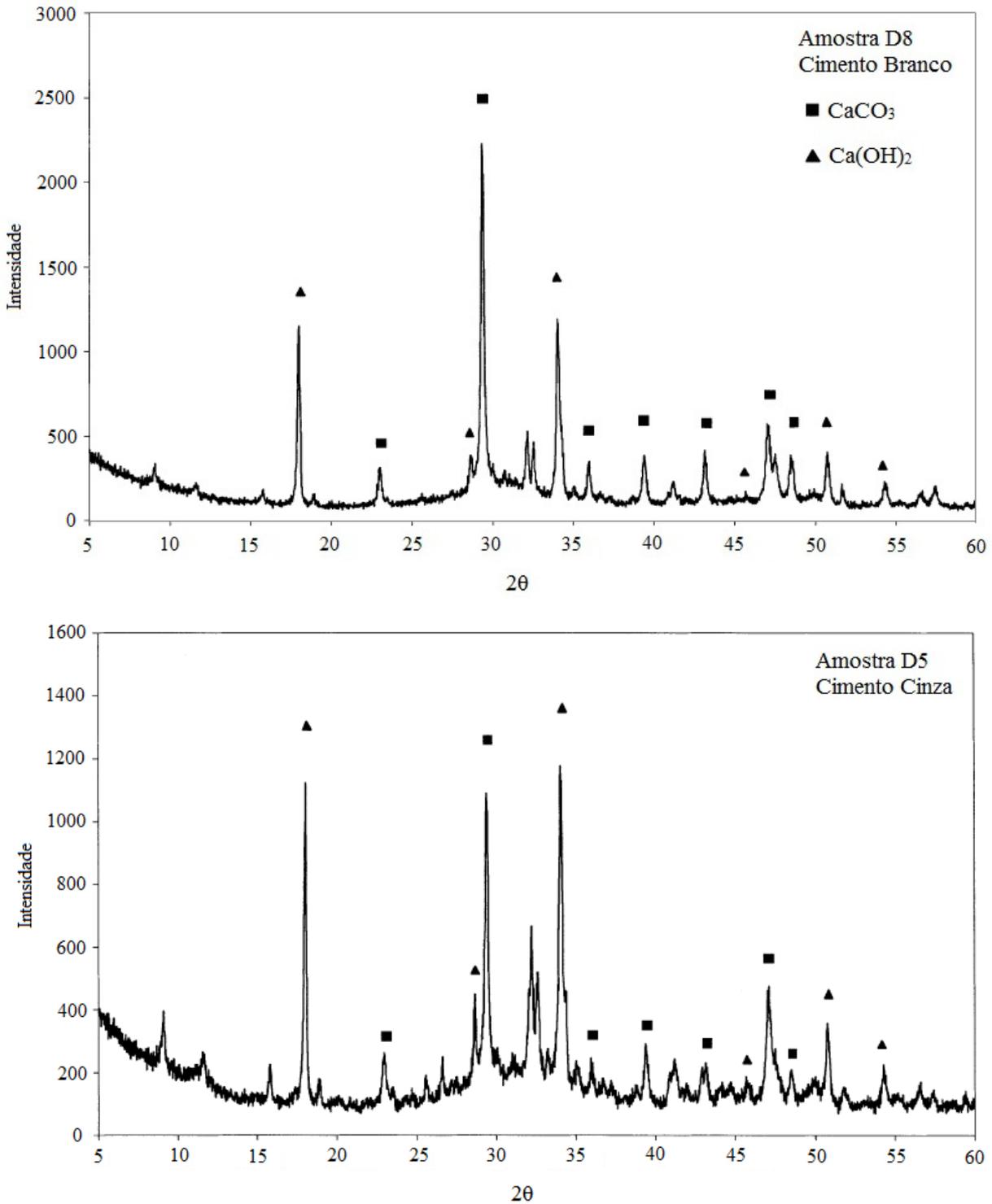


Figura 55 – Difratoograma de pasta de cimento Portland branco (D8) e cimento Portland comum (D5), com 5 meses de idade.

Fonte: Sora et al (2002).

Tabela 29 – Composição química da fase clínquer dos cimentos testados por Sora et al (2002)

Clínquer	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	SO₃	MgO	K₂O	Na₂O	Perda ao Fogo*	Perda ao Fogo**
Branco	68,6	23,8	3,95	0,19	-	0,98	0,14	0,77	0,68	10,81
Cinza	60,94	20,56	4,97	2,53	3,16	2,53	1,01	1,25	3,91	-

*Perda ao fogo referente à fase clínquer.

** Perda ao fogo referente ao cimento.

Fonte: Sora et al (2002).

De Weerdt et al (2011) estudaram os efeitos da adição de baixos teores de fíler (5%) na hidratação de cimentos compostos com cinza volante. As amostras de pasta (Tabela 30) foram analisadas por difração de raios X.

Tabela 30 – Nome e proporção das misturas investigadas por De Weerdt et al (2011)

Nome	Cimento Portland	Cinza volante	fíler
OPC	100	-	-
OPC-L	95	-	5
OPC-FA	65	35	-
OPC-FA-L	65	30	5

Fonte: De Weerdt et al. (2011).

Os autores concluíram que, para as misturas com fíler, os aluminatos remanescentes reagem com o carbonato de cálcio e formam tanto hemicarbonato quanto monocarbonato, como se observa na figura 56. Neste caso, a etringita não se decompõe e, portanto, está em maior quantidade do que nas misturas sem fíler. Essa conclusão pode ser aplicada nesta pesquisa e, embora não se tenha um cimento sem adição de fíler para comparação, a presença de etringita é notada em ambas as amostras de referência.

Ao estudar o efeito da adição de 15% de fíler calcário no cimento quanto aos produtos de hidratação, Voglis et al (2005) perceberam que há a formação de monocarbonato desde o primeiro até o 28° dia de hidratação (figura 57).

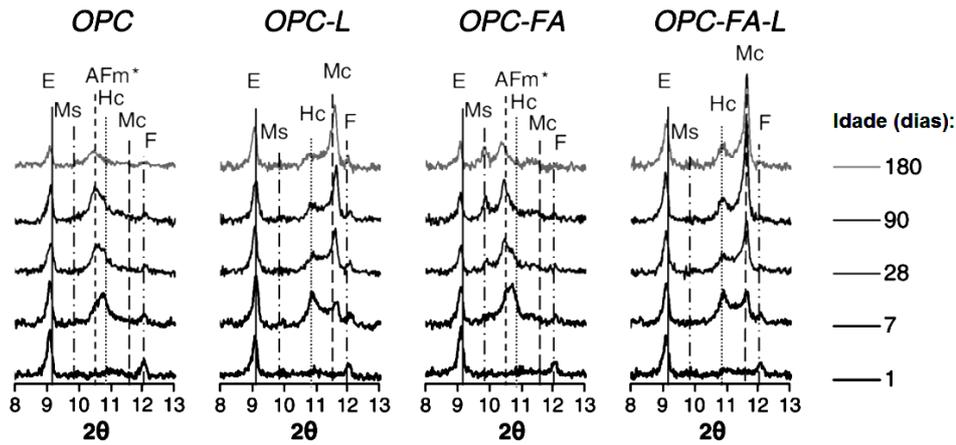


Figura 56 – Difratoformas das misturas idades de 1, 7, 28, 90 e 180 dias. (E) etringita, (Ms) monossulfato, (Hc) hemicarbonato, (Mc) monocarbonato, (F) ferrita e (AFm*) hidróxi-AFm.

Fonte: De Weerd et al. (2011).

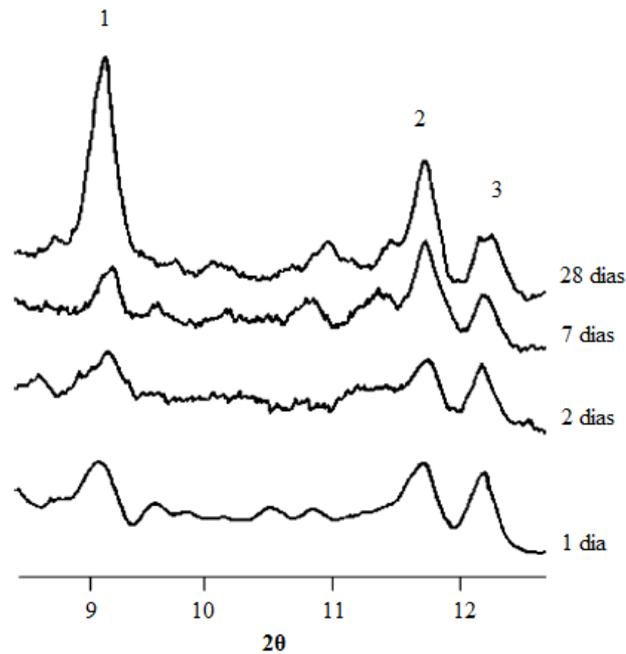


Figura 57 – Difratoformas de pastas de cimento com filler calcário (15%). 1=etringita; 2=monocarboaluminato hidratado; 3=hidrato de Ca-Al-Si.

Fonte: Voglis et al. (2005).

Os difratoformas das pastas de cimento cinza e branco imersas em solução de sulfato estão ilustrados nas Figura 58 e 59, respectivamente.

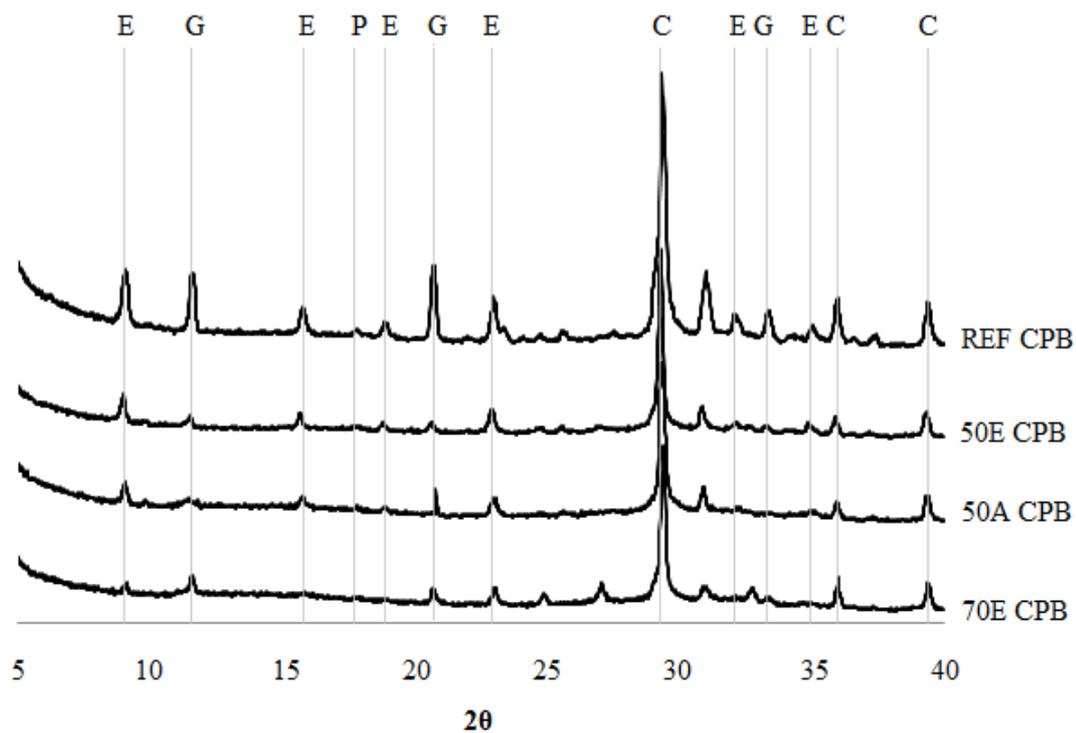


Figura 58 – Difratoograma das pastas de cimento CPB imersas em solução de sulfato de sódio por dois anos. E=etringita; P=portlandita; C=calcita; G=sulfato de cálcio

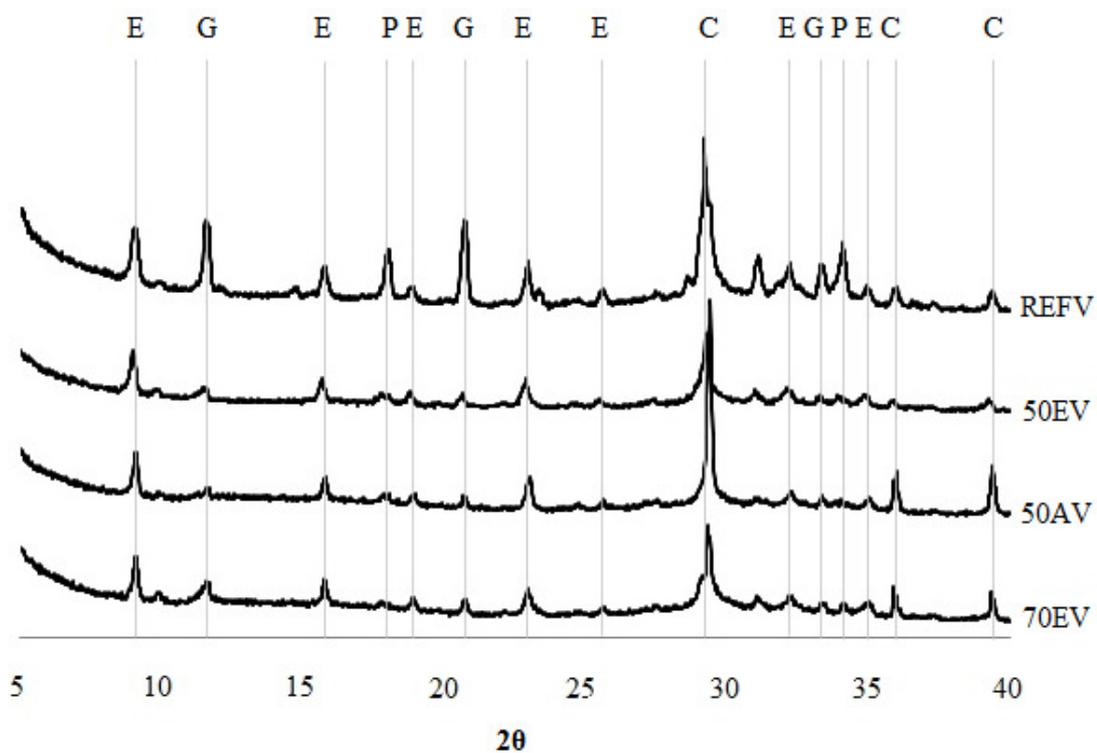


Figura 59 – Difratoograma das pastas de cimento CPV imersas em solução de sulfato de sódio por dois anos. E=etringita; P=portlandita; C=calcita; G=sulfato de cálcio.

Primeiramente, observam-se a presença de sulfato de cálcio e etringita como os principais produtos de degradação devido ao ataque por sulfato de sódio, o que se assemelha ao encontrado por Gonzáles e Irassar (1998).

Nas pastas de CPB não foi detectado Ca(OH)_2 , porque, provavelmente foi consumido nas reações com o sulfato, o está de acordo com os resultados encontrados por Skarapoulou et al. (2009), que pesquisaram os produtos de degradação em pastas de cimento com fíler calcário imersas em solução de sulfato de magnésio.

A substituição do cimento por escória provocou alterações nos difratogramas. Nas amostras com CPB, ocorreu uma diminuição da intensidade dos picos tanto de etringita quanto de sulfato de cálcio, o que se correlaciona com os resultados de expansão analisados anteriormente. Gollop e Taylor (1996a), ao analisarem as diferenças entre o ataque por sulfato de sódio em pastas de cimento puro e em pastas de cimento composto com escória, também verificaram uma redução na formação de sulfato de cálcio nesta última. Segundo eles, isso pode ser atribuído ao menor teor de CH e menor razão Ca/Si do C-S-H nas amostras com escória. Brown (1989 apud GOLLOP e TAYLOR, 1996a) (já citado na página 80), sugere a necessidade de altas concentrações de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} para que o sulfato de cálcio seja estável, o que normalmente não ocorre nas misturas com escória. Bakharev, Sanjayan e Cheng (2002) não detectaram a presença de sulfato de cálcio nas amostras de concreto de escória álcali-ativada submetidas à solução de sulfato de sódio por 12 meses, conforme exposto nas páginas 84 e 85.

Nas amostras com CPV-ARI, observou-se a mesma tendência de redução na formação de sulfato de cálcio com a presença da escória.

A figura 60 apresenta um comparativo dos difratogramas das duas amostras de referência imersas em solução de sulfato de sódio.

No CPB foi detectado apenas traços de portlandita, enquanto que no CPV-ARI pode-se perceber nitidamente os picos característicos desse composto. Quanto à calcita, picos mais intensos foram observados no CPB, o que pode estar relacionado com o maior teor de adição carbonática neste cimento.

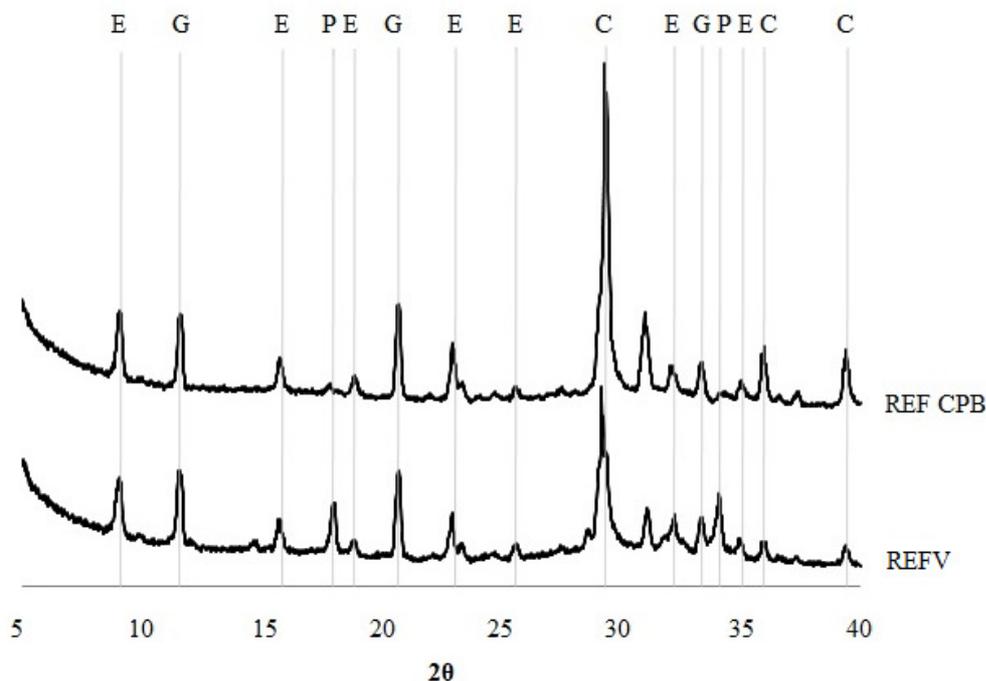


Figura 60 – Difratograma das pastas de referência imersas em solução de sulfato de sódio por 24 meses. E=etringita; G=sulfato de cálcio; P=portlandita; C=calcita

A Figura 61 apresenta a comparação entre os difratogramas da pasta de cimento branco, em água com cal e em solução de sulfato. A mesma comparação é feita com os difratogramas das pastas de cimento cinza, na Figura 62.

Pode-se perceber que houve um consumo do CH para a formação dos produtos de deterioração (sulfato de cálcio e etringita). Outra observação é que os picos de calcita são muito mais intensos na amostra retirada da superfície da pasta deteriorada (exposta à solução de sulfato) do que na amostra retirada do interior do corpo-de-prova (pasta armazenada em água com cal). Irassar, Bonavetti e González (2003) analisaram, por DRX, amostras do interior e da superfície de corpos-de-prova de argamassas (cimento Portland com fíler calcário) imersos em solução de sulfato de sódio (pH=7) por 2 anos e constataram um decréscimo na intensidade dos picos de calcita da superfície para o interior dos corpos-de-prova (atingindo, então, um nível constante, correspondente ao teor de adição carbonática). Segundo eles, o consumo do CH provocado pela formação de sulfato de cálcio é acompanhado pela deposição de cristais de calcita. Em estudo semelhante com concretos, Wee et al (2000) também observaram picos de calcita mais intensos no difratograma da superfície deteriorada, comparativamente ao centro do corpo-de-prova.

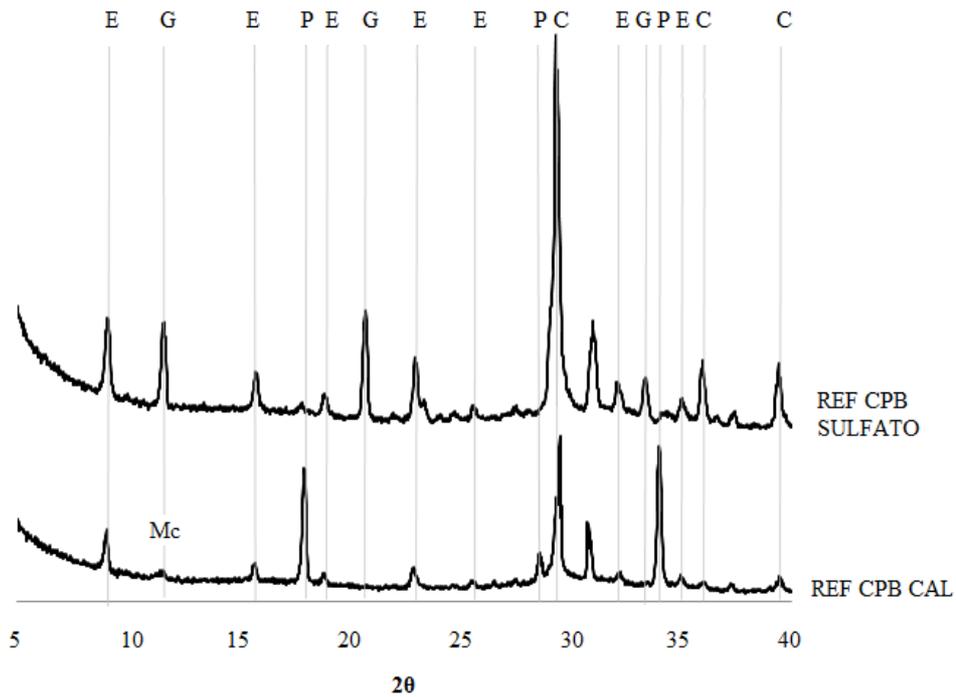


Figura 61 – Difratomogramas das pastas REF CPB imersas em água com cal e em solução de sulfato de sódio.

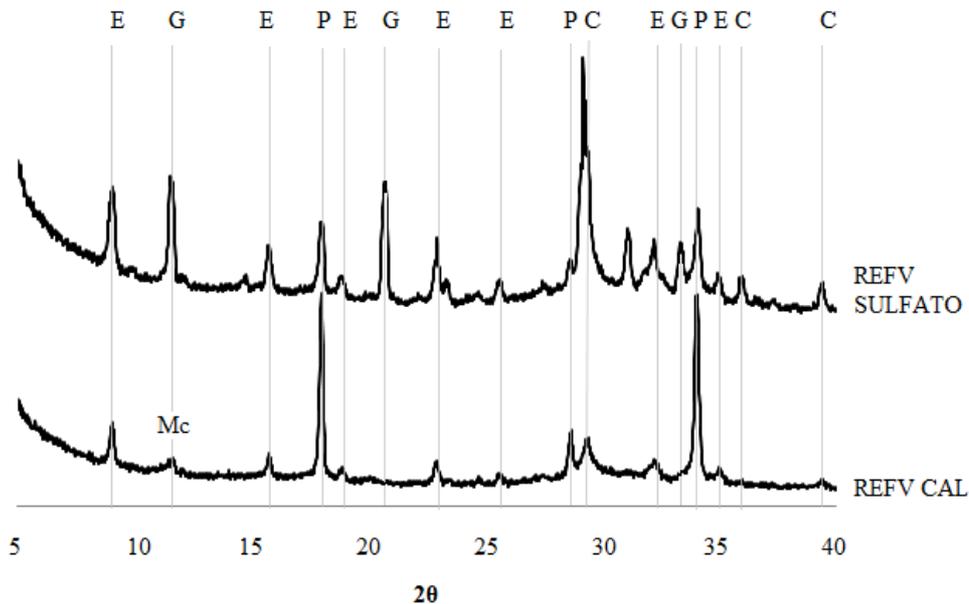


Figura 62 – Difratomogramas das pastas REF V imersas em água com cal e em solução de sulfato de sódio.

Na figura 63, são mostradas as pastas de cimento na idade de 14 meses. À esquerda, pasta imersa em solução de sulfato e, à direita, pasta imersa em água com cal.



REF V



REF CPB



50E V



50E CPB



50A V



50A CPB



70E V



70E CPB

Figura 63 – Fotografias das pastas de cimento e escória com 14 meses.

6.2.2 Análise térmica diferencial

As figuras 64 e 65 trazem os termogramas diferenciais (DTA) das amostras retiradas do interior das pastas de cimento branco e cinza, respectivamente, que estiveram armazenadas em água com cal por 24 meses. Todos os resultados da TG juntamente com a DTA das pastas são apresentados individualmente, na íntegra, no anexo A desta dissertação.

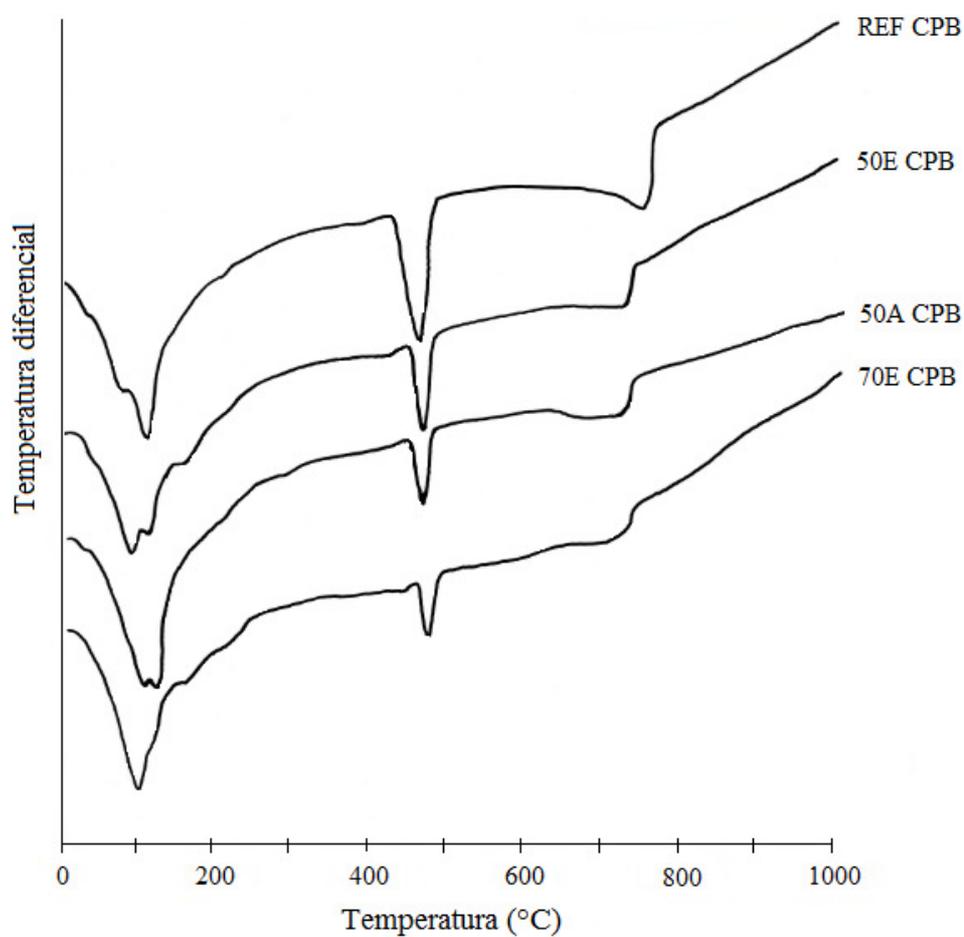


Figura 64 – DTA das amostras de pasta de cimento CPB armazenadas em água com cal por 24 meses.

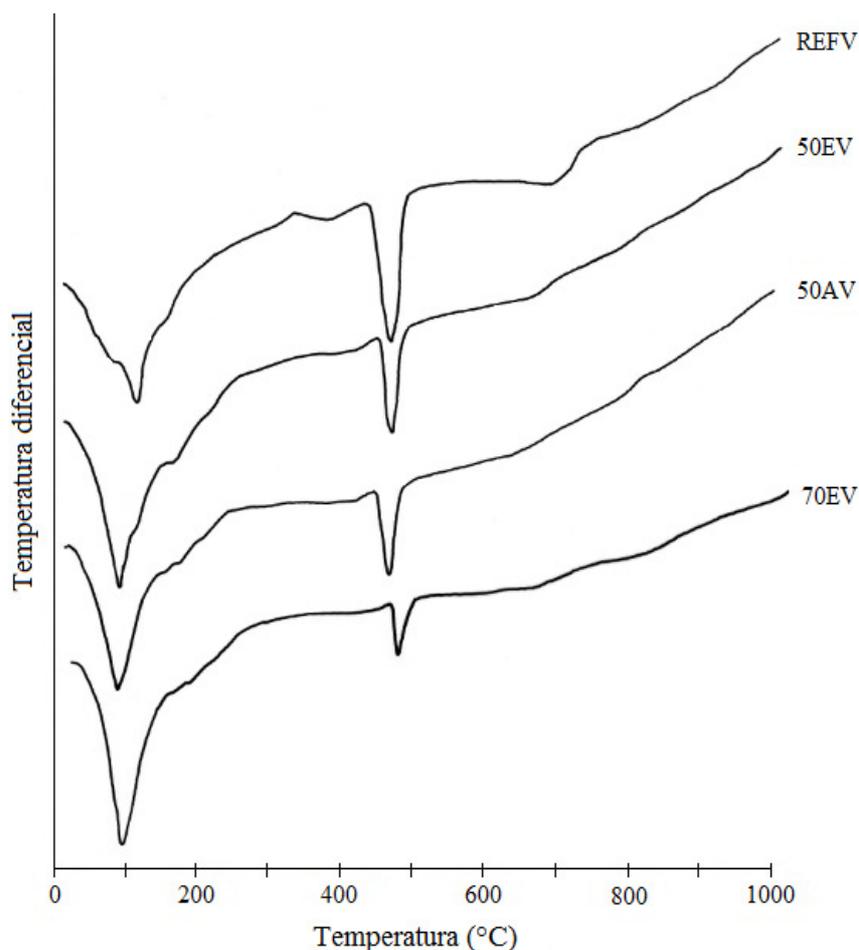


Figura 65 – DTA das amostras de pasta de cimento CPV armazenadas em água com cal por 24 meses

A sobreposição de vários picos endotérmicos na faixa de temperatura de 80 a 200°C, relacionados com a perda de água livre, desidratação parcial do C-S-H e da etringita, dificulta a identificação de cada composto separadamente (RAMACHANDRAN,1965).

Barbosa (2006) também observou uma sobreposição dos picos de decomposição da gipsita, etringita e C-S-H (50 a 225°C), formando um pico único em torno de 125°C. Segundo ele, a causa da sobreposição estaria na taxa de aquecimento utilizada (10°C/min), que deveria ser reduzida para se aumentar a resolução.

Embora a sobreposição dos picos endotérmicos dificulte a identificação de alguns compostos, pode-se notar claramente que o aumento no teor de escória levou a uma redução nos picos endotérmicos da desidratação do CH (450°C até 550°C), devido às reações pozolânicas e ao efeito diluição, como igualmente observado por meio da técnica de DRX. A

mesma tendência é observada com o pico endotérmico da decomposição da calcita (700°C até 900°C).

As figuras 66 e 67 trazem as curvas termodiferenciais (DTA) das amostras retiradas da superfície das pastas de cimento branco e cinza, respectivamente, que estiveram em contato com a solução de sulfato de sódio por 24 meses.

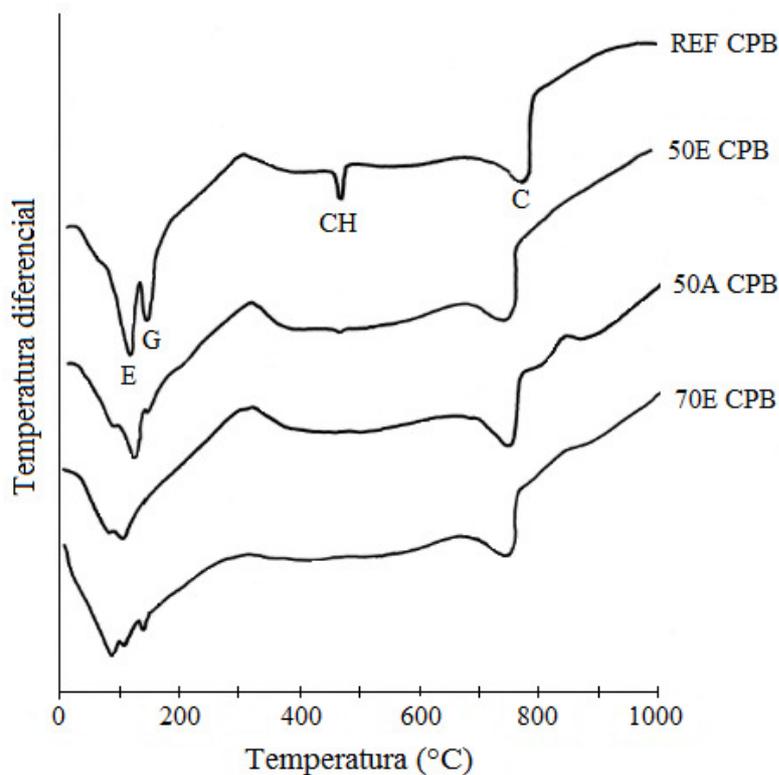


Figura 66 – DTA dos produtos de deterioração das pastas de cimento branco armazenadas em solução de sulfato por 24 meses. G=sulfato de cálcio; E=etringita; CH=hidróxido de cálcio; C=calcita.

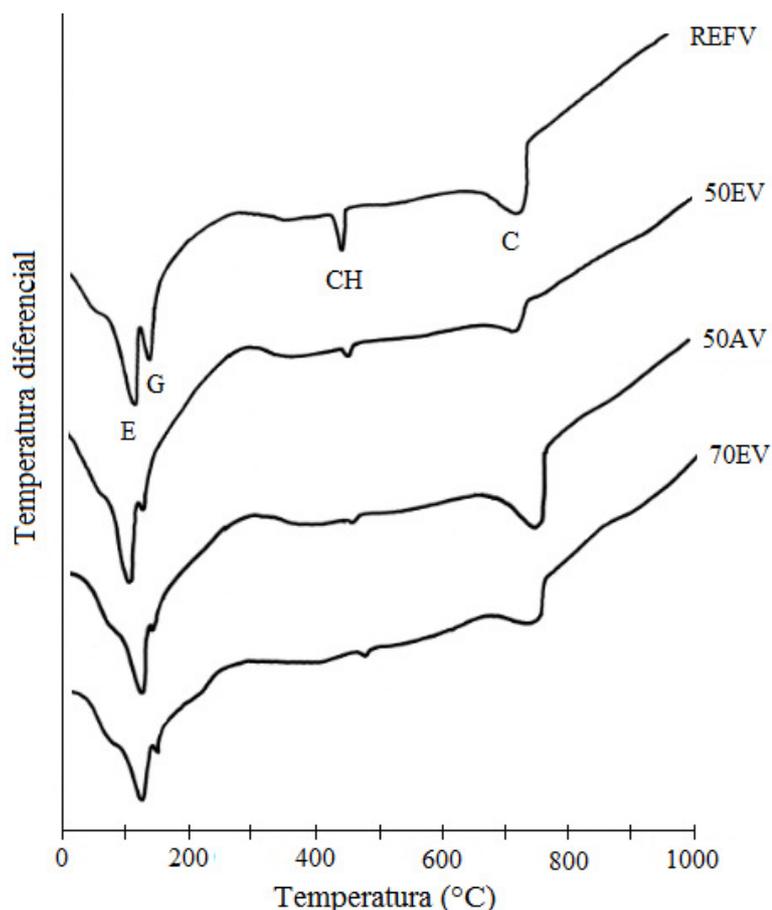


Figura 67 – DTA dos produtos de deterioração das pastas de cimento CPV armazenadas em solução de sulfato por 24 meses. G=sulfato de cálcio; E=etringita; CH=hidróxido de cálcio; C=calcita.

Em comparação com as figuras 64 e 65, é possível visualizar a redução nos picos endotérmicos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que, conforme Wee et al (2000) e Katsioti et al (2011), sugere o consumo da portlandita nas reações de formação de sulfato de cálcio e etringita.

Os picos endotérmicos nas faixas de temperatura de 120°C - 130°C e 140°C - 170°C podem estar relacionados com a desidratação da etringita (E) e do sulfato de cálcio (G), de acordo com Ramachandran (2001). Sendo assim, nas amostras de CPB, o maior pico de sulfato de cálcio encontra-se na curva da amostra de referência e, nas demais misturas, este pico é bastante reduzido. É possível notar também uma grande diminuição no pico de etringita com a incorporação da escória, como também encontrado por Wee et al (2000) (Figura 68). Nas amostras com CPV-ARI, o maior pico de sulfato de cálcio está na curva da amostra de referência e, com a substituição desse cimento por escória, ocorre uma notável redução do referido pico endotérmico. O pico endotérmico da desidratação da etringita encontra-se bem

pronunciado em todas as amostras de CPV-ARI. Como se pode observar, há grandes semelhanças entre esses resultados e aqueles obtidos pela difração de raios-X, já apresentados nas figuras 58 e 59.

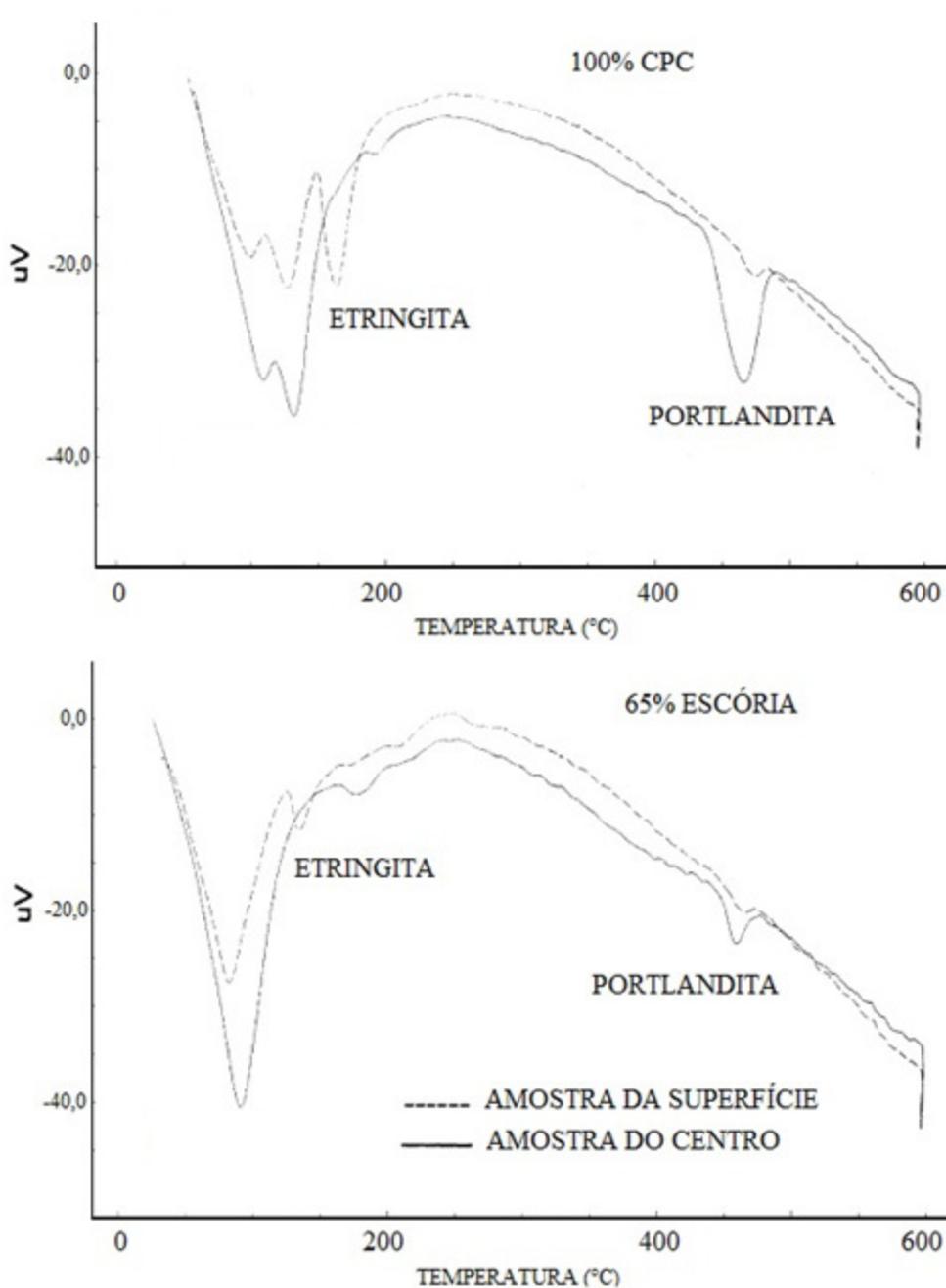


Figura 68 – DTA de amostras de concreto com 100% CPC e com 65% de escória em substituição ao cimento.

Fonte: Wee et al. (2000).

Embora a TG possa fornecer com precisão a porcentagem de CH remanescente nas amostras das pastas em solução de sulfato, conforme apresentado na tabela 27, tal determinação não era o objetivo da pesquisa, visto que durante o processo de extração das amostras pode ter havido uma certa “contaminação” com os produtos da hidratação, como o CH. Em virtude disso, como pode se observar na tabela 27, não há uma tendência clara entre os valores de CH remanescente, nem para os dois tipos de cimento, nem para os diferentes teores de escória.

6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura e a microanálise de raios-X foram utilizadas para a identificação dos produtos formados, na idade de 24 meses, tanto na hidratação em água com cal quanto no ataque por sulfato de sódio nas pastas REF e 50E.

6.2.3.1 Pastas imersas em água com cal

As figuras 69 e 70 mostram as imagens de MEV da superfície fraturada das amostras de referência REFV e REF CPB, respectivamente, curadas em água com cal por 24 meses. As microanálises nos pontos indicados em 1, 2 e 3 (Figura 69) revelaram a presença de cálcio e silício em maiores quantidades do que os demais elementos, sugerindo se tratar de C-S-H (os três pontos apresentaram o mesmo EDS). No ponto 1 da figura 70, sobre os cristais em forma de agulha, a presença de enxofre e alumínio, além de cálcio e silício, sugere a presença de etringita primária, o que poderia confirmar os resultados de DRX na mesma amostra.

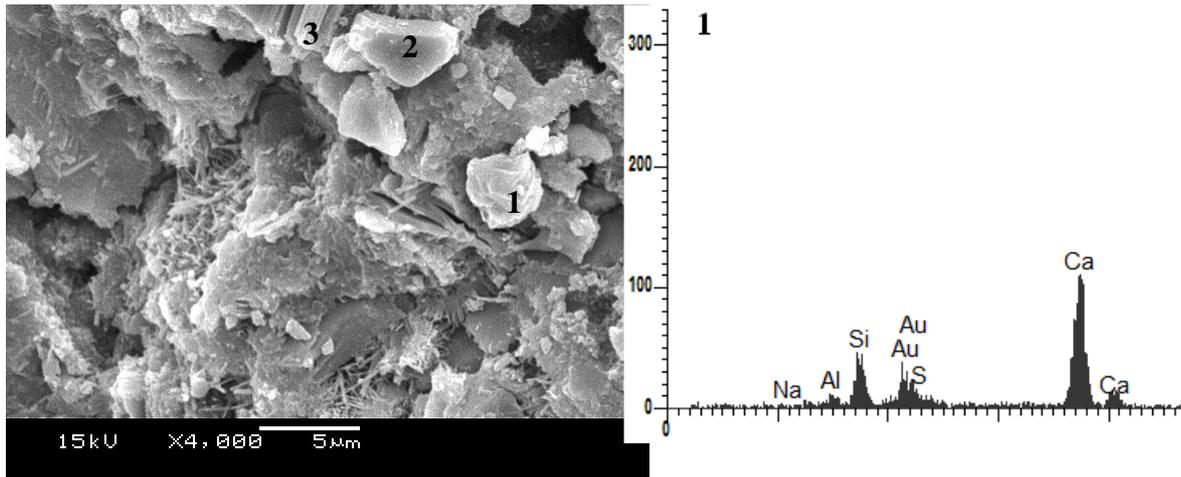


Figura 69 – Fotomicrografia de pastas de cimento REF V imersas por 24 meses em água com cal. O EDS dos pontos 2 e 3 se mostrou similar ao do ponto 1

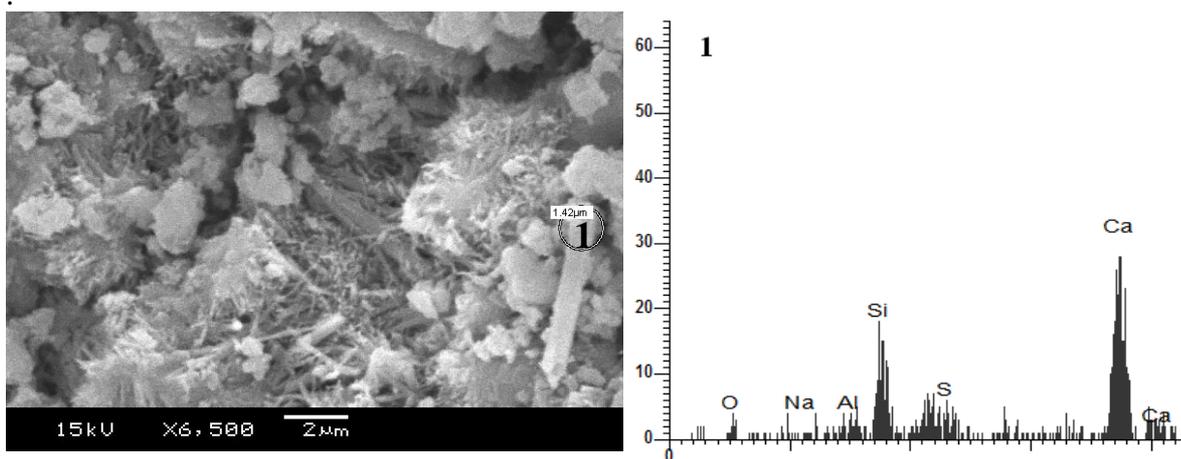


Figura 70 – Fotomicrografia de pastas de cimento REF CPB imersas por 24 meses em água com cal

A figura 71 (a) apresenta a imagem de microscopia eletrônica da amostra REF CPB na qual se observa uma estrutura pouco densa e de caráter acicular. O EDS no ponto 1 revelou a existência de picos intensos de Ca e Si, sugerindo tratar-se de C-S-H. Estrutura similar foi encontrada por ODLER (1998) na superfície fraturada de uma pasta de cimento Portland hidratada com relação $a/c=1,0$. O autor observou que o C-S-H apresentava caráter acicular e estrutura pouco compacta (Figura 71 b).

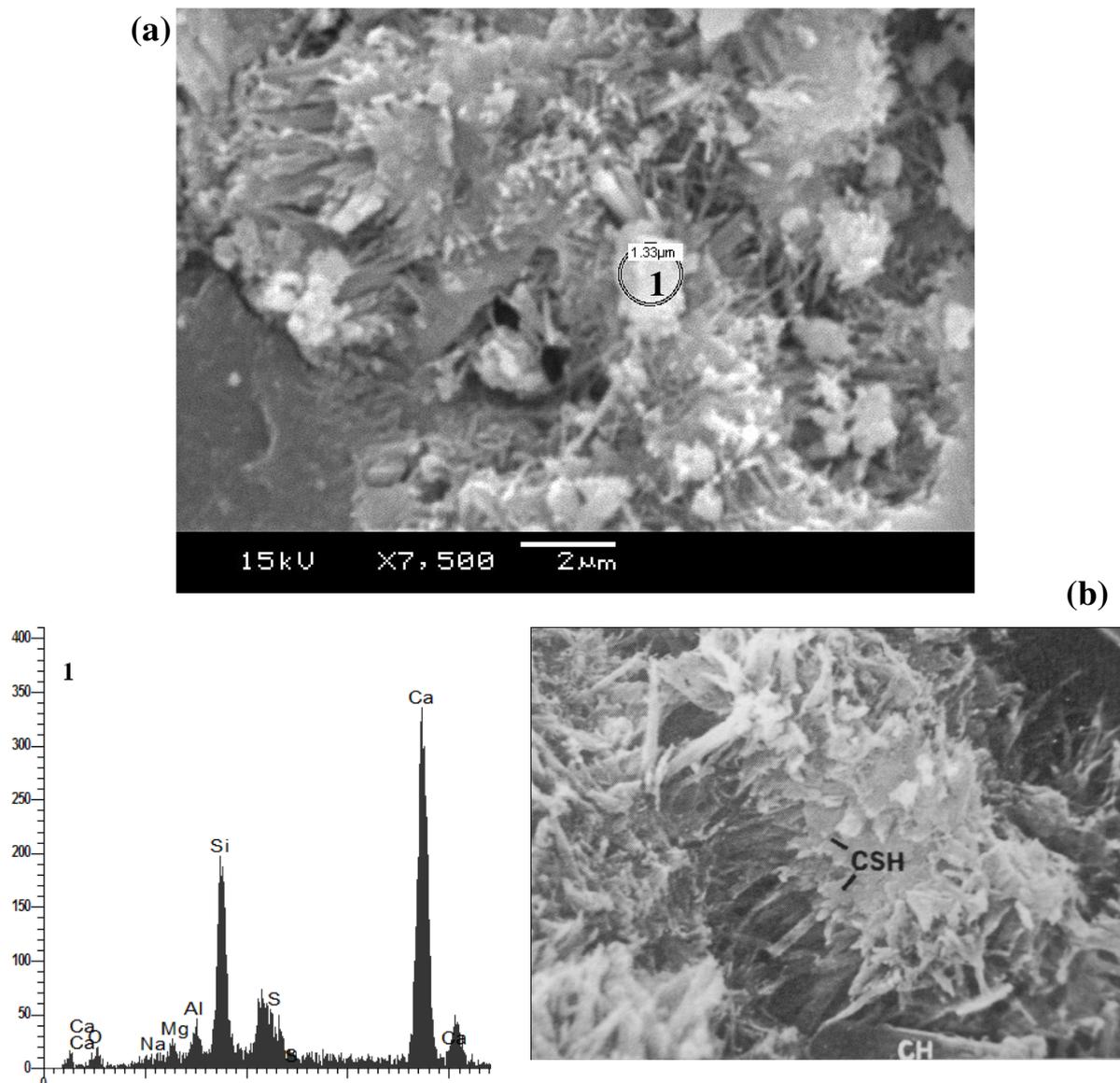


Figura 71 – Imagens de MEV mostrando similaridades na estrutura observada: (a) pasta REF CPB curada em água com cal por 24 meses e (b) superfície fraturada de pasta de cimento Portland hidratada a 20°C, com rel. $a/c=1,0$, indicando a presença de C-S-H de caráter acicular.

Fonte: Odler (1998).

Na figura 72, é apresentada a imagem de MEV da pasta 50EV. Observa-se uma estrutura mais densa do que a da pasta de referência devido à substituição do cimento por escória, que aumenta a compactidade da matriz e a formação de C-S-H. O EDS no ponto 1 sugere a existência do C-S-H.

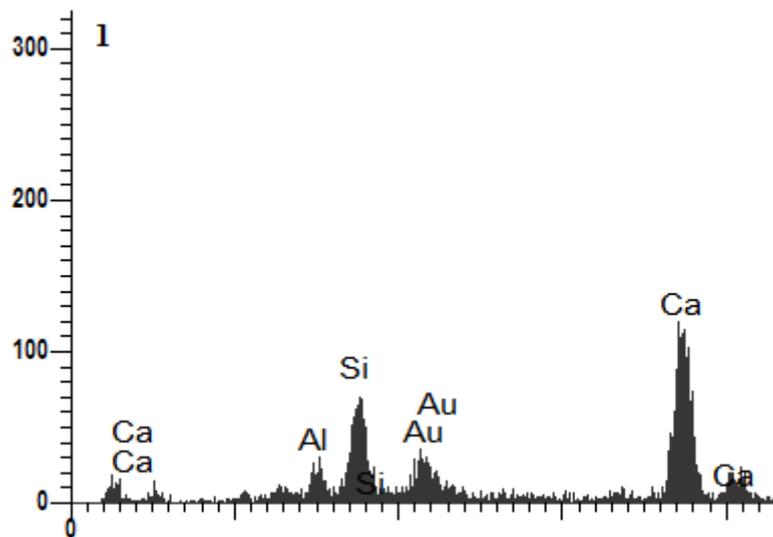
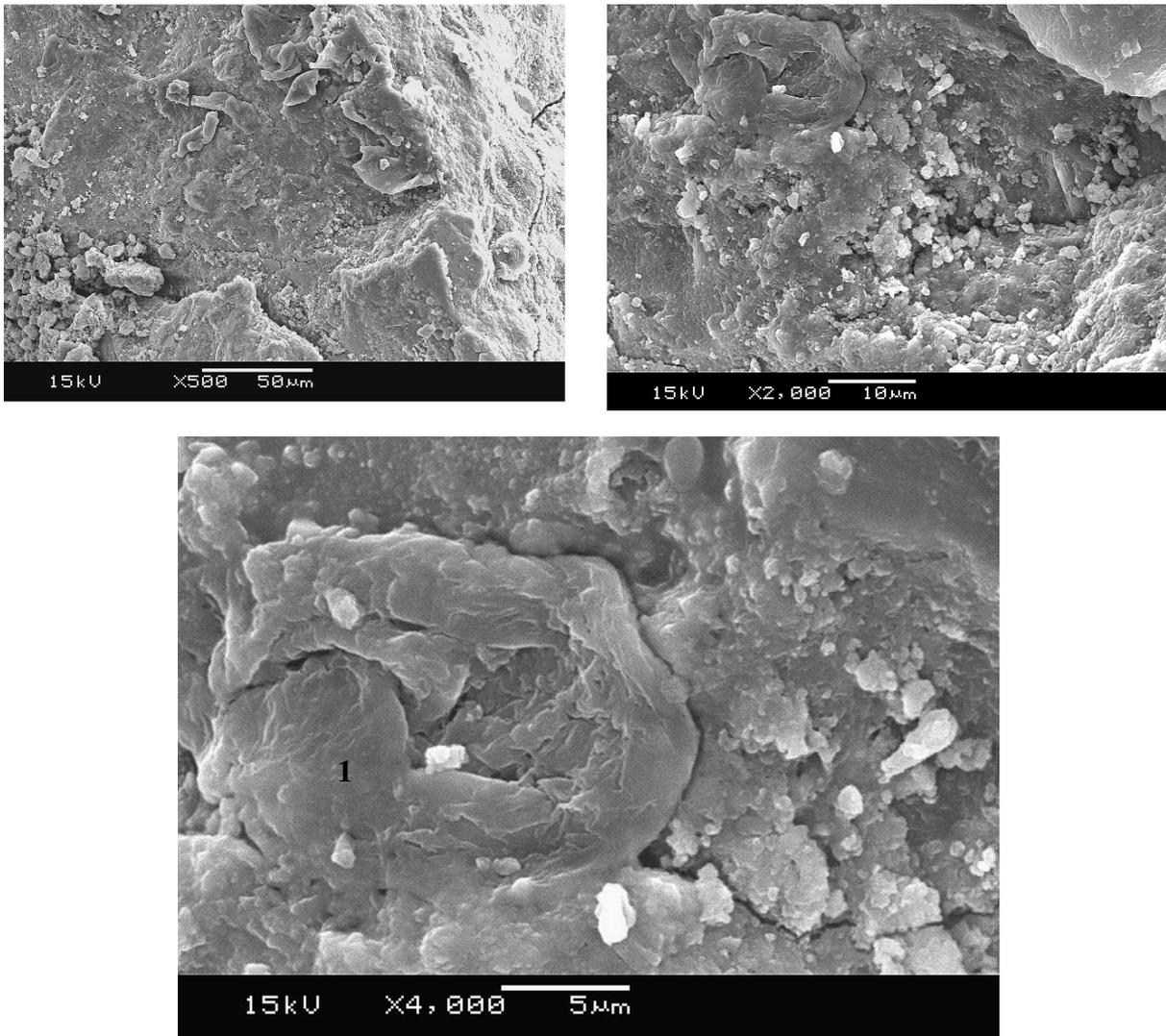


Figura 72 – Fotomicrografia de pasta de cimento 50E V em água com cal por 24 meses.

A amostra com cimento branco e 50% de escória (50E CPB), da mesma forma que a pasta 50EV, também apresentou uma matriz mais densa em comparação com a pasta de referência, como se observa na Figura 73, em decorrência da presença de escória de alto forno. A microanálise no ponto 1 sugere a presença de C-S-H.

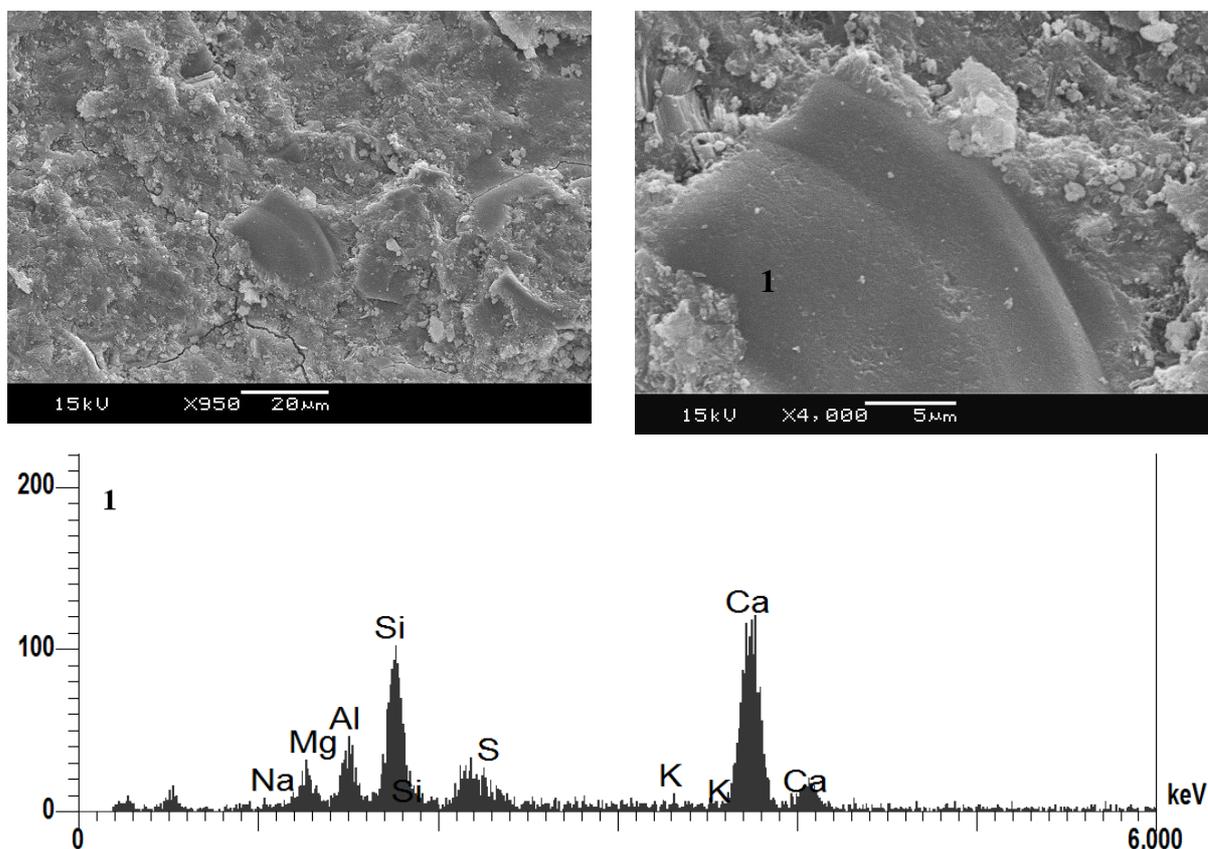


Figura 73 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB em água com cal por 24 meses.

Na mesma amostra (figura 74), foi encontrado um aglomerado de cristais, provavelmente etringita, semelhante ao encontrado por Katsioti et al (2010) em argamassa de cimento branco curada por 180 dias em água com cal (figura 75). A etringita também foi detectada pela análise de DRX, apesar de estar em menores quantidades nas amostras com escória, comparativamente às de referência.

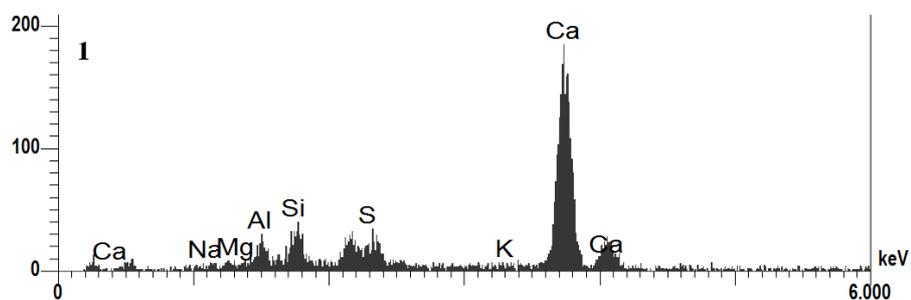
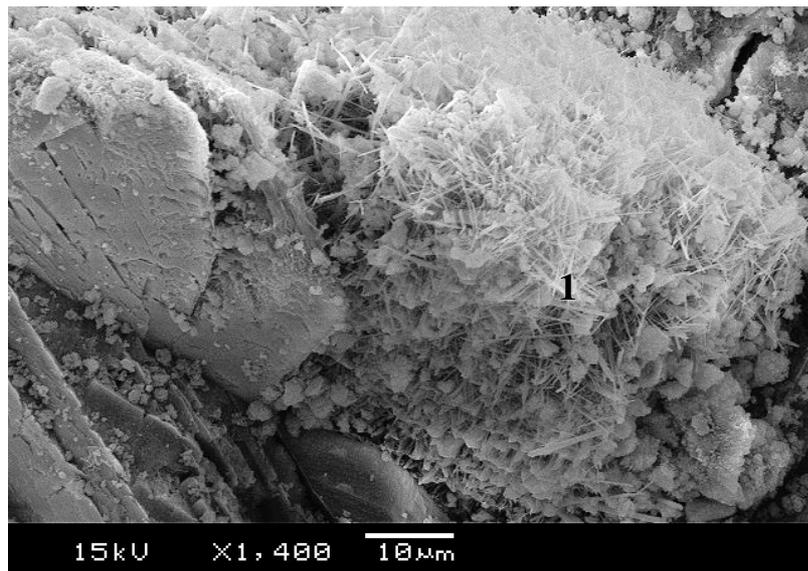


Figura 74 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB imersa em água com cal por 24 meses.

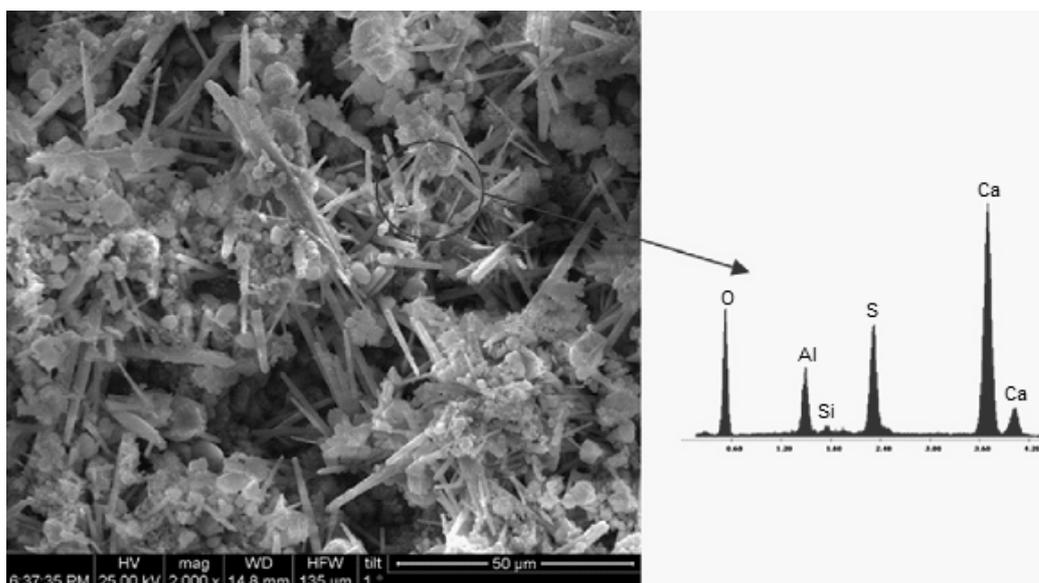


Figura 75 – Fotomicrografia de argamassa de cimento branco aos 180 dias de cura em água saturada com cal.

Fonte: Katsioti et al. (2010).

6.2.3.2 Pastas imersas em solução de sulfato de sódio

As fotomicrografias da pasta REFV (figura 76) mostram uma região deteriorada da amostra, em que foi possível detectar dois tipos de morfologia: grandes cristais prismáticos e cristais menores em formato acicular. A microanálise sobre os cristais em forma de agulha (1) mostrou a predominância dos elementos Ca, Si, Al e S. Pela sua morfologia e pelos elementos químicos encontrados, pode-se sugerir que este composto seja a etringita.

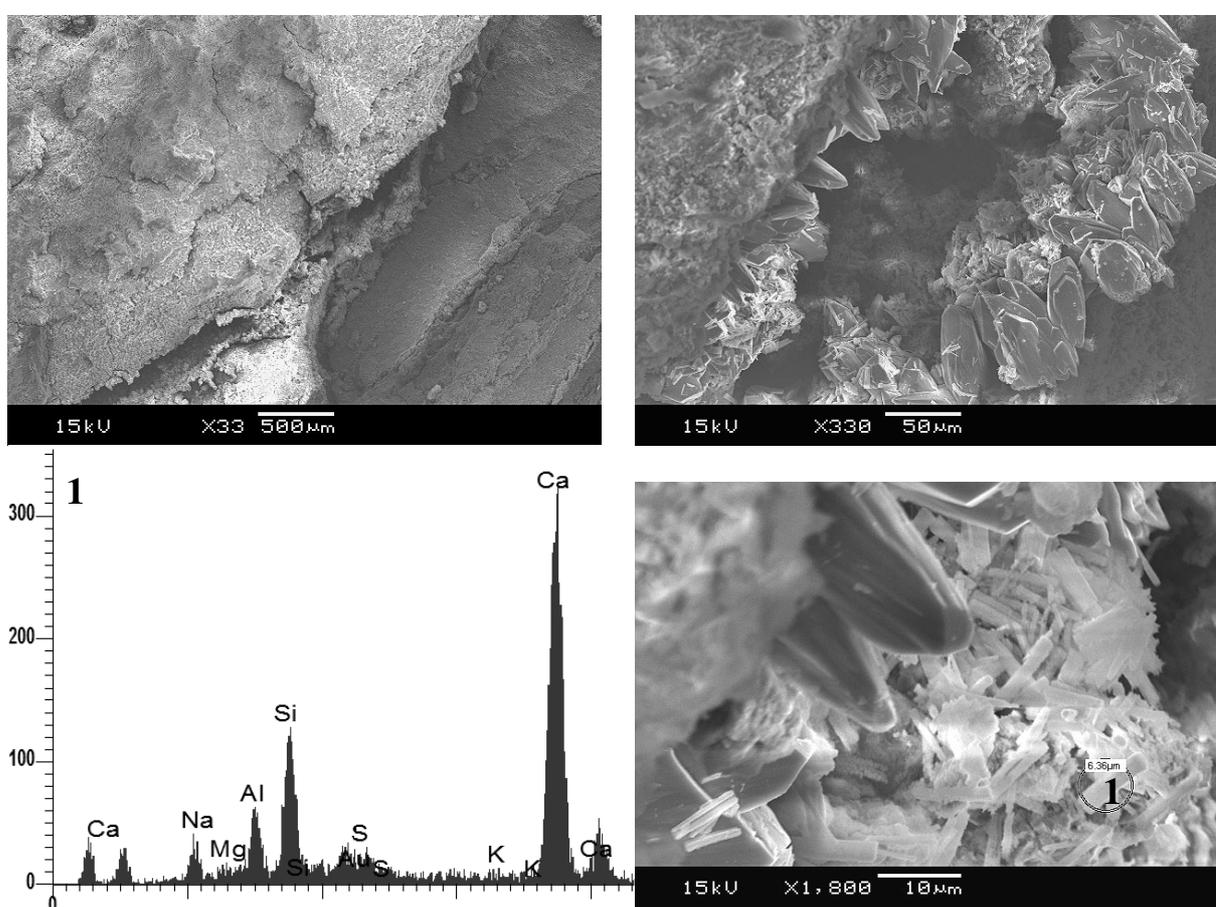


Figura 76 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

Sarkar, Aimin e Jana (2001) explicam que é comum a ocorrência de silício quando se faz a microanálise da etringita (Figura 77), sendo esse Si proveniente do C-S-H circunvizinho ou subjacente, porque a morfologia fibrosa da etringita permite a passagem dos raios-X através de seus cristais.

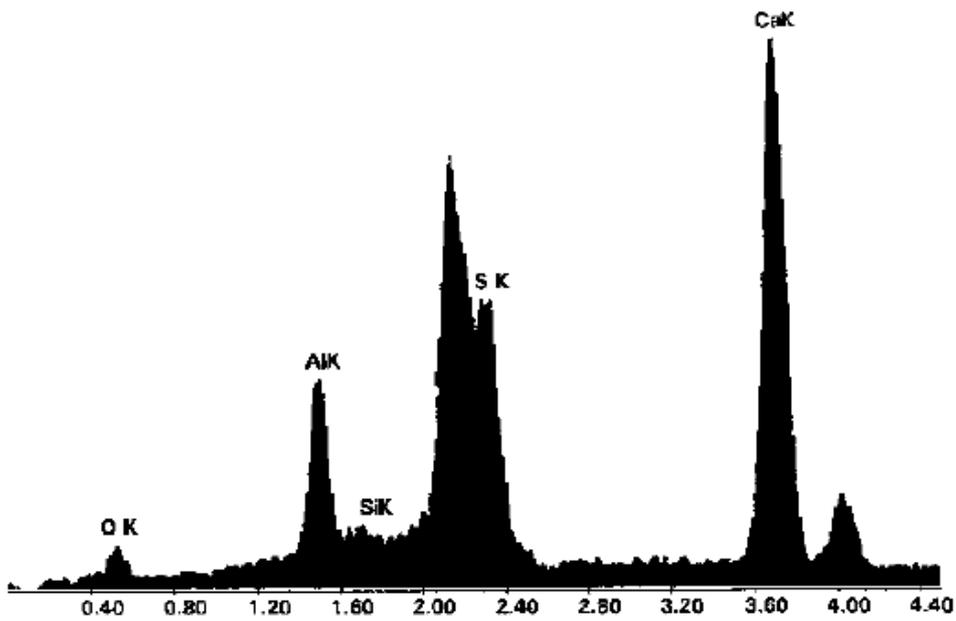


Figura 77 – Espectro de EDS de etringita, mostrando picos de Ca, S, Al e O.

Fonte: Sarkar, Aimin e Jana (2001).

Outra imagem da mesma região (Figura 78), aproximando um pouco mais dos grandes cristais prismáticos, o EDS mostrou um elevado pico de Ca, sugerindo que esses são cristais de CH (ODLER, 1998). O difratograma de raios X da mesma amostra também detectou a presença de CH.

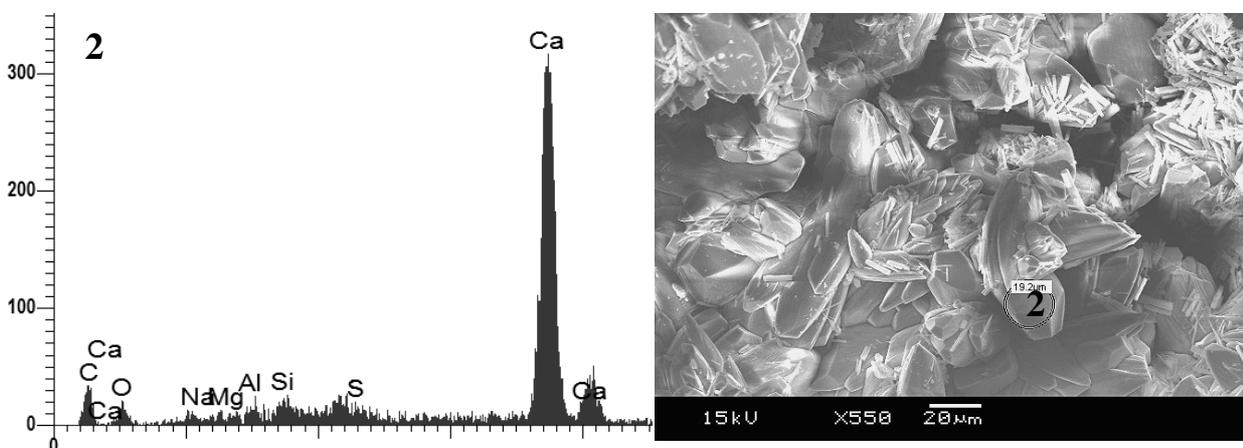


Figura 78 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

Os elevados picos dos elementos S e Ca no EDS da figura 79 (amostra REFV) sugerem a ocorrência de cristais de sulfato de cálcio, conforme Sahmaran et al (2007) (Figura 80).

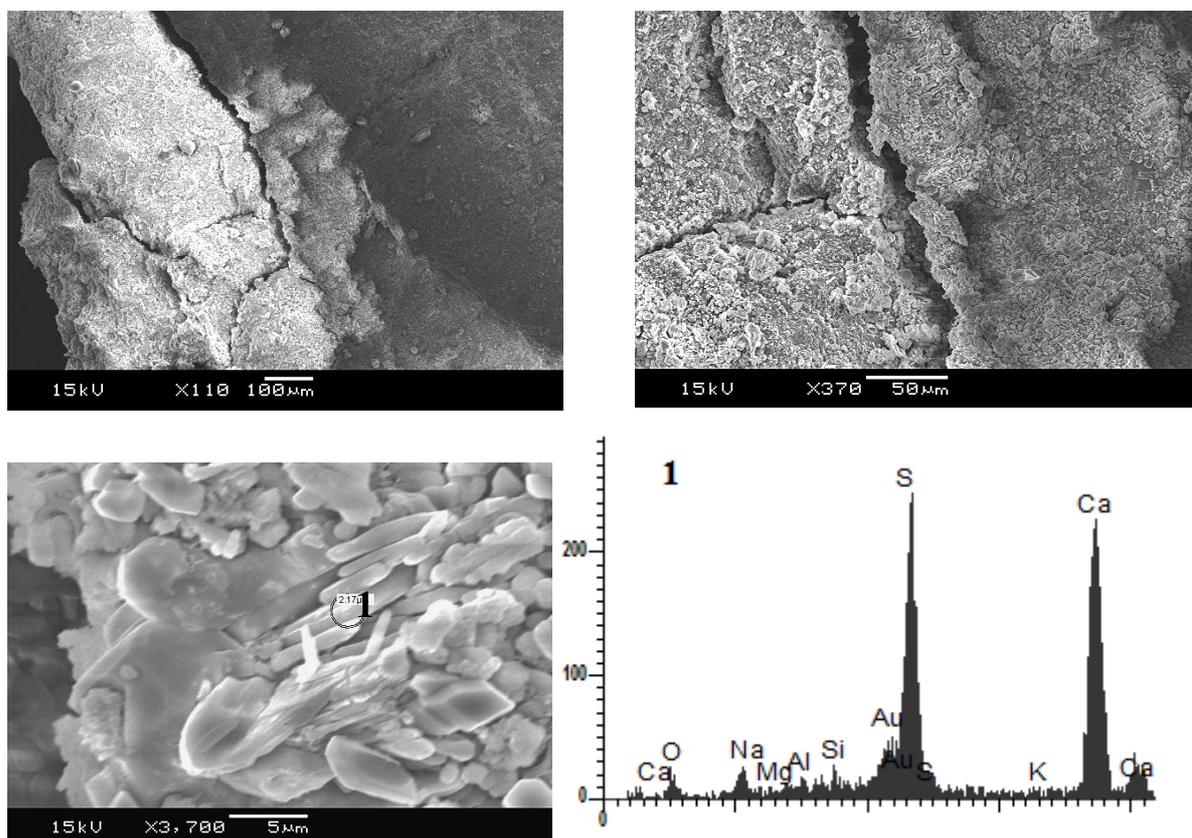


Figura 79 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

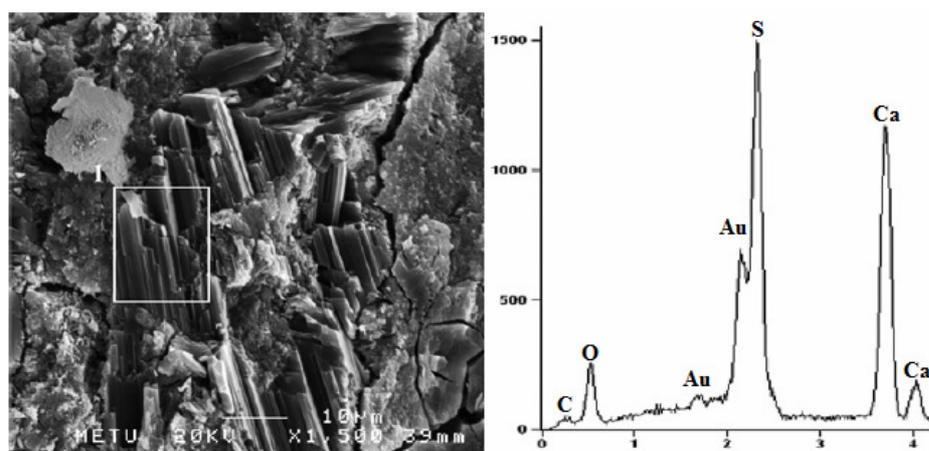


Figura 80 – Imagem de SEM e EDS de pasta deteriorada de cimento Portland comum.

Fonte: Sahmaran et al. (2007).

Compostos de morfologia semelhante aparecem em outra imagem (Figura 81), porém o EDS (ponto 1) indica, além dos elementos S e Ca, o Si, este provavelmente advindo do C-S-H circunvizinho.

A presença de sulfato de cálcio também foi confirmada através da DRX na mesma amostra, como já mostrado.

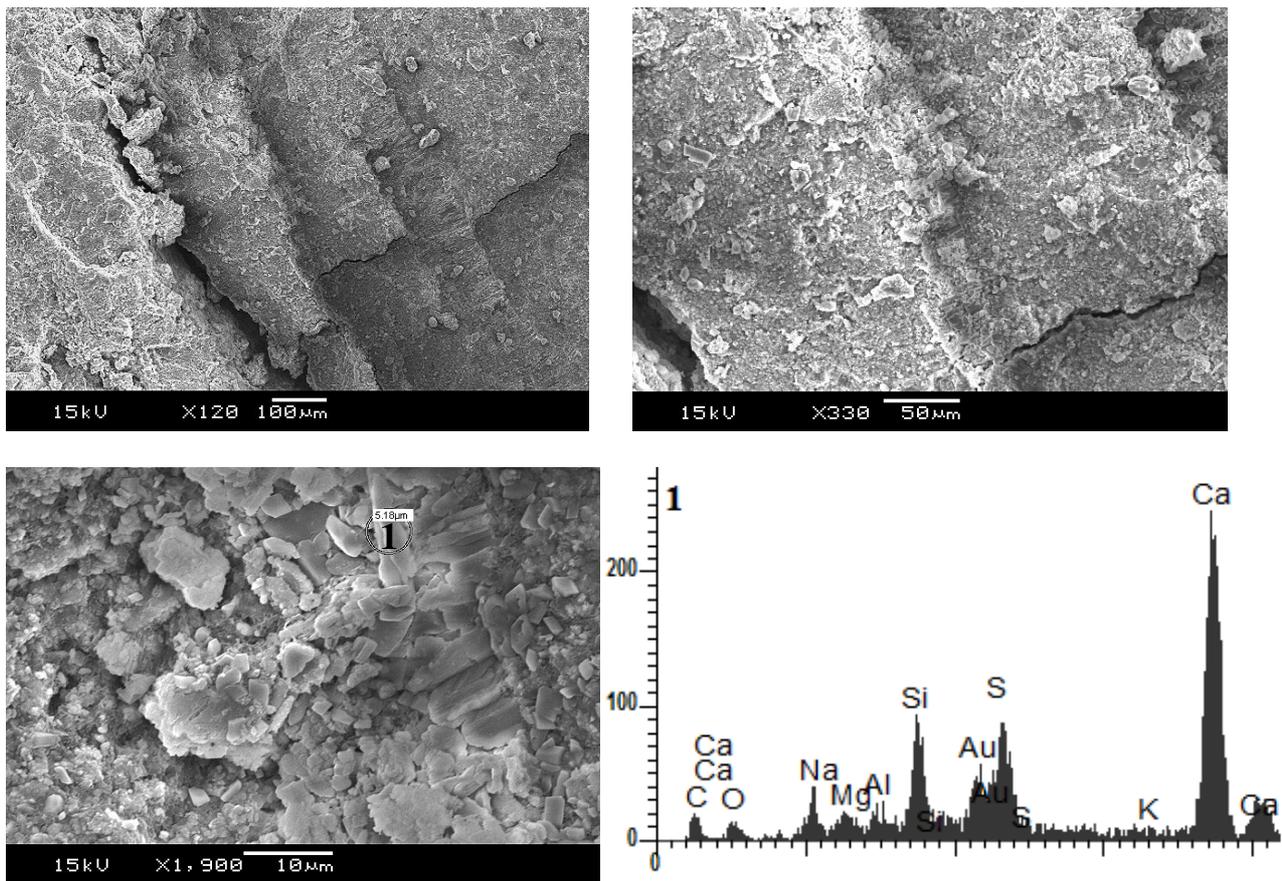


Figura 81 – Fotomicrografia de pasta REF V em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

Na pasta REF CPB (figura 82), observou-se uma camada orientada de cristais. O EDS detectou a presença dos elementos S e Ca, inferindo-se que esse composto seja sulfato de cálcio, e o Si seja proveniente do C-S-H próximo. Esta imagem se assemelha àquela apresentada por Girardi e Di Maggio (2011), que revela a presença de cristais de sulfato de cálcio (figura 83).

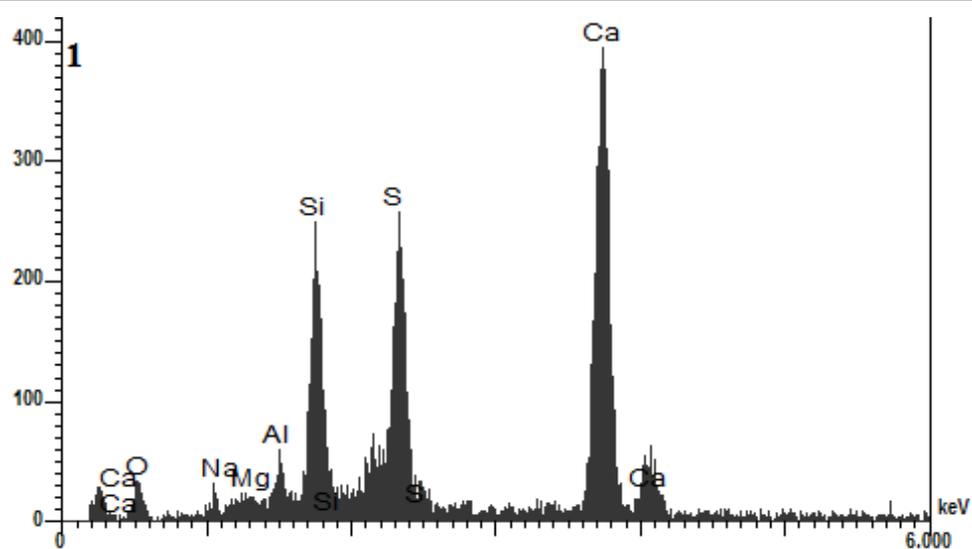
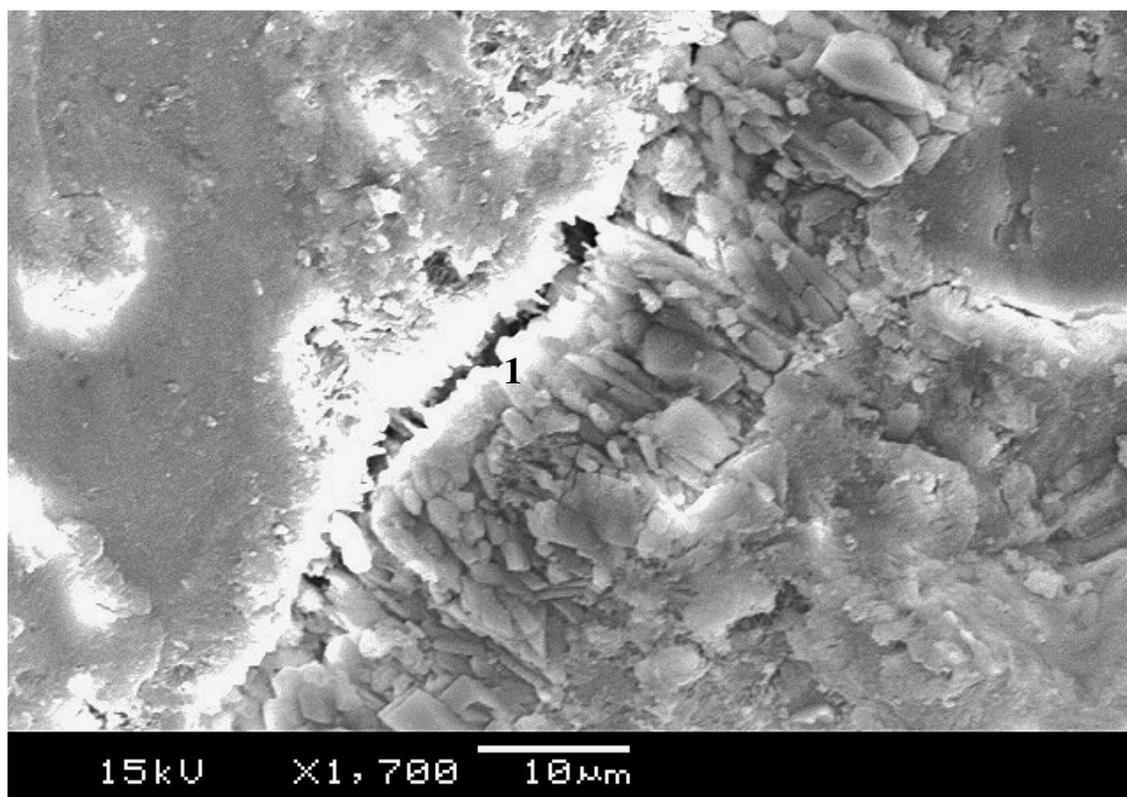


Figura 82 – Fotomicrografia de pasta REF CPB em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

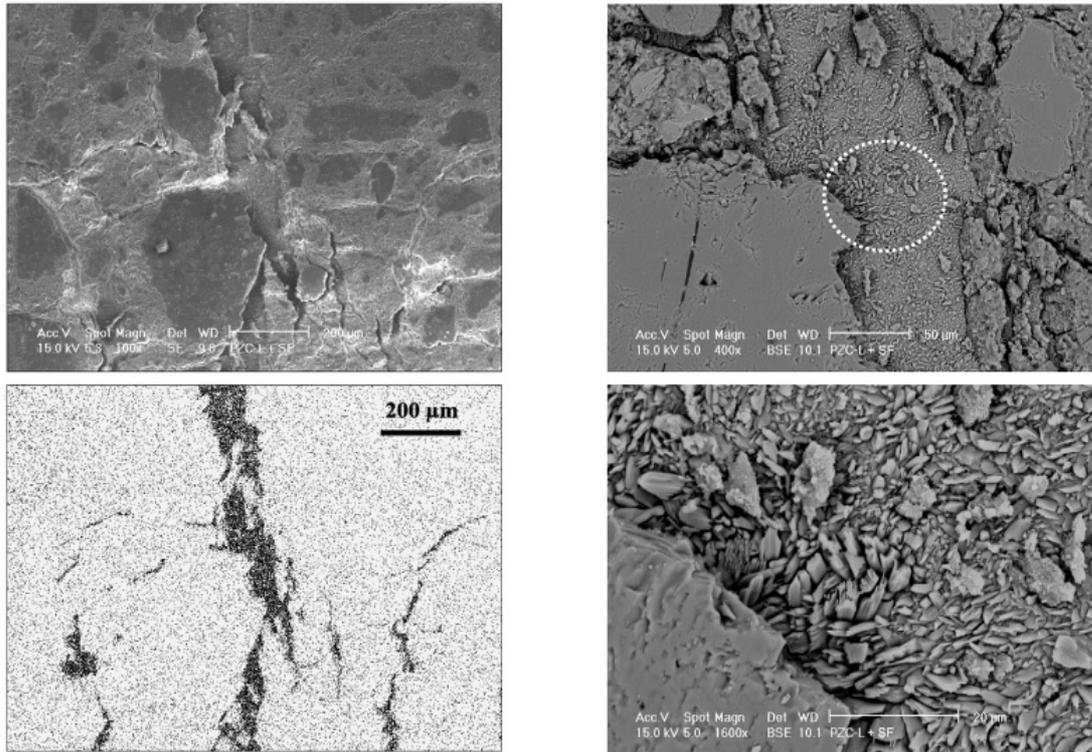


Figura 83 – Imagem de MEV da amostra de concreto PZC-S+SF. O círculo tracejado indica a região ampliada, contendo camadas de cristais de sulfato de cálcio inseridos numa fissura da zona de transição.

Fonte: Girardi e Di Maggio (2011).

A imagem da figura 84 também provém pasta REF CPB. O EDS nos pontos 1 e 2 detectou picos elevados de C e Ca e picos menos intensos de Si e S.

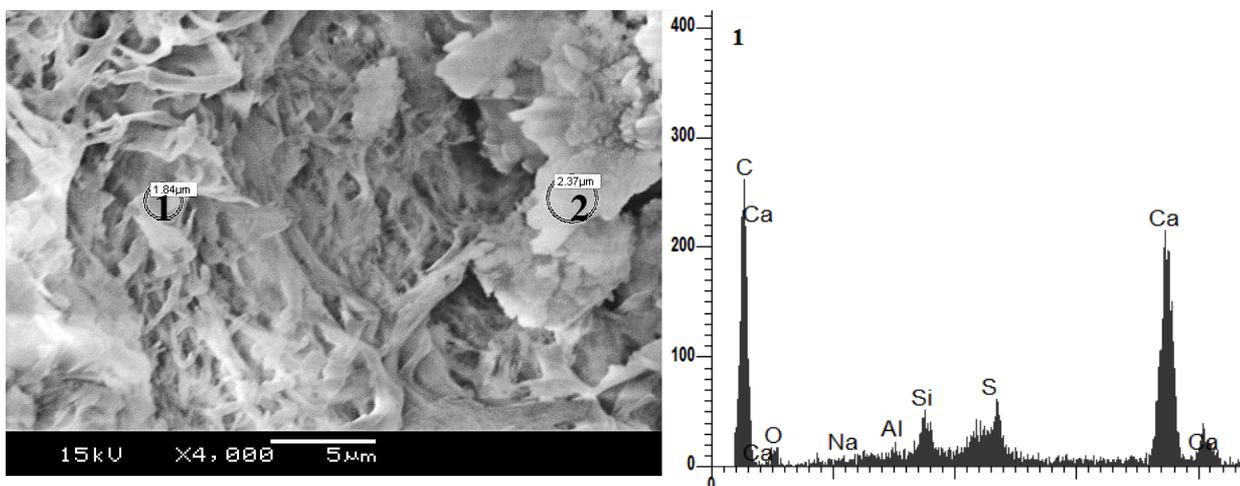


Figura 84 – Fotomicrografia de pasta REF CPB em solução de Na_2SO_4 por 24 meses. O EDS do ponto 2 mostrou-se similar ao do ponto 1.

A estrutura da pasta 50E V é apresentada na figura 85. O EDS da região 1 apontou os elementos Ca e Si com grande intensidade, seguido do S e Al, espectro que se assemelha ao encontrado em outra região da mesma amostra (Figura 86, pontos 1 e 2), porém com morfologia distinta.

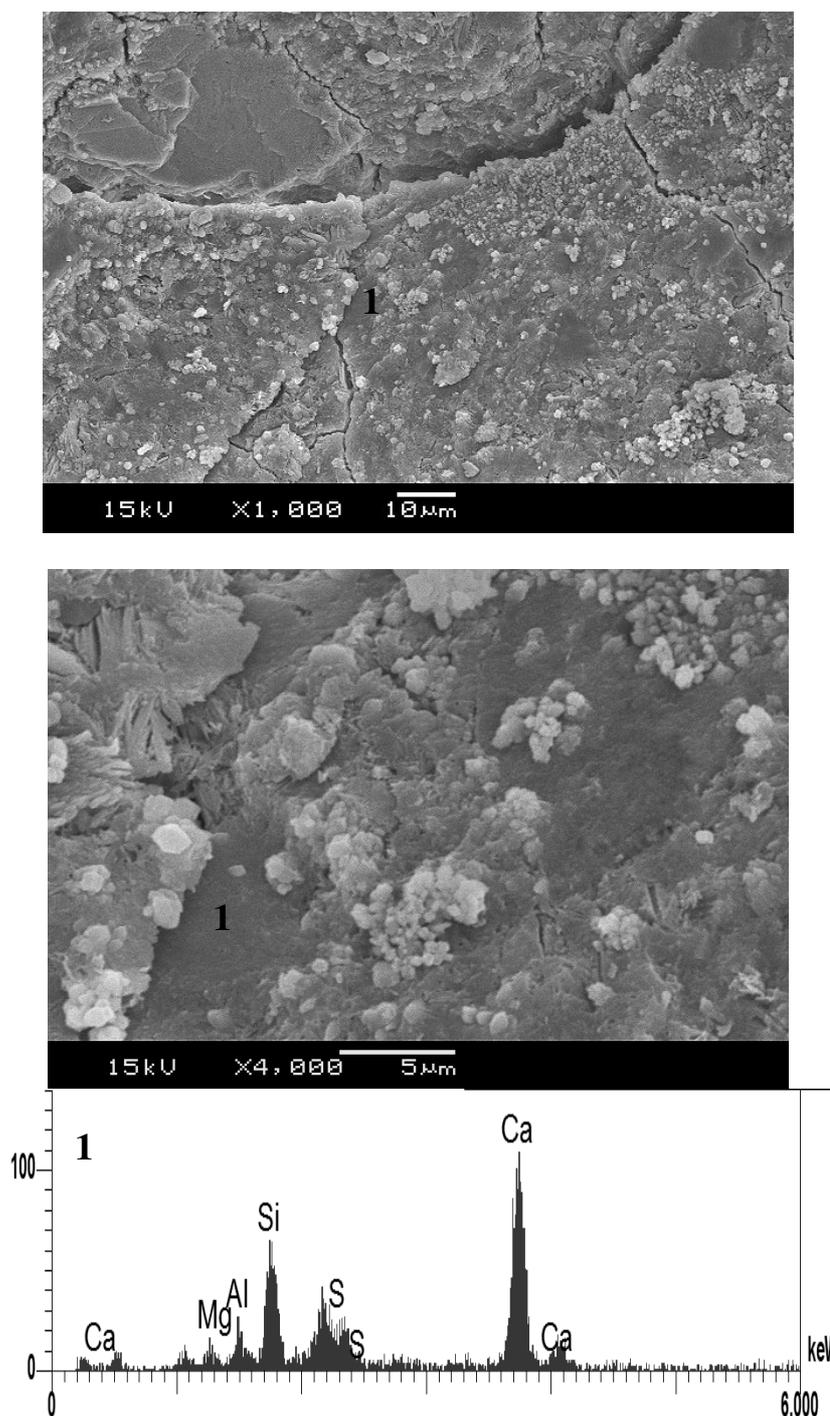


Figura 85 – Fotomicrografia de pasta 50E V em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

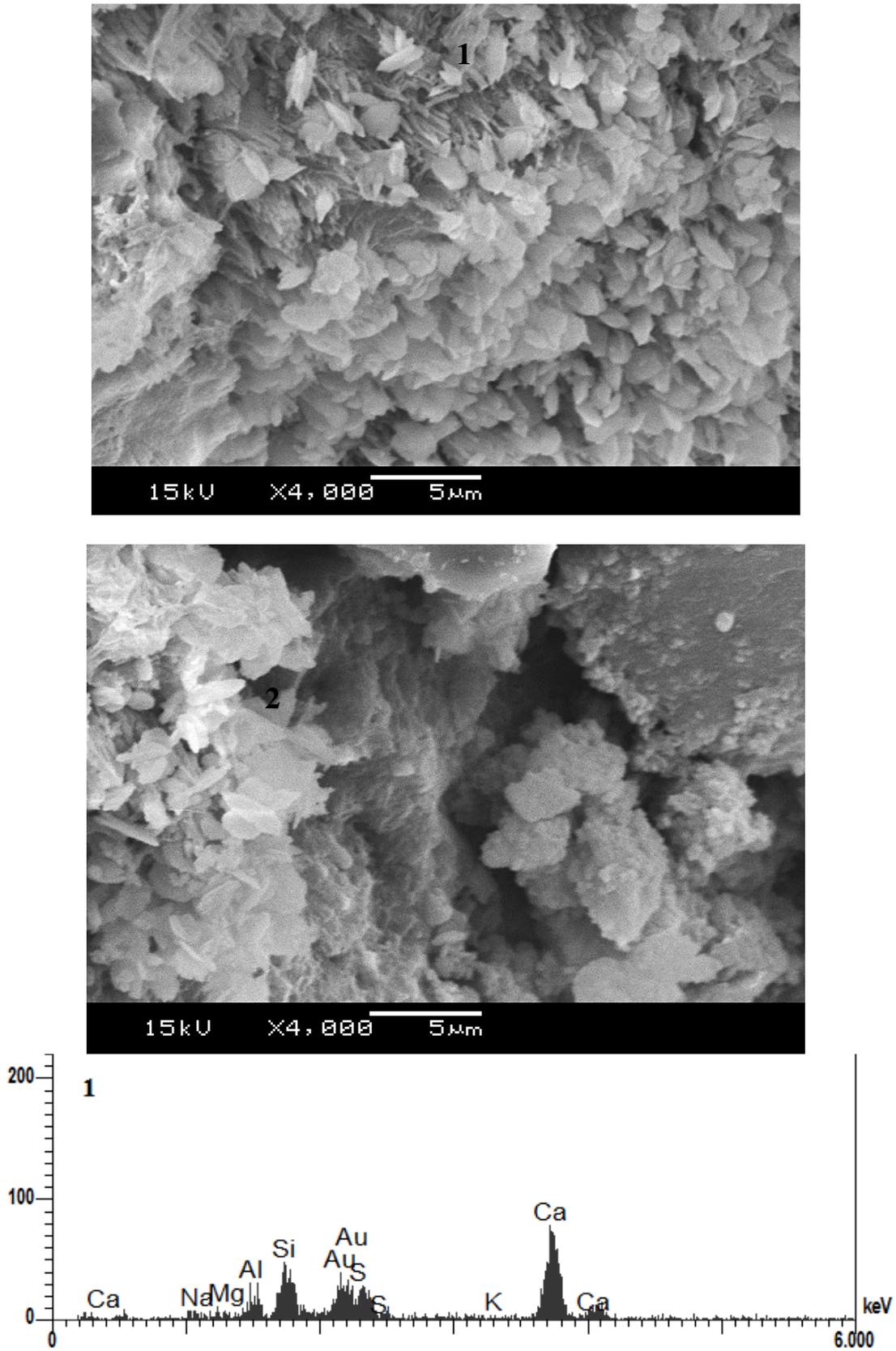


Figura 86 – Fotomicrografia de pasta 50E V em solução de Na_2SO_4 por 24 meses. O EDS do ponto 2 mostrou-se similar ao do ponto 1.

O espectro do EDS no ponto 1 da figura 87, na pasta 50E CPB, apresenta semelhanças com os mostrados nas figuras 85 e 86. Neste caso, os cristais de formato acicular podem ser identificados como etringita.

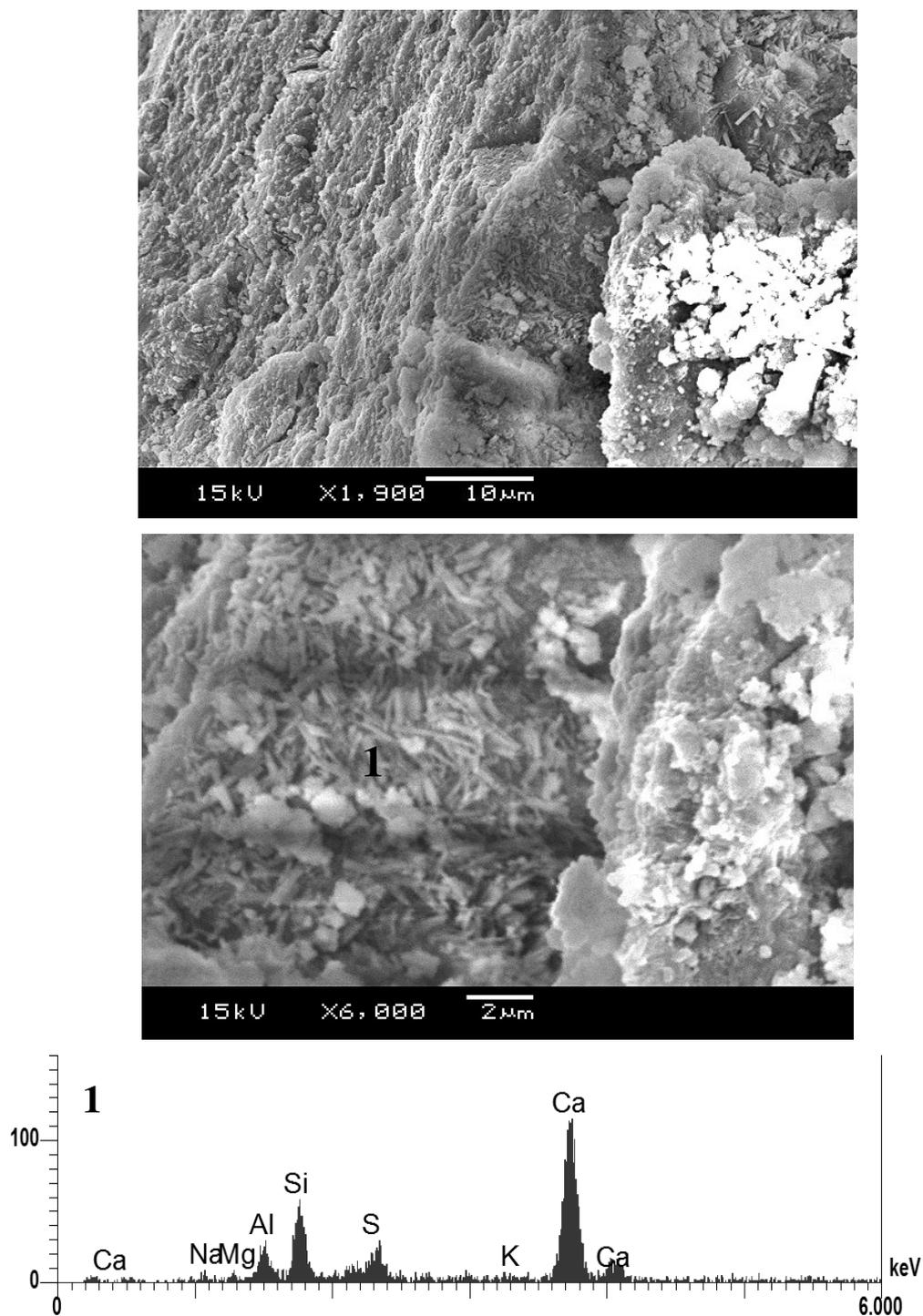


Figura 87 – Fotomicrografias da pasta 50E CPB em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

Elevados picos de Ca e S indicam a presença de sulfato de cálcio (sulfato de cálcio) na amostra 50E CPB (figura 88).

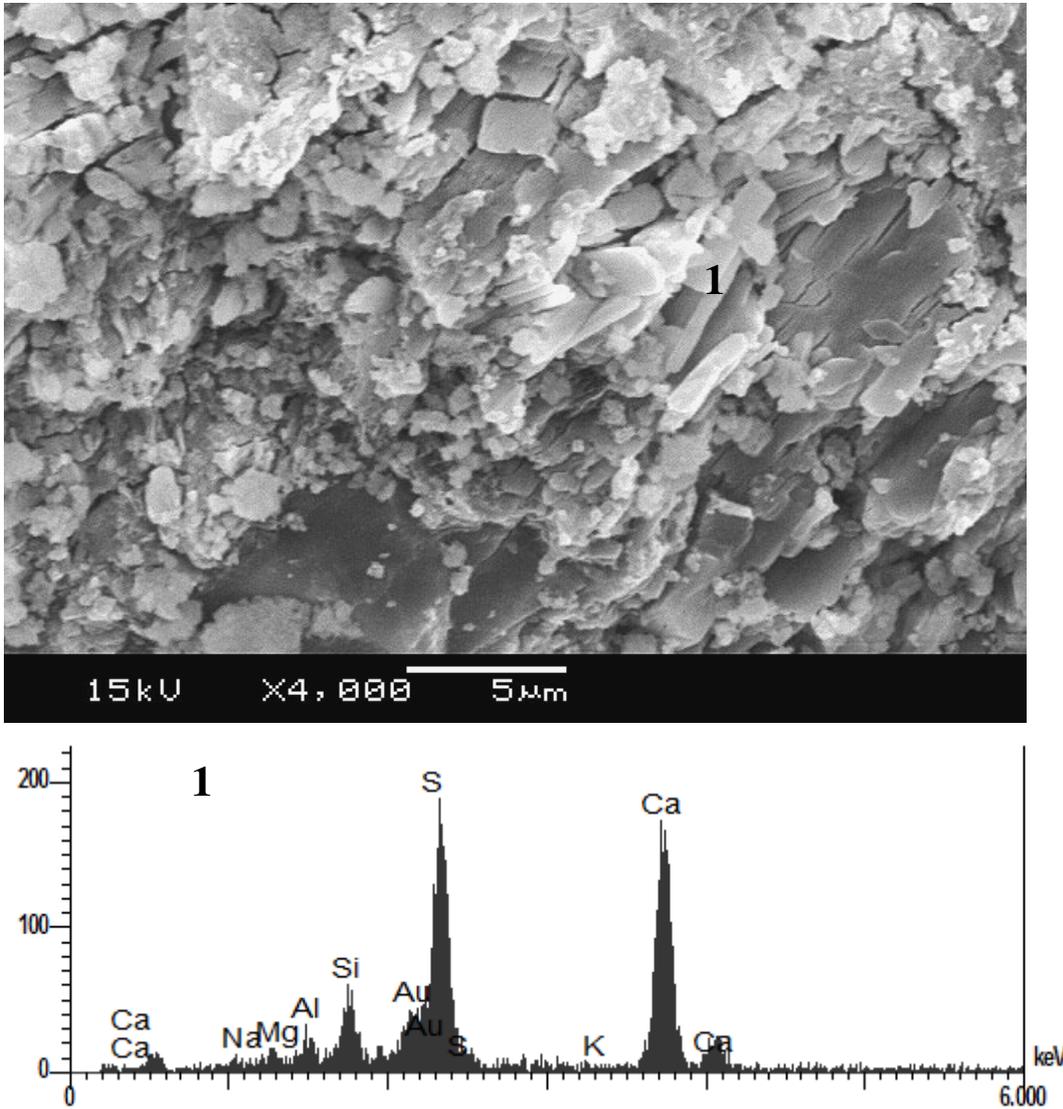


Figura 88 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB em solução de Na_2SO_4 por 24 meses.

Pode-se dizer que o estudo microestrutural realizado por MEV/EDS sugeriu a existência dos produtos resultantes da interação entre a pasta de cimento e a solução de sulfato de sódio, como o sulfato de cálcio e a etringita, detectados através das técnicas de DRX e DTA.

7 CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar o desempenho do cimento Portland branco com e sem escória de alto-forno e ativador químico frente ao ataque por sulfato de sódio externo. Para efeito de comparação, foram realizados ensaios em misturas semelhantes feitas com cimento Portland cinza CPV-ARI. Para análise complementar, foram realizados ensaios de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raios-X (MEV/EDS).

A partir do presente estudo, foram obtidas as seguintes conclusões:

7.1 Quanto à influência do teor de escória de alto-forno

A incorporação de escória de alto-forno aumentou substancialmente a resistência dos cimentos CPB e CPV-ARI contra o ataque por sulfato de sódio quando avaliado pelo método ASTM C1012 em barras de argamassa. O efeito benéfico da substituição do cimento por escória foi maior quanto mais alto o teor de substituição. A redução da expansão é atribuída às reações pozolânicas que levam ao consumo do CH e à densificação da matriz, além da redução da quantidade de clínquer da mistura com incorporação de escória (efeito diluição).

O teor de 50% de substituição do cimento por escória foi suficiente para reduzir drasticamente a expansão da mistura, que, assim como as demais misturas binárias, foi classificada como tendo “elevada resistência ao sulfato” de acordo com o Subcomitê C01.29 da ASTM (Patzias, 1991). Este resultado é relevante, pois em geral, para se obter elevada resistência ao sulfato, recomenda-se, além do baixo teor de C_3A do cimento, o uso de escória em teor superior a 50% (MEHTA e MONTEIRO, 2008), ou até mesmo acima de 60% (fib, 2010), sendo que alguns autores afirmam ser necessário de 70% a 80% de escória (OSBORNE, 1990).

Ficou comprovado que a utilização da escória de alto-forno como adição mineral no cimento se apresenta como uma ferramenta importante para a sustentabilidade e preservação do meio ambiente por parte da indústria da construção civil que, além de trazer benefícios econômicos, acarreta melhor desempenho técnico, como por exemplo, a maior resistência ao ataque por sulfatos.

7.2 Quanto ao desempenho dos cimentos branco e cinza

Considerando o método de expansão das barras de argamassa (ASTM C1012), embora aos 6 meses a amostra de referência REFV tenha apresentado “Moderada resistência aos sulfatos” e a REF CPB tenha superado o limite de 0,1% de expansão nesse período, após o primeiro ano de exposição, o cimento Portland branco obteve melhor desempenho frente ao ataque por sulfato de sódio em relação ao cimento cinza, concluindo-se que é necessário um período maior para se realizar a avaliação. A menor expansão da amostra REF CPB pode ser atribuída ao menor teor de hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do CPB comparativamente ao CPV-ARI (o que limita a formação de sulfato de cálcio e de etringita secundária) e à presença de maior quantidade de filer calcário no cimento branco (o que favorece a formação de etringita primária, evitando a formação de monossulfato).

Embora o CPB puro não tenha alcançado nem mesmo moderada resistência ao sulfato no primeiro ano de investigação, com a incorporação de escória obteve-se, para as misturas 50E, 50A e 70E “elevada resistência ao sulfato”. Comprovou-se, portanto, a eficiência dessa adição mineral em mitigar o ataque por sulfato em argamassas com CPB, mesmo quando usada em teor de apenas 50% (em substituição). Além disso, todas as misturas com escória e cimento branco apresentaram melhores resultados frente ao sulfato de sódio do que as respectivas misturas com escória e cimento cinza. Pode ter havido um efeito de complementação entre a escória e o calcário usado como filer no CPB.

7.3 Quanto à análise da microestrutura (MEV, DRX e TG) das pastas de cimento

Através das técnicas de DRX, TG/DTA e MEV/EDS, identificou-se portlandita, calcita e etringita como os principais constituintes das pastas hidratadas (cura em água com cal por 2 anos). Pode-se concluir que os principais produtos de degradação das pastas de cimento em contato com a solução de sulfato de sódio foram a etringita e o sulfato de cálcio, o que está de acordo com o relatado por González e Irassar (1997), Santhanam, Cohen e Olek (2003), Mehta e Monteiro (2008), Sarkar et al (2010). Os picos mais intensos desses compostos (obtidos nos difratogramas de raios-X) foram observados nas misturas que

apresentaram maior expansão no ensaio de barras de argamassa. Não foi observada a formação de taumasita.

7.4 Quanto à influência do uso do ativador químico Na₂SO₄

A ativação química, em geral utilizada para se aumentar a resistência à compressão nas primeiras idades, trouxe benefícios quanto ao desempenho das misturas com 50% de escória frente ao ataque por sulfato, mais notadamente no cimento cinza. O aumento da resistência ao sulfato com a presença do ativador pode ser atribuída à aceleração das reações pozolânicas iniciais e à formação de etringita desde os primeiros estágios da hidratação (SHI e DAY, 2000), a qual permanece estável, não se decompondo em monossulfato (GOLLOP e TAYLOR, 1996).

7.5 Sugestões para trabalhos futuros

A presente pesquisa faz parte de uma série de estudos que pretende caracterizar o comportamento de concretos de cimento Portland branco com elevados teores de escória de alto-forno e ativador químico quanto a parâmetros de durabilidade. Neste trabalho estudou-se, especificamente, a resistência ao ataque por sulfato de sódio. Outros autores estudaram a penetração de cloretos e condutividade elétrica da solução dos poros (SIQUEIRA, 2008), resistência à compressão axial e resistividade elétrica (LÜBECK, 2008), carbonatação e absorção capilar (BARIN, 2009), retração hidráulica (DELLINGHAUSEN, 2009) e permeabilidade ao oxigênio (VANZIN et al, 2010). Para dar continuidade ao presente estudo, sugere-se que seja avaliado o ataque por outros tipos de sulfato (sulfato de magnésio, por exemplo) e em outras temperaturas de armazenamento (5°C, 10°C ou 15°C, por exemplo, a fim de constatar ou não a formação de taumasita a baixas temperaturas). Além disso, outros parâmetros, além da expansão percentual, poderiam ser usados para se avaliar a resistência ao ataque por sulfato (perda de resistência, perda de massa, etc.).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-AMOUDI, O. S. B.; MASLEHUDDIN, M.; Abdul-Al, Y. A. B. Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments. **Construction and Building Materials**, V. 9, p. 25-33. 1995.

AL-AMOUDI, O. S. B.; MASLEHUDDIN, M.; SAADI, M. M. Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability of plain and blended cements. **ACI Materials Journal**. V. 92, p. 15-24, 1995

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **T277-83**: Standard Method for Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration. 1983.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI Committee 201.2R-08**: Guide to durable concrete, 2008.

_____. **ACI Committee 318-08**: Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C109/C109M-08**: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). Philadelphia. 8 p. 2008.

_____. **ASTM C150-05**: Standard Specification for Portland Cement. Philadelphia. 8 p. 2005.

_____. **ASTM C684-03**: Standard Test Method for Making, Accelerated Curing, and Testing Concrete Compression Test Specimens. Philadelphia. 10 p. 2003.

_____. **ASTM C1012-04**: Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. Philadelphia. 6 p. 2004.

ANDRADE, W. P. (Ed.) **Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades**. São Paulo. PINI, 1997.

ANDRADE, J.J.O. **Durabilidade das estruturas de concreto armado**: análise das manifestações patológicas nas estruturas no estado de Pernambuco. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Eng. Civil. Construção.UFRGS. 1997.

ANDRADE, J. J. O.; NOBRE, T. R. S. Estudo da penetração de cloretos em concretos moldados com cimento portland branco através de ensaio não acelerado: resultados preliminares. In: 47º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC2005. 2005. Olinda. **Anais eletrônicos...** Olinda, PE. 1 CD-ROM.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento portland**. (BT-106) 7.ed. São Paulo. 28p. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5735**: Cimento Portland de alto-forno. ABNT. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico. ABNT. Rio de Janeiro. 5 p. 1991.

_____. **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos - Especificação. ABNT. Rio de Janeiro. 4 p. 1992.

_____. **NBR 6118**. Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. ABNT. Rio de Janeiro. 221 p. 2007.

_____. **NBR 7214**. Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. ABNT. Rio de Janeiro. 1982

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. ABNT. Rio de Janeiro. 8 p. 1996.

_____. **NBR 11578**: Cimento Portland composto – Especificação. ABNT. Rio de Janeiro. 5 p. 1991.

_____. **NBR 12653**: Materiais pozzolânicos. ABNT. Rio de Janeiro. 1992

_____. **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento - Procedimento. ABNT. Rio de Janeiro. 18 p. 2006.

_____. **NBR 12989**: Cimento Portland Branco. ABNT. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. ABNT. Rio de Janeiro. 3 p. 2005.

_____. **NBR NM3**: Cimento Portland branco - Determinação da brancura. ABNT. Rio de Janeiro. 3 p. 2005.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, V. 32, p. 211-216. 2002

BARKER, A. P.; HOBBS, D. W. Performance of Portland limestone cements in mortar prisms immersed in sulfate solutions at 5°C. **Cement and Concrete Composites**. V. 21, p. 129-137, 1999

BARIN, D. S. **Carbonatação e absorção capilar em concretos de cimento Portland branco com altos teores de adição de escória de alto forno e ativador químico**. 2008. 171p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

BAUER, F. L. A. **Materiais de Construção**. Rio de Janeiro. LTC. 2000.

BELLMANN, F.; STARK, J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack. **Cement and Concrete Research**, V. 37, p. 1215-1222. 2007

BENSTED, J. Thaumasite – background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes. **Cement and Concrete Composites**. V. 21, p. 117-121, 1999.

BICZÓK, I. Concrete corrosion and concrete protection. Akademiai Kiado. Budapeste. 546 p. 1964.

BINICI, H.; AKSOGAN, O. Sulfate resistance of plain and blended cement. **Cement and Concrete Composites**. V. 28, p. 39-46, 2006.

BITTENCOURT, J.S.; MORESCHI, J. B. Recursos minerais. In: TEIXEIRA, W. et al. (Org.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2001. Apêndice V.

BONAKDAR, A.; MOBASHER, B. Multi-parameter study of external sulfate attack in blended cement materials. **Construction & Building Materials**, V. 24, p. 61-70. 2010.

BONEN, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on Portland cement paste — II. Chemical and mineralogical analyses. **Cement and Concrete Research**, V. 22, p. 707-718. 1992

BOSILJKOV, V. B.; SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler. **Cement and Concrete Research**, V. 33, p. 1279-1286. 2003.

BROWN, P. W. Thaumassite formation and other forms of sulfate attack. **Cement & Concrete Composites**, V. 24, p. 301–303. 2002

BUSNELLO, E. C.; RODRIGUES, N. S.; RODRIGUES, A. S. Verificação da influência do tipo de cimento em função da resistência mecânica dos concretos frente ao ataque de ácidos e sulfatos. In: 47º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC2005. 2005. Olinda. **Anais eletrônicos...** Olinda, PE. 1 CD-ROM.

CAO, H. T. et al. The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cement and blended cements. **Cement and Concrete Composites**. V. 19, p. 161-171, 1997.

CARRASCO, M.F et al. Strength optimization of “tailor-made cement” with limestone filler and blast furnace slag. **Cement and Concrete Research** V.35, p. 1324– 1331, 2005

COHEN, M. D.; MATHER, B. Sulfate attack on concrete-Research needs. *ACI Materials Journal*. V. 88, p. 62-69, 1991.

COLLEPARDI, M. **Sulphate attack and alkali-silica expansion**. Proceedings of Second International Symposium on Concrete Technology for Sustainable. India. pp. 55-67. 2005

COLLEPARDI, M. A state-of-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**. V. 25, p. 401-407, 2003.

COLLEPARDI, M. A durabilidade em questão. *Anais 40º REIBRAC*. Rio de Janeiro. 1998.

COLLEPARDI, M. Damage by delayed ettringite formation. **Concrete International**. V. 21, p. 69-74, 1999.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. **Cement and Concrete Composites**, V. 25, p. 809-818. 2003.

CRAMMOND, N. J.; HALLIWELL, M. A. Assesment of the conditions required for the thaumasite form of sulfate attack. In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J. F. (Ed.) **Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems**. E & FN Spon, Londres, 1997.

CURTI, R. Durabilidade do concreto. 2006. Disponível em <<http://www.abcp.org.br>>. Acesso em: 24 jun. 2009.

DAL MOLIN, D. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. 2v.

DELLINGHAUSEN, L.; M. **Retração total e penetração de cloretos em concretos com cimento portland branco e escória de alto forno**. 2009, 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

DE WEERDT, K.; BEN HAHA, M.; LE SAOUT, G.; KJELLSSEN, K.O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**. V.41, p. 279-291. 2011.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Balanço Mineral Brasileiro. 2001. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 16 jun. 2009.

DEPUY, G. W. Chemical resistance of concrete. In: **Concrete and concrete-making materials**. ASTM STP 169C. Philadelphia. p. 263-281. 1994.

DIAMOND, S. Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems. **Cement and Concrete Composites**. V. 18, p. 205-215, 1996.

EGLINTON, M. Resistance of concrete to destrucive agencies. In: HEWLETT, P. C. (Ed.) **Lea's chemistry of cement and concrete**. Arnold. Nova York. 1998

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 197-1**: Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Brussels. 29 p. 2000

FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON (fib). Bulletin 56: Model Code 2010, First complete draft. V.2. EPFL. Lausanne. 2010

FERRARIS, C. F. et al. Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack. In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J. F. (Ed.) **Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems**. E & FN Spon, Londres, 1997.

FERREIRA, A. B. H. **Novo dicionário da língua portuguesa**. Nova Fronteira. 2ª ed. 1986

FLATT, R. J.; SHERER, G. W. Thermodynamics of crystallization stress in DEF. **Cement and Concrete Composites**. V. 38, p. 325-336, 2008.

FREEMAN, R. B.; CARRASQUILLO, R. L. Production of sulfate-resistant concrete containing high-calcium fly ash and sodium sulfate admixture. ACI. SP-153. Farmington Hills, MI, p. 153– 176, 1995.

GASTALDINI, A. L. G.; ISAIA, G. C. Comportamento de argamassas com adições minerais submetidas a ataque de sulfato de sódio. In: VII Encontro Nacional da Tecnologia do Ambiente Construído - ENTAC. 1998. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, SC. 1 CD-ROM

GHAFOORI, N.; MATHIS, R. Sulfate resistance of concrete pavers. **Journal of materials in civil engineering**. V. 9, n. 1, 1997

GOBBO, L. A.; CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. A. Comparison between wet chemical analysis and Rietveld method quantification in white cement samples. In: CONGRESSO DE QUÍMICA DO CIMENTO, 12., 2007, Montreal. **Anais...** 1 CD-ROM.

GIRARDI, F.; DI MAGGIO, R. Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate. **Cement and Concrete Composites**. V. 33, p. 276–285, 2011.

GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H. F. W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV: Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**. V. 26, p. 1013 – 1028, 1996a.

GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H. F. W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V: Comparison of different slag blends. **Cement and Concrete Research**. V. 26, p. 1029 – 1044, 1996b.

GOMES, N. S. **Influência de ativadores químicos na penetração de cloretos em concretos de misturas binárias e ternárias**. 2003, 170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GONZÁLEZ, M.A; IRASSAR, E.F. Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C₃A Portland cement. **Cement and Concrete Research**. V. 28, p. 1655 – 1667, 1998.

HAMAD, B. S. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete. **Advanced Cement Based Materials**. V.2, n.4, p.161-167. 1995.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J.H.; SWAMY, R.N. Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes. **Cement and Concrete Research**. V. 29, p. 1331-1340, 1999.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J.H.; SWAMY, R.N. The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. **Cement and Concrete Composites**. V. 24, p. 351-359, 2002.

HILL, J.; BYARS, E.A.; SHARP, J. H.; LYNSDALE, C. J.; CRIPPS, J.C.; ZHOU, Q. An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete. **Cement and Concrete Composites**. V. 25, p. 997-1003, 2003.

HIGGINS, D. D. Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate. **Cement and Concrete Composites**. V. 25, p. 913-919, 2003.

HOOTON, R. D.; NOKKEN, M.; THOMAS, M. D. A. **Portland-Limestone Cement: State-of-the-Art Report and Gap Analysis for CSA A 3000**. SN3053. Toronto. Canada. 2007.

INTERNATIONAL CEMENT REVIEW. **The Global White Cement Report 2003**. 97p. Tradeship Publications Ltd, UK, December 2003.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler – A review. **Cement and Concrete Research**. V. 39, p. 241-254, 2009.

IRASSAR, E. F.; BONAVETTI, V.L.; GONZÁLEZ, M. A. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**. V. 33, p. 31–41, 2003.

IRASSAR, E. F. et al. Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20°C. **Cement and Concrete Composites**. V. 27, p. 77-84, 2005.

- JUESHI, Q.; CAIJUN, S.; ZHI, W. Activation of blended cements containing fly ash. **Cement and Concrete Research**. V. 31, p. 1121-1127, 2001.
- JUSTNES, H. Thaumassite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler. **Cement and Concrete Composites**. V. 25, p. 955-959, 2003.
- KAKALI, G. et al. Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$. **Cement and Concrete Research**. V. 30, p. 1073-1077, 2000.
- KATSIOTI, M.; PATSIKAS, N.; PIPILIKAKI, P.; KATSIOTIS, N.; MIKEDI, K.; CHANIOTAKIS, M. Delayed ettringite formation (DEF) in mortars of white cement. **Construction and Building Materials**. V. 25, p. 900–905, 2011.
- KIRCHHEIM, A. P. **Concreto de Cimento Portland Branco Estrutural: Avaliação da Carbonatação e Absorção Capilar**. 2003. 169p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2003.
- KOCH, V. A.; STEINEGGER, H. A rapid method for testing the resistance of cements to sulphate attack. **Zement-Kalk-Gips**. N° 7, p. 317-324, 1960
- KIHARA, Y; CENTURIONE, S. L. **O Cimento Portland**. In: CONCRETO: Ensino, pesquisa e realizações. p. 295-322. São Paulo: IBRACON, 2005.
- LAPORTE, L. F. **Ambientes Antigos de Sedimentação**. São Paulo. Edgard Blücher Ltda. 1969.
- LAMARCA, R. Pigmentos para concreto. **Revista Pisos Industriais**. ANO 4. N° 5. 2006
- LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. Edward Arnold Ltd. 1998
- LEE, S. T.; HOOTON, R. D.; JUNG, H. S.; PARK, D.H.; CHOI, C. S. Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v.38, p.68-76. 2008.
- LEE, C. Y.; H. K.; K. M. Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash–cement systems. **Cement and Concrete Research**, V. 33, p. 425–431, 2003.

LEEMANN, A.; LOSER, R. Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years. **Cement and Concrete Composites**. V. 33, p. 74-83, 2011.

LOCHER, F. W. The problem of the sulphate resistance of slag cements. **Zement-Kalk-Gips**, V. 9, p. 395-401. 1966.

LÜBECK, A. **Resistividade elétrica de concretos de cimento Portland Branco e elevados teores de escória de alto forno**. 2008. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

MATHER, B. Concrete Durability. **Cement and Concrete Composites**. V. 26, p. 3-4, 2004.

MATTOS, L. R. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação da influência do cimento Portland branco estrutural na resistência à penetração acelerada de íons cloretos e na absorvidade de concretos com diferentes relações água/cimento. In: Congresso Brasileiro de Concreto, 45., 2003, Vitória-ES. **Anais...**Instituto Brasileiro de Concreto – IBRACON, 2003. CD-ROM.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F.P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.551-558. 2007.

MEHTA, P. K.; GJØRV, O. E. A new test for sulfate resistance. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 2, n. 6, p. 510-514. 1974.

MEHTA, P. K.; GERWICK, B. C. Jr. Concrete-corrosion interaction in concrete exposed to marine environment. **Concrete International**. V. 4, p. 45-51. 1982.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto. Estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo. IBRACON, 2008.

MENÉNDEZ, G.; BONAVETTI, V.; IRASSAR E. F. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. **Cement and Concrete Composite**. V. 25, p. 61–67. 2003.

MORANVILLE-REGOURD, M. Cements made from blastfurnace slag. In: HEWLETT, P. C. (Ed.) **Lea's chemistry of cement and concrete**. Arnold. New York. 1998.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo. iEditora, 2002.

MULENGA, D. M.; STARK, J.; NOBST, P. Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash. **Cement & Concrete Composite**. V. 25, p. 907–912. 2003.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo. PINI. 1997.

NEVILLE, A. M. The confused world of sulfate attack on concrete. **Cement and Concrete Research**. V.34, p. 1275-1296, 2004

NIELSEN, E.P.; HERFORT, D.; GEIKER M.R. Binding of chloride and alkalis in Portland cement systems. **Cement and Concrete Research**, v.35 n.1, p.117-123. 2005.

NIELSEN, E.P. et al. Performance of white Portland cement in aggressive environment. In: NIELSEN, E.P (Ed). **The Durability of white Portland cement to chemical attack**. BYG.DTU R-084. Technical University of Denmark, Lyngby, 202 p. 2004

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P. C. (Ed.) **Lea's chemistry of cement and concrete**. Arnold. New York. 1998.

OSBORNE, G. J. The effectiveness of a carbonated outer layer to concrete in the prevention of sulphate attack. **Proceedings** of the International Conference on the Protection of Concrete, Dundee, Scotland, 1990.

PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BLONKOWSKI, G. Investigations of cement early hydration in the presence of chemically activated fly ash:use of calorimetry and infrared absorption methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 93, p. 769–776. 2008.

PAGLIA, C. et al. An evaluation of the sulfate resistance of cementitious material accelerated with alkali-free and alkaline admixtures Laboratory vs. field. **Cement and Concrete Research**, V.32, p.665-671. 2002.

PATZIAS, T. The Development of ASTM Method C 1012 with Recommended Acceptance Limits for Sulfate Resistance of Hydraulic Cements. **Cement, Concrete, and Aggregates**. V. 13, p. 50-57, 1991

PIPILIKAKI, P. et al. Microstructure changes in mortars attacked by sulphates at 5 °C. **Construction and Building Materials**. V. 23, p. 2259-2264, 2009.

PLANEL, D. et al. Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching–sulfate attack: kinetics and size effect. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.137-143. 2006

POON, C. S. et al. Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO_4). **Cement and Concrete Research**, v.31, p.873-881. 2001.

PRUSINSKI, J. R.; CARRASQUILLO, R. L. Using medium to high-volume fly ash blended cements to improve the sulfate resistance of high-lime fly ash concrete. **ACI. SP-153**. Farmington Hills, p. 44– 65, 1995.

PUERTAS, F. et al. Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y al agua de mar. **Materiales de Construcción**, v. 52, n° 267, p. 55-71. 2002.

RAMACHANDRAN, V. S. Thermal analysis. In: RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Ed.) **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: Principles, techniques, and applications**. Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC. Norwich, New York. 2001.

RAMACHANDRAN, V.S.; FELDMAN, R. F.; SEREDA, P.J. **Application of Differential Thermal Analysis in Cement Research**. 1965. Disponível em: <Erro! A referência de hiperlink não é válida.>

RASHEEDUZZAFAR, Magnesium-Sodium Sulfate Attack in Plain and Blended Cements. **Journal of Materials in civil engineering**, V. 6, p. 201-222. 1994.

ROSA, D.W. **Resistividade Elétrica de Concretos com Diferentes Teores de Escória de Alto Forno e Ativador Químico**. 2005. 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2005.

SAHMARAN, M. et al. Effects of mix composition and water–cement ratio on the sulfate resistance of blended cements. **Cement and Concrete Composites**, V. 29, p. 159–167. 2007.

SANTHANAM, M.; COHEN, M.D.; OLECK, J. Sulfate attack research-whither now? **Cement and Concrete Research**, V. 31, P. 845-851, 2001

SANTHANAM, M.; COHEN, M.D.; OLECK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 1: Summary of experimental results. **Cement and Concrete Research**, V. 32, P. 915-921, 2002

SANTHANAM, M.; COHEN, M.D.; OLECK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 2: Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, V. 33, P. 341–346, 2003

SARKAR, S.; AIMIN, X.; JANA, D. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes. In: HAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Ed.) **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**: Principles, techniques, and applications. Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC. Norwich, New York. 2001.

SARKAR, S. et al. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, V. 32, P. 241–252, 2010.

SCHMIDT, T.; LOTHENBACH, B.; ROMER, M.; NEUENSCHWANDER, J.; SCRIVENER, K. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. **Cement and Concrete Research**, V. 39, P. 1111-1121, 2009.

SCHNEIDER, J. A. **Penetração de cloretos em concretos com escoria de alto forno e ativador químico submetidos a diferentes períodos de cura**. 2005. 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2005.

SCHERER, G. W. Stress from crystallization of salt. **Cement and Concrete Research**. V.34, p 1613–1624, 2004.

SHI, C.; DAY, R. L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part II. Reaction products and mechanism. **Cement and Concrete Research**. V. 30, p. 607-613, 2000.

SILVA, M. G. Cimentos Portland com adições minerais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. 2v.

SILVA FILHO, L. C. P. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. 1994. 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1994.

SILVEIRA, A. A. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas à durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos**. 1996. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1996.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. **Relatório anual 2008**. Disponível em < <http://www.snica.org.br>>. Acesso em: 2 set. 2011.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. **Relatório anual 2009**. Disponível em < <http://www.snic.org.br>>. Acesso em: 1 set. 2010.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. **Relatório anual 2010**. Disponível em < <http://www.snic.org.br>>. Acesso em: 2 set. 2011.

SIQUEIRA, H. C. **Penetração de cloretos em concretos compostos com cimento Portland branco e escória de alto forno, ativados quimicamente**. 2008. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

SORA, N. I. et al. Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 22, p. 1463–1473, 2002

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - método de ensaio acelerado**. 2006. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006

SOUZA, V. C. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto**. São Paulo. PINI, 1998.

SPERB, J. E. L. **Carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos**. 2003. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Academic Press. London. 1997.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**. V. 31, p. 683–693. 2001

TIAN, B.; COHEN, M. D. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?. **Cement and Concrete Research**. V. 30, p. 117-123, 2000.

TSIVILIS, S. et al. Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar. **Cement and Concrete Composites**. V. 25, p. 969-976, 2003.

TSIVILIS, S.; SOTIRIADIS, K.; SKAROPOULOU, A. Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes. **Journal of the European Ceramic Society** V. 27, p. 1711–1714, 2007.

- TULLIANI, J. et al. Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters. **Cement and Concrete Research**. V. 32, p. 843–849. 2002
- UCHIKAWA, H.; HANEHARA, H.;HIRAO, H. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate. **Cement and Concrete Research**. V. 26, p. 101-111. 1996.
- VANZIN, F. et al. Permeabilidade ao oxigênio de concretos compostos com diferentes aglomerantes. In: JORNADAS SUDAMERICANAS DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL, 34., 2010, San Juan. **Anais...**San Juan, 1 CD-ROM.
- VOGLIS, N. et al. Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements. **Cement and Concrete Composites**. V. 27, p. 191-196, 2005.
- VUK, T. et al. The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. **Cement and Concrete Research**. V. 31, p. 135-139. 2001.
- WEE, T. H. et al. Sulfate resistance of concrete containing mineral admixtures. **ACI Materials Journal**. V. 97, n°5, p. 536-549. 2000.
- WU, Z.; NAIK, T. R. Properties of concrete produced from multicomponent blended cements. **Cement and Concrete Research**. V. 32, p. 1937–1942, 2002.
- YANG, R. et al. Delayed ettringite formation in heat-cured Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**. V. 29, p. 17-25. 1999
- ZELIĆ, J. et al. Durability of the hydrated limestone-silica fume Portland cement mortars under sulphate attack. **Cement and Concrete Research**. V. 29, p. 819-826, 1999.
- ZHOU, Q. et al. The role of pH in thaumasite sulfate attack. **Cement and Concrete Research**. V. 36, p. 160-170, 2006

ANEXOS:

Anexo A – Resultados de TG e DTA das amostras de pasta de cimento (2 anos de idade)

