

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

MAXWELL VINICIUS FAVERO VARELA

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO SUPERSULFATADO AO ATAQUE POR
SULFATOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2016

MAXWELL VINICIUS FAVERO VARELA

COMPORTAMENTO DO CIMENTO SUPERSULFATADO AO ATAQUE POR SULFATOS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Pato Branco.

Orientadora: Prof. Dr. Caroline Angulski Luz

PATO BRANCO

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO SUPERSULFATADO AO
ATAQUE POR SULFATOS**

MAXWELL VINICIUS FAVERO VARELA

No dia 22 de junho de 2016, às 10h30min, na Sala de Treinamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, este trabalho de conclusão de curso foi julgado e, após argüição pelos membros da Comissão Examinadora abaixo identificados, foi aprovado como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná– UTFPR, conforme Ata de Defesa Pública nº11-TCC/2016.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. CAROLINE ANGULSKI DA LUZ (DACOC/UTFPR-PB)

Membro 1 da Banca: Prof. Msc. JOSÉ MIGUEL ETCHALUS (DACOC/UTFPR-PB)

Membro 2 da Banca: Prof^ª. Dr^ª. JANAÍNA SARTORI BONINI (PPGTP/UTFPR-PB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Papai do Céu, pela proteção a mim e toda minha família e por todas as oportunidades que me foram proporcionadas, além da saúde necessária para vivenciar essa experiência.

À minha família, com especial agradecimento aos meus pais Paulo e Claudia e meu irmão Nathan, que além de todo o apoio que foi me dado, em nenhum momento deixaram que eu desistisse diante dos obstáculos mais difíceis. A Bruna, minha companheira, que sempre me ouviu quando eu precisava falar e me falou quando eu precisava escutar, sempre com muito carinho e respeito.

Um especial agradecimento à minha orientadora professora Dra. Caroline Angulski da Luz que têm me guiado desde o início da graduação com projeto de Iniciação Científica e que nunca faltou com paciência com as dúvidas e sempre se disponibilizou para a correção de artigos, relatórios e este trabalho, mesmo com qualquer dificuldade que lhe foi trazida por mim.

Aos meus loucos amigos que fiz durante a graduação que me garantiram diversas risadas mesmo quando eu não achava que precisasse, mas que foram motivações fundamentais.

Aos colegas de laboratório que fiz durante todo o período que estive lá, desde os mais antigos como a Jéssica e a Thayna, até os mais recentes Tobias, Andrea e Bruna que me deram um fundamental apoio durante as longas horas de trabalho. Agradeço também aos colegas de iniciação científica que me auxiliaram diversas vezes e não me negaram favores.

À professora Dr. Janaíde Rocha e todos os membros do laboratório ValoRes do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, agradeço pela disponibilidade de local, materiais e equipamentos para a realização de grande parte dos ensaios para este trabalho, bem como todos os conselhos que me foram confiados.

Gostaria de agradecer aos professores da banca examinadora, Msc. José Miguel Etchalus e Dr. Janaína Bonini pela disponibilidade e todas as contribuições feitas a este trabalho. Um especial agradecimento a professora Janaína pela disponibilidade e paciência para realização de análises que contribuíram para este trabalho. Agradeço também a todos os demais professores que tive durante a graduação e foram fundamentais para que este momento chegasse.

See first, think later, then test.
But always see first. Otherwise,
you will only see what you were
expecting. Most scientists forget
that.

- Douglas Adams

RESUMO

VARELA, Maxwell V.F. **Comportamento do cimento supersulfatado ao ataque por sulfatos**. 2016. 104 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2016.

Com a emissão de aproximadamente 150 milhões de toneladas por ano de gás carbônico provenientes da produção de cimento Portland a busca por aglomerantes alternativos tem ganhado importância. O cimento supersulfatado (CSS) apresenta-se como uma excelente alternativa ao cimento Portland, pela não presença de clínquer em sua composição, principal responsável pelas emissões de gases poluentes, e a utilização de subprodutos de fabricação de outros materiais. Geralmente, este tipo de cimento especial consiste em 80-85% de escória de alto forno com 10-15% de sulfato de cálcio e ainda pequenas porcentagens de ativador alcalino. Os íons de alumínio, o cálcio e a sílica presentes na escória, reagem com o sulfato de cálcio em um ambiente com o pH elevado pelo ativador alcalino para formar principalmente etringita e silicato de cálcio hidratado, conferindo resistência a mistura. Em adição a isso, fontes alternativas de sulfato de cálcio, como o fosfogesso podem ser utilizadas. Uma das principais vantagens apresentadas pelo CSS é sua resistência a ambientes agressivos como aqueles com presença de sulfatos, devida a não presença de hidróxido de cálcio nos produtos de hidratação deste. Ataque por sulfatos são considerados a situação mais extrema imposta a materiais cimentícios, isso porque o íon sulfato (SO_4^{-2}) reage com os componentes do cimento endurecido ocasionando a formação de compostos que expandem e diminuem a resistência do mesmo. Entretanto, os mecanismos detalhados de ataque de sulfatos não são totalmente conhecidos. O objetivo desse trabalho foi analisar o desempenho de diferentes traços de cimento supersulfatado em exposição a ambientes agressivos, bem como sua comparação com o cimento Portland. Dessa forma, foram elaboradas amostras de CSS com 10% e 20% de gipsita como fonte de sulfato de cálcio e com 10% de fosfogesso, bem como amostras com cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos a fim de expô-las a solução de sulfato de cálcio e verificar a variação dimensional das amostras, conforme propõe a NBR 13583:2014. O ensaio com duração 84 dias apontou uma considerável expansão para o cimento Portland enquanto as amostras de CSS com fosfogesso apresentaram pouca expansão e as amostras com gipsita quase nenhuma. A investigação dos compostos formados apresentou a presença de hidróxido de cálcio que justifica a maior expansão das amostras de cimento Portland e um quantidade significativa de etringita nas amostras com fosfogesso que condizem com a expansão apresentada por este traço.

Palavras chave: Cimento Supersulfatado. Resistência a sulfatos. Fosfogesso

ABSTRACT

With the issuance of approximately 150 million tons of carbon dioxide from the Portland cement production the search for alternative binders has gained importance. The supersulphated cement (SSC) presents itself as an excellent alternative to Portland cement, mostly because of the non presence of clinker in its composition, mainly responsible for greenhouse gas emissions, and the use of other manufacturing by-products materials. Generally, this kind of special cement consisting of 80-85% of blast furnace slag with 10-15% calcium sulfate and even small percentages of alkali activator. The aluminum ions, calcium and silica present in the slag reacts with the calcium sulfate in an environment with a high pH elevated by the alkaline activator to form mainly ettringite and hydrated calcium silicate, conferring resistance to the mixture. In addition to this, alternative sources of calcium sulphate, such as phosphogypsum may be used. A major advantage displayed by the SSC is its resistance to aggressive environments such as those with presence of sulfates, due to non presence of calcium hydroxide in the hydration products. Attack by sulfates are considered the most extreme situation imposed on cementitious materials, that because the sulfate ion (SO_4^{-2}) reacted with the components of the cement resulting in the formation of compounds that expand its structure and decrease its resistance. However, sulphates attack detailed mechanisms are not fully understood. The aim of this study was to analyze the performance of different traces of supersulphated cements in exposure to harsh environments, as well as its comparison with Portland cement. SSC samples were prepared with 10% and 20% of gypsum and 10% of phosphogypsum as the sources of calcium sulfate. Portland cement resistant to sulphates with high early strength was also used in order to expose them to solution of calcium sulphate and verify the dimensional change of the samples, as proposed by NBR 13583: 2014. The test, with 84 days of duration, showed a considerable expansion for Portland cement while the SSC samples with phosphogypsum showed low expansion and samples with gypsum almost non expansion. The investigation of the formed compounds showed the presence of calcium hydroxide which explains the greater expansion of Portland cement samples, and a significant amount of ettringite in samples with phosphogypsum which match the expansion by this trait.

Keywords: Supersulphated cements. Resistant to sulphates. Phosphogypsum.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Barras de CSS expostas a solução de sulfato de magnésio	15
Figura 2 - Estoques de fosfogesso a céu aberto.....	16
Figura 3 - Quantidade de fases hidratadas do CSS em função da porcentagem de escória hidratada de alta reatividade (A) e baixa reatividade (B).....	21
Figura 4 - Análises DRX em CSS após 1, 7 e 28 dias de hidratação.	22
Figura 5 - Curvas TG e DTG dos compostos hidratados formados aos 1,7 e 28 dias de hidratação para as escórias de alta reatividade (A) e baixa reatividade (B)	22
Figura 6 - Imagens de MEV do cimento supersulfatado	23
Figura 7 - Taxa de fluxo de calor para CSS com diferentes temperaturas de cura. .	24
Figura 8 - Representação de alto forno para a produção de ferro gusa	25
Figura 9 - Difratoograma de Raio X para escória ácida (A) e básica (B)	27
Figura 10 - Minério de gipsita como apresentado naturalmente	29
Figura 11 - Difratoograma de raios X das amostras de fosfogesso natural, calcinado e de gipsita	31
Figura 12 - DRX de CSS feito com gipsita aos 3, 7 e 28 dias.....	32
Figura 13 - DRX de CSS feito com fosfogesso aos 3, 7 e 28 dias.....	32
Figura 14 - Resistência à compressão de amostras de CSS aos 7 e 28 dias com diferentes fontes de sulfato de cálcio.	33
Figura 15 - Expansão causada por sulfatos em função do teor de C_3A	35
Figura 16 - Estrutura de concreto deteriorada por ataque de sulfatos.....	38
Figura 17 - DSC de CSS com gipsita aos 3, 7 e 28 dias.	44
Figura 18 - DSC de CSS com fosfogesso aos 3, 7 e 28 dias.	44
Figura 19 - Moldes prismáticos utilizados em ensaio da NBR 13583.	47
Figura 20 - Comparação de tempo para atingir 0,1% de expansão para o NIST Test e ASTM C 1012.....	51
Figura 21 - Esquema de moldes utilizados no método NIST	51
Figura 22 - Configuração de pinos de medição do método ASTM C 1012 em comparação com o NIST.....	52
Figura 23 - Escória de alto forno (a) antes e (b) depois de moída.....	54
Figura 24 - Difratoograma de raio X da escória de alto forno utilizada	56
Figura 25 - Fosfogesso (a) natural e (b) calcinado.	58
Figura 26 - Gipsita (a) natural e (b) calcinada.....	58

Figura 27 - Difratoograma de raio X da gipsita como fonte de sulfato de cálcio	59
Figura 28 - Difratoograma de raio X do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio..	59
Figura 29 - Sulfato de sódio utilizado nos ensaios.....	60
Figura 30 - Solução de sulfato de sódio preparada.	61
Figura 31 - Diagrama de atividades a serem desenvolvidas	63
Figura 32 - Areia normal de ensaio utilizada.....	65
Figura 33 – Moldagem e desmoldagem dos CP's prismáticos utilizados no ensaio de resistência a sulfatos.....	67
Figura 34 - Armazenamento das amostras em solução de água saturada com cal.	68
Figura 35 - Leitura dos CP's no comparador de comprimentos.....	69
Figura 36 - Recipientes contendo as amostras acomodados em estufa a 40°C.....	69
Figura 37 - Pastas de CSS e CP para análises químicas.....	71
Figura 38 - Amostras preparadas para análises de DRX e DSC.....	72
Figura 39 - Amostras preparadas para análise MEV.....	72
Figura 40 - CP's (CP_RS) expostos a sulfatos nas idades de medição.....	77
Figura 41 - CP's (CSS_80_F) expostos a sulfatos nas idades de medição.....	77
Figura 42 - CP's (CSS_80_G) expostos a sulfatos nas idades de medição.....	78
Figura 43 - CP's (CSS_90_G) expostos a sulfatos nas idades de medição.....	78
Figura 44 - Detalhe de amostra exposta a sulfato (CSS_80_F).	79
Figura 45 - Penetração de solução de sulfato em corpo de prova.....	80
Figura 46 - Gráfico de variação dimensional de barras expostas à solução de sulfato em função do tempo de exposição.....	82
Figura 47 - DRX de pastas expostas à solução de sulfato de cálcio por 14 dias.	85
Figura 48 - Curvas de DSC para pastas expostas à solução de sulfato por 14 dias.	87
Figura 49 - Análise MEV para amostras de CP_RS com 100x e 2000x de aumento.....	88
Figura 50 - Análise MEV para amostras de CSS_80_G com 50x e 4000x de aumento.....	89
Figura 51 - Análise MEV para amostras de CSS_80_F com 100x e 4000x de aumento.....	90
Figura 52 - Análise MEV de amostras de CSS_90_G com 100x e 4000x de aumento.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das escórias de alto forno em um comparativo com o cimento Portland. (%)	26
Tabela 2 - Composição química de duas fontes de sulfato de cálcio em estado natural. (%).....	30
Tabela 3 - Composição química da escória de alto forno utilizada. (%)	55
Tabela 4 - Máximo de impurezas na composição do ativador alcalino.	56
Tabela 5 - Características químicas do CPV-ARI-RS utilizado.....	62
Tabela 6 - Característica físicas e mecânicas do CPV-ARI-RS utilizado.....	62
Tabela 7 - Proporções utilizadas de cimento supersulfatado. (%).....	64
Tabela 8 - Nomenclatura dos traços utilizados.	64
Tabela 9 - Quantidades de materiais utilizadas para as argamassas. (g)	65
Tabela 10 - Variação dimensional de barras curadas em água c/ cal.	81
Tabela 11 - Medições iniciais das amostras expostas ao sulfato no extensômetro.	100
Tabela 12 - Medições das amostras expostas ao sulfato aos 14, 28 e 42 dias.....	100
Tabela 13 - Medições das amostras expostas ao sulfato aos 56, 70 e 84 dias.....	101
Tabela 14 - Variação dimensional média das amostras expostas a sulfatos.....	101
Tabela 15 - Repetibilidade de dados de variação dimensional aos 14, 28 e 42 dias.	103
Tabela 16 - Repetibilidade de dados de variação dimensional aos 56, 70 e 84 dias.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFm	Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado
Al ₂ O ₃	Alumina
ASTM	American Society for Testing and Materials
C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃
C ₃ S	3CaO.SiO ₂
CaO	Óxido de Cálcio
Ca(OH) ₂	Cal hidratada
CaCO ₃	Calcário
CaSO ₄	Sulfato de Cálcio
CO ₂	Gás carbônico
CP	Cimento Portland
CP`s	Corpos de Prova
CSH	Silicato de cálcio hidratado
CSS	Cimento supersulfatado
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Análise Térmica Diferencial
EN	European Standard
Fe	Ferro
FeO	Óxido Ferroso
Fe ₂ O ₃	Óxido Férrico
Fe ₃ O ₄	Magnetita
KOH	Hidróxido de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	Óxido de Magnésio
MgSO ₄	Sulfato de Magnésio
MPa	Megapascal
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
NIST	Nacional Institute of Standards and Technology
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
pH	Potencial Hidrogênico
RS	Resistente a Sulfato
SiO ₂	Dióxido de Silício
SO ₃	Óxido Sulfúrico
SO ₄ ⁻²	Sulfato
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1.	OBJETIVOS	15
1.1.1.	Objetivo geral	15
1.1.2.	Objetivos específicos	15
1.2.	JUSTIFICATIVA	16
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1.	CIMENTO SUPERSULFATADO (CSS)	18
2.1.1.	Histórico	18
2.1.2.	Mecanismos de hidratação e componentes	19
2.1.2.1.	Escória de Alto forno	24
2.1.2.2.	Sulfato de cálcio	27
2.1.2.3.	Ativador alcalino	33
2.2.	CIMENTO PORTLAND RESISTENTE A SULFATOS	34
2.2.1.	Características	34
2.2.2.	Requisitos	36
2.3.	ATAQUE POR SULFATOS	37
2.3.1.	Mecanismos de ataque	39
2.3.1.1.	Sulfato de cálcio	40
2.3.1.2.	Sulfato de sódio	40
2.3.1.3.	Sulfato de magnésio	41
2.3.2.	Prevenção de ataques por sulfatos	42
2.3.3.	Métodos de avaliação	44
2.3.3.1.	Norma brasileira NBR 13583:2014	46
2.3.3.2.	ASTM C 1012	49
2.3.3.3.	ASTM C 452	50
2.3.3.4.	NIST Test	50
3.	METODOLOGIA	54
3.1.	MATERIAIS	54
3.1.1.	Escória de alto forno	54
3.1.2.	Ativador alcalino	56
3.1.3.	Sulfato de cálcio	57
3.1.4.	Sulfato de sódio	59
3.1.5.	Cimento Portland resistente a sulfatos	61

3.2.	MÉTODOS	62
3.2.1.	Diagrama de atividade.....	62
3.2.2.	Definição dos traços de CSS.....	63
3.2.3.	Ensaio de Resistência a Sulfato.....	64
3.2.4.	Investigações dos compostos formados	70
3.2.4.1.	Difratometria de raios X (DRX).....	73
3.2.4.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	73
3.2.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1.	EXPANSÃO DE ARGAMASSAS.....	76
4.1.1.	Análise visual.....	76
4.1.2.	Variação dimensional	81
4.2.	ANÁLISE QUÍMICA	85
4.2.1.	Difratometria de raios X.....	85
4.2.2.	Calorimetria exploratória diferencial	86
4.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura	88
5.	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
	APÊNDICE A: DADOS DE LEITURA DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE BARRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO.....	99
	APÊNDICE B: VERIFICAÇÃO DE REPETIBILIDADE DOS DADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL	102

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, somente a indústria de cimentos é responsável por 5% de toda emissão de gás carbônico e espera-se que o consumo de cimento global dobre até o ano de 2025. O grande responsável pelas emissões de gás carbônico na produção de cimento Portland, chegando a valores próximos de 150 mil toneladas por ano (LOPES, 2011), é o processo de clínquerização que requer grandes quantidades de energia e libera, conseqüentemente, grandes quantidades de gás carbônico.

Complementar a isto, a produção de resíduos industriais torna-se uma das principais causas de degradação ambiental, gerando preocupações para grandes indústrias siderúrgicas e cimenteiras, que passam a buscar formas de reduzir esta produção e, principalmente, formas de reciclá-los ou reutilizá-los.

A partir desta problemática, passou-se a desenvolver materiais alternativos que abrangessem tanto uma diminuição na produção de gases poluentes, quanto a reutilização de subprodutos.

Um dos cimentos desenvolvidos através da reutilização de subprodutos da indústria do aço e praticamente livre de emissão de gás carbônico é o cimento supersulfatado (CSS), usualmente composto por escórias de alto-forno, sulfato de cálcio e ativador alcalino (JUENGER et al. 2011). Primeiramente desenvolvido em 1909, este tipo de cimento foi amplamente utilizado durante a segunda guerra mundial devido à falta de disponibilidade de clínquer, principal composto do Cimento Portland.

Atualmente o CSS voltou a despertar o interesse do mercado de materiais de construção justamente pela preocupação ambiental. Gruskovnjak et al. (2008) destacam como principais vantagens do cimento supersulfatado o baixo calor de hidratação e sua alta durabilidade em ambientes quimicamente agressivos.

A aplicação de novos materiais na construção civil normalmente encontra grande resistência, principalmente por questões culturais e por falta de estudos mais avançados. Algumas contribuições foram realizadas no desenvolvimento de cimentos supersulfatados no Brasil, resultando em valores de resistência à compressão para este cimento similares ao Cimento Portland (RUBERT, 2015), contudo este aglomerante requer um entendimento mais aprofundado com relação a influência dos diferentes traços e diferentes materiais que podem ser empregados em sua composição.

A utilização de fontes de sulfato de cálcio alternativas como o fosfogesso, além da gipsita, contribuem com a importância ambiental do CSS por aumentar a utilização de subprodutos em sua composição, porém requer uma maior avaliação da influência desta fonte. Diversos avanços foram feitos na composição de cimentos supersulfatados que o colocaram num patamar viável de utilização na construção civil. Entretanto, estudos mais específicos ainda são requeridos para o total conhecimento do comportamento deste material antes que este possa efetivamente ser utilizado.

Além disso, conforme apontado por Souza (2006), a maior preocupação com relação a durabilidade dos materiais a base cimentícia é o estudo da resistência do concreto exposto à água do mar, uma vez que estruturas expostas a estes ambientes comumente apresentam sinais de deterioração. Concluiu-se que os sulfatos presentes na água, responsáveis por este tipo de deterioração, são os agentes mais agressivos que se tem conhecimento.

Cimentos supersulfatados têm sido reportados como superiormente resistente a estes ambientes mais agressivos (GROUNDS, 2003). Mesmo com diversos avanços no estudo de ataques de solução de concreto, não se chegou a um completo entendimento deste processo, resultando em diversas teorias conflitantes sobre o assunto.

Mesmo o ataque de sulfatos apresentado como a situação mais extrema de corrosão de materiais, não se tem um completo entendimento dos mecanismos de ataques dos sulfatos e vários processos foram desenvolvidos para o estudo deste fenômeno, sendo os mais comuns envolvendo a expansão de barras de argamassa expostas a soluções de sulfatos conforme ilustrado pela Figura 1. Entretanto vários autores têm expressado sua preocupação quanto aos testes não representarem com precisão a realidade das reações.



Figura 1 - Barras de CSS expostas a solução de sulfato de magnésio
Fonte: Grounds et al. (2003).

Diante do exposto, este trabalho visa contribuir ao estudo de resistência à ataques de soluções de sulfatos de cimentos supersulfatados a partir de escória brasileira e contribuir com o entendimento deste fenômeno.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Analisar o desempenho do cimento supersulfatado frente ao ataque de sulfatos.

1.1.2. Objetivos específicos

- Analisar a resistência a sulfatos do cimento supersulfatado em comparação com Cimento Portland Resistente a Sulfatos (CP RS).
- Verificar a influência da fonte e teor de sulfato de cálcio na resistência a sulfatos do CSS.

- Obter relação dos compostos formados na hidratação do CSS com a resistência a sulfatos verificada.

1.2. JUSTIFICATIVA

O concreto, sendo o material construtivo mais utilizados no mundo (IBRACON, 2009) chama a atenção por ser responsável por boa parcela da emissão de gás carbônico na atmosfera, uma vez que o seu principal componente, o cimento, gera grandes quantidades de gases poluente. Dessa forma, a busca por aglomerantes alternativos tem ganhado importância nos esforços para diminuir o impacto ambiental de matérias da construção civil

Na mesma direção, outros setores da indústria são responsáveis por grandes impactos ambientais através da geração de resíduos que muitas vezes não são, em sua totalidade, aproveitados e passam a ser descartados e estocados em locais inapropriados, como observado na Figura 2 com estoques de fosfogesso a céu aberto.



Figura 2 - Estoques de fosfogesso a céu aberto.
Fonte: Guerra (2011).

Cimentos alternativos têm despertados crescente interesse da construção civil em uma época que a preocupação com os níveis de gás carbônico e resíduos e o cimento supersulfatado se destaca pela sua contribuição ambiental, tanto na redução de emissão de gases poluentes quanto utilização de fontes alternativas de materiais, e resistência a ambientes agressivos. Apesar de já ser utilizado em países da Europa

e ter suas características regulamentadas por norma europeia, estes cimentos requerem um estudo mais aprofundado de suas características físicas e químicas para contribuir com o entendimento do processo de hidratação.

Mesmo com todo este interesse, existem diversos aspectos destes cimentos que devem ser melhor estudados, devido ao fato de suas características dependerem muito dos materiais empregados para sua composição. Rubert (2015) apresenta um importante avanço na pesquisa de CSS composto de escória brasileira, bem como estudos realizados por Gracioli (2016) mostram a importância de fontes alternativas de sulfato de cálcio para a composição deste aglomerante, mas ainda se faz necessário um estudo de durabilidade e resistência a meios mais agressivos, dando assim devida originalidade a este trabalho.

Além disso, diversos autores apontam a necessidade de um maior entendimento sobre os mecanismos envolvidos na reação de sulfatos com os produtos de hidratação de cimentos (GROUNDS et al., 2003; SOUZA, 2006), a fim de prever com mais precisão a ação desses e, conseqüentemente, aumentar a prevenção. Dessa forma, a realização de ensaios de resistência a sulfatos com diferentes aglomerantes pode trazer importante contribuição para o estudo deste fenômeno.

A viabilidade da utilização de um novo aglomerante está diretamente ligada com o custo e o desempenho em relação ao já utilizado cimento Portland. Como a indústria de materiais de construção está sobre crescente pressão para encontrar alternativas de uso ao cimento Portland, o desenvolvimento de cimentos alternativos torna-se importante. Este estudo para determinar a resistência de cimentos supersulfatados a ataques de sulfatos apresentará um importante avanço no que diz respeito ao desempenho deste, uma vez que este tipo de ataque é considerado a pior situação exposta para matrizes cimentícias.

Algumas dificuldades são apresentadas para a realização de testes de resistência a sulfatos como a grande duração de ensaios e a baixa relação com casos reais. Autores como Aleksic (2010) e Souza (2006) apresentam alternativas de ensaios acelerados e com resultados satisfatórios para a avaliação de resistência a sulfatos, entretanto, como a normatização brasileira para análise de expansão de argamassas expostas a soluções agressivas propõe um ensaio com tempo de duração de 42 dias, acarreta na viabilidade necessária para que este trabalho apresente sua contribuição teórica para a área de materiais de construção.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. CIMENTO SUPERSULFATADO (CSS)

2.1.1. Histórico

Apesar de ser o mais utilizado mundialmente, o cimento Portland não é o único aglomerante existente na indústria da construção civil. Os chamados cimentos especiais formam uma categoria de cimentos com características únicas para determinadas situações em que o cimento Portland não tem aplicação adequada. Um desses cimentos especiais é o Cimento Supersulfatado (CSS), uma alternativa ao cimento Portland que não possui clínquer em sua composição. Este foi fabricado pela primeira vez em 1908, quando descobriu-se que as propriedades hidráulicas das escórias de alto-forno solidificadas em estado vítreo poderiam ser ativadas por materiais básicos como o hidróxido de cálcio ou então com materiais sulfúricos como a gipsita (WOLTRON, 2009).

O uso do CSS ganhou destaque na Europa a partir da década de 1940, após a Alemanha aprovar seu uso principalmente devido à escassez de clínquer no período pós segunda guerra mundial (GRUSKOVNJAK et al., 2008). Com isso ocorreu uma grande valorização de escórias de alto forno em países como Itália, França e Reino Unido, além da Alemanha, para a utilização neste tipo de cimento. A partir de 1960 o processo de fabricação de ferro sofreu alterações que resultaram em uma diferente composição da escória de alto forno gerada, fazendo com que a mesma não apresentasse a quantidade mínima de 13% de alumina (Al_2O_3) exigida pela antiga norma alemã DIN 4210 para a produção de cimento supersulfatado. Desta forma, a utilização de CSS sofreu grande decréscimo passando a escória de alto forno alimentar, em quantidade de até 70%, a indústria de cimento para a fabricação do Cimento Portland composto com escória e Cimento Portland de alto-forno (JUENGER et al., 2011).

O cimento supersulfatado voltou a despertar interesse devido ao grande impacto ambiental proveniente da produção de cimento Portland. A decomposição do

calcário é uma das fases da produção do clínquer onde uma grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) é emitida para a atmosfera, representando 5% das emissões globais (LOPES, 2011). A equação (1) mostra o processo chamado descarbonatação ou calcinação, que é responsável por 90% das emissões de gases oriundas da indústria do cimento, onde o calcário (CaCO_3) é decomposto em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) (IEMA, 2013).



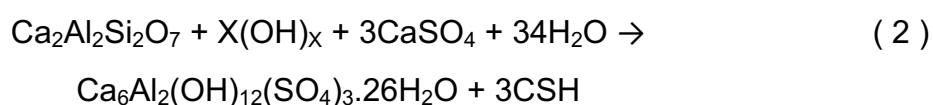
O CSS além de praticamente não apresentar clínquer em sua composição, faz-se o uso de subprodutos industriais em quantidades superiores as já utilizadas em cimentos Portland com adições. Complementar a isso, o cimento supersulfatado é conhecido por apresentar vantagens tais como: baixo gasto energético; baixo calor de hidratação e resistência e durabilidade em ambientes quimicamente agressivos (WOLTRON, 2009).

Atualmente a utilização em escala industrial só é bem estabelecida na Europa, sendo que a norma europeia EN 15743 relata que o cimento deve ser constituído de escória de alto forno e uma fonte de sulfato de cálcio, pois asseguram a qualidade e segurança necessária para o manuseio deste material. Entre os requisitos apontados pela norma grande parte refere-se a escória de alto forno utilizada que exige-se uma soma dos teores dos principais óxidos ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$) constituintes da escória seja $\geq 66.7\%$, e a relação $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ deve apresentar valor maior que um (EUROPEAN COMMITTEE..., 2010).

2.1.2. Mecanismos de hidratação e componentes

O cimento supersulfatado é composto por uma mistura de escória de alto forno granulada (até 90%), sulfato de cálcio (até 20%) e uma pequena quantidade de um ativador alcalino (até 5%). Reagentes alcalinos como o hidróxido de cálcio ou de potássio, até mesmo o cimento Portland, podem ser exemplos de ativadores alcalinos utilizados no processo (MAJUMDAR, SINGH e EVANS, 1981).

O ativador alcalino é o responsável pelo aumento do pH necessário para a dissolução da escória, podendo ou não ser consumido. Na reação simplificada representada pela equação (2) o principal componente da escória formado por íons de alumínio, o cálcio e a sílica, reagem com uma fonte sulfato de cálcio na presença de água. Quase que imediatamente ao início da reação, tem-se a formação de etringita responsável pela resistência inicial. Após dois ou três dias de reação começam a formação dos silicatos de cálcio hidratado (CSH) com crescimento progressivo ao decorrer da hidratação (GRUSKOVNJAK et al., 2008).



Segundo Juenger et al. (2011) podem ainda ocorrer a formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e AFm ($[\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6]$) que não são considerados principais produtos de hidratação. Um dos fatores determinantes para a cinética de reação do CSS é a finura e a composição química da escória utilizada, caracterizando a reatividade deste resíduo.

Gruskivnjak et al. (2008) aponta que, em geral, escórias com um maior percentual de Al_2O_3 e CaO reagem mais rapidamente e apresentam resultados de resistência à compressão mais satisfatórios. Amostras analisadas entre 28 e 90 dias de idade apresentaram graus de hidratação de 15 a 25%, valores esses relativamente menores aos apresentados pelo cimento Portland. A Figura 3 apresenta os compostos hidratados formados do cimento supersulfatado em função do grau de hidratação da escória para duas diferentes escórias, uma de alta reatividade (HR-Slag) e outra com baixa reatividade (LR-Slag) determinada pela quantidade de alumina presente em suas composições.

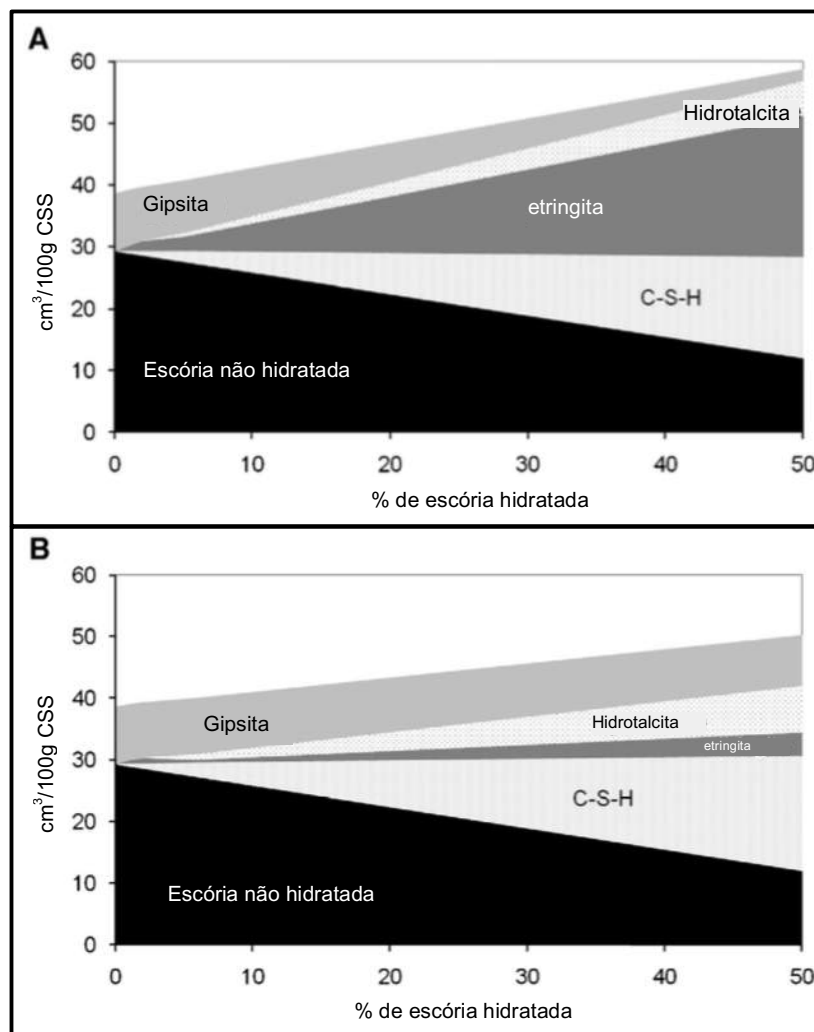


Figura 3 - Quantidade de fases hidratadas do CSS em função da porcentagem de escória hidratada de alta reatividade (A) e baixa reatividade (B)
 Fonte: Adaptado de Gruskovnjak et al. (2008).

Altos teores de alumina resultam em um maior consumo da gipsita para a formação de etringita. Entretanto a baixa reatividade da escória implica em uma reação mais lenta que favorece a formação dos silicatos de cálcio hidratado, mesmo esta escória tendo apresentado a formação de gipsita secundária nos produtos de hidratação (GRACIOLI et al., 2015).

A identificação dos compostos formados pode ser feita através de análise de raios X, conforme apresentado na Figura 4. Esta técnica é constituída pela radiação eletromagnética emitida em comprimentos de onda específicos a fim de identificar compostos já conhecidos como a gipsita, etringita e a merwinita. A análise térmica das reações de hidratação também serve de parâmetro para identificar os compostos formados e os não consumidos. A Figura 5 apresenta as curvas de TG e DTG em diferentes idades onde podem ser verificados a presença de substâncias como

etringita, gipsita, AFm e principalmente os silicatos de cálcio hidratado, sendo estes mais difíceis de serem identificados em análises de DRX. Estas análises térmicas tornam mais claros a diferença de quantidades dos compostos formados para diferentes níveis de reatividade de escória.

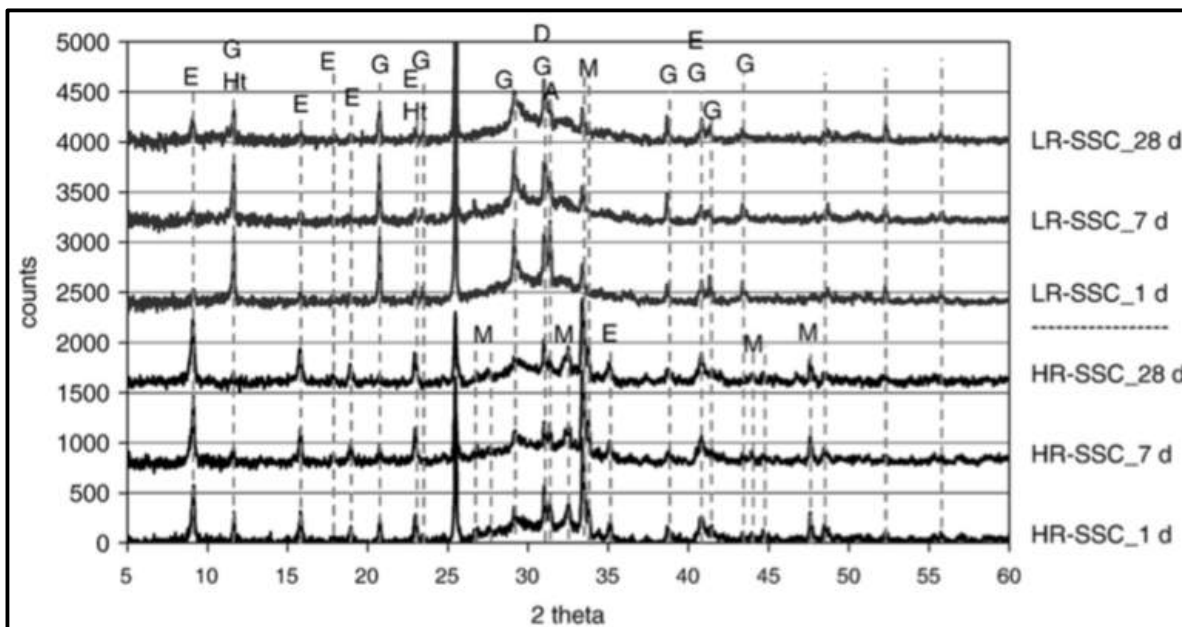


Figura 4 - Análises DRX em CSS após 1, 7 e 28 dias de hidratação.
Fonte: Gruskovnjak et al. (2008).

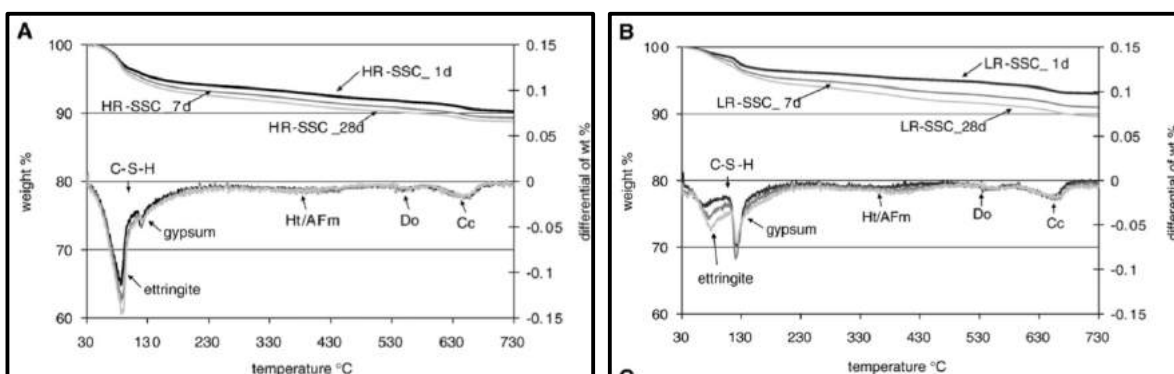


Figura 5 - Curvas TG e DTG dos compostos hidratados formados aos 1,7 e 28 dias de hidratação para as escórias de alta reatividade (A) e baixa reatividade (B)
Fonte: Gruskovnjak et al. (2008).

Complementar a estas, com a análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível visualizar os compostos hidratados formados nas amostras de cimento supersulfatado. Para tanto, é necessário se ter conhecimento do significado de cada ponto mostrado nas imagens, sendo que a etringita forma longos e finos prismas hexagonais que crescem perpendicularmente à superfície das partículas de

escória. Conforme observado na Figura 6, entre os cristais de ettringite se forma as fases de silicato de cálcio hidratado em forma de placas entre os grãos de escória (JUENGER et al., 2011).

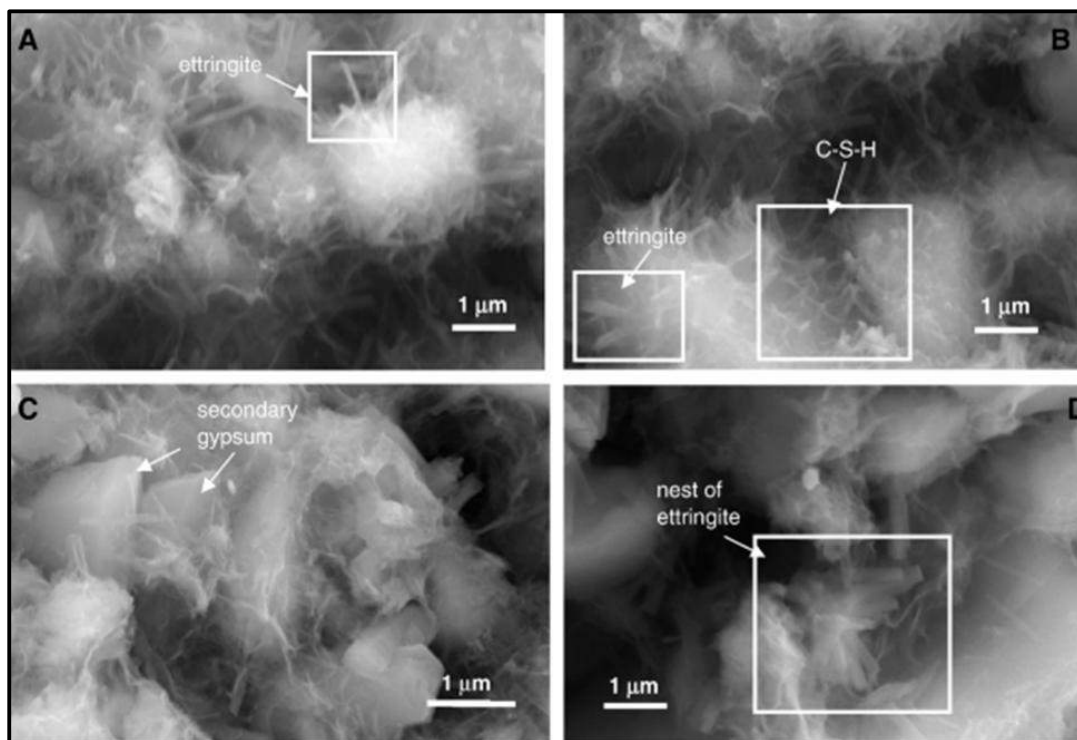


Figura 6 - Imagens de MEV do cimento supersulfatado
Fonte: Gruskovnjak et al. (2008).

Angulski da Luz e Hooton (2015) avaliaram a influência da temperatura em idades iniciais nos processos de hidratação do cimento supersulfatado. No estudo, os autores investigaram amostras de CSS com escórias de alta e baixa reatividade, em proporções com 85% de escória, 10% de sulfato de cálcio e 5% de cimento Portland como ativador alcalino. A Figura 7 apresenta testes de calorímetro feitos nas amostras com 7 dias de idade com diferentes temperaturas de cura. Para ambas a escórias se provou que uma maior temperatura de cura indica reações de hidratação mais rápidas através das maiores taxas de fluxo de calor.

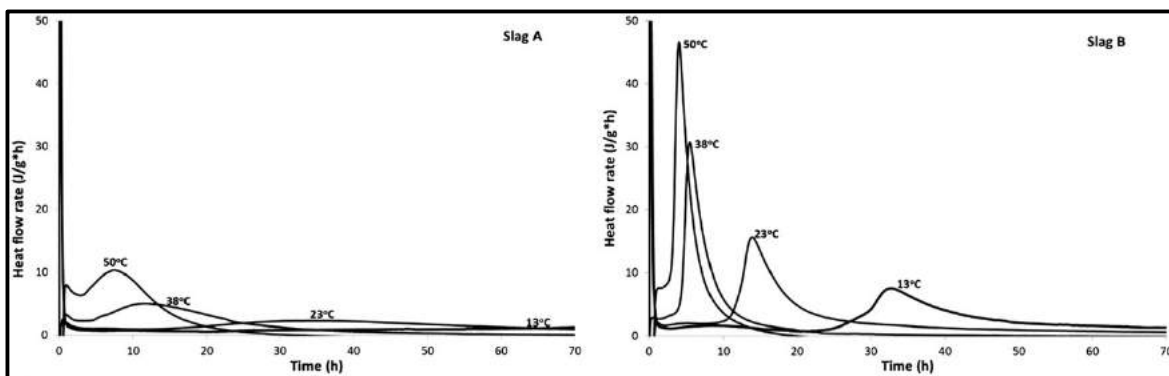
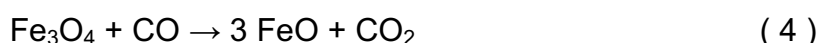


Figura 7 - Taxa de fluxo de calor para CSS com diferentes temperaturas de cura.
Fonte: Angulski da Luz e Hooton (2015).

2.1.2.1. Escória de Alto forno

O ferro gusa é a matéria prima para produção do aço de construção e sua produção é dada em em unidades chamadas de alto forno, onde o minério de ferro é transformado em uma liga de ferro metálico com a presença de até 5% de carbono, conforme as reações apresentadas nas equações 3, 4 e 5, conhecido como ferro gusa.



A produção do ferro gusa em alto-forno pode ser gerada a partir da utilização de dois combustíveis: o carvão vegetal ou o coque (carvão mineral), sendo que estes exercerão grande influência na composição dos produtos formados. Tanto quanto no minério de ferro, quanto no combustível utilizado existe a presença de diversas impurezas, como os óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3), que durante o processo de fabricação do ferro gusa se misturam e, junto com o CaCO_3 como um fundente, formam primeiramente silicato de cálcio e aluminato de cálcio, resultando posteriormente em componentes conhecidos como, gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)$), principais constituintes da escória de alto forno (SILVA, 2009).

A Figura 8 apresenta a unidade de alto forno onde as reações de formação do ferro gusa e da escória de alto forno acontecem. Observa-se que a separação dos dois compostos formados ocorre na parte inferior do forno, uma vez que o ferro gusa possui, normalmente, densidade superior a apresentada pela escória (BATTAGIN e ESPER, 1988).



Figura 8 - Representação de alto forno para a produção de ferro gusa
Fonte: Adaptado de Seilnacht (2015).

A classificação das escórias entre ácidas e básicas é definida a partir da relação CaO/SiO_2 , sendo este resultado <1 a escória é classificada como ácida, e básica >1 (AGOPYAN, 2002). John (1995) aponta que os principais componentes presentes nas escórias de alto forno, também fazem parte da composição do cimento Portland, conforme pode ser observado na Tabela 1. Alguns teores de óxidos são relevantes nas composições químicas das escórias, como o óxido de cálcio na escória básica, e o óxido de silício na escória ácida. Os combustíveis carvão mineral (coque) e o carvão vegetal são normalmente responsáveis pelo teor básico e ácido da escória gerada, respectivamente.

Tabela 1 - Composição das escórias de alto forno em um comparativo com o cimento Portland. (%)

Componente	Escória Básica	Escória Ácida	Cimento Portland
CaO	40 - 45	24 - 39	66
SiO ₂	30 - 35	38 - 55	22
Al ₂ O ₃	11 - 18	8 - 19	5
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9	-
Fe ₂ O ₃	0 - 2	0,4 - 2,5	3
FeO	0 - 2	0,2 - 1,5	-
S	0,5 - 1,5	0,03 - 0,2	-
(CaO/SiO ₂)	1,31	0,68	3

Fonte: (JOHN, 1995).

Sendo os óxidos de cálcio, silício e alumínio os principais componentes da escória de alto forno, esta possui requisitos para ser utilizada como material aglomerante. Estes óxidos em um ambiente alcalino geram a reação pozolânica necessária para a produção de um cimento eficiente (KUO; WANG; SHU, 2014).

Uma eficiente empregabilidade da escória como material cimentício depende principalmente da sua reatividade (GRUSKOVNJAK et al., 2008). O módulo mais utilizado para determinar a reatividade de uma escória é o teor de basicidade, definido pela relação de porcentagem $(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2$, sendo que quanto maior este, mais propicia a escória é a reatividade. Outro fator que influencia na reatividade da escória, é o tipo e a velocidade de resfriamento em que este material passa. A escória deve estar presente no estado amorfo para que possua alguma atividade hidráulica, sendo que isto é alcançado através do rápido resfriamento de 1500 °C, no estado líquido, até a temperatura de 200 °C evitando assim o processo de cristalização, onde os átomos se associam de forma cristalina. A ação de resfriamento brusco da escória líquida é denominada granulação (JACOMINO, 2002).

A difratometria de raios X permite identificar as diferentes fases cristalinas presentes em quantidades significativas, representadas como picos nos difratogramas. A Figura 9 mostra a não presença de picos significativos em dois tipos de escórias de alto forno, apontando uma característica amorfa para as mesmas, indicando um bom uso para cimentos supersulfatados (RUBERT, 2015).

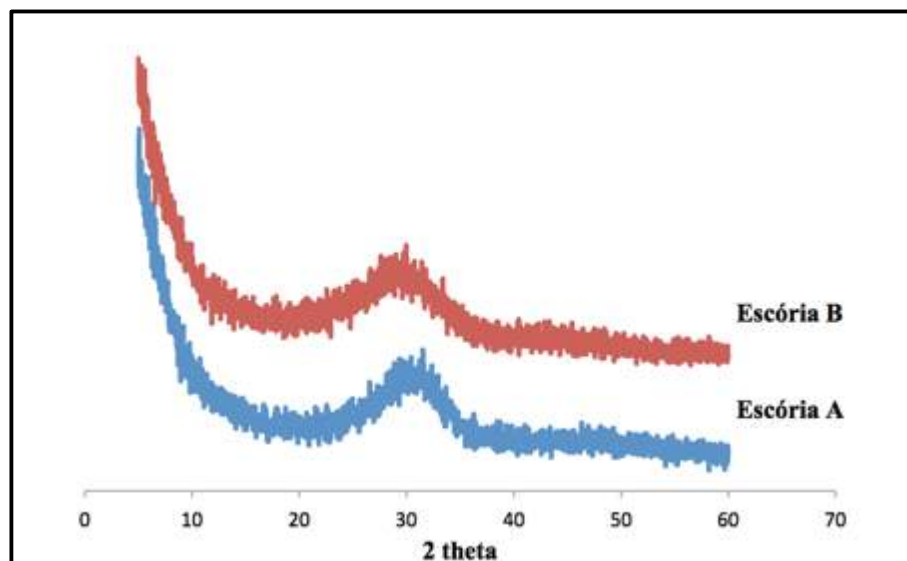


Figura 9 - Difratograma de Raio X para escória ácida (A) e básica (B)
Fonte: Rubert (2015).

Além de um correto grau de vitrificação e uma composição química adequada, a escória precisa de uma adequada ativação para que possa formar matrizes cristalinas quando hidratada. Isso se deve ao fato de que mesmo tendo a capacidade de hidraulicidade, as reações de hidratação são em geral muito lentas, devida a formação de uma película superficial formada sobre os grãos da escória quando em contato com a água (PEREIRA, 2010).

Para que as reações possam ocorrer de forma satisfatória, faz-se necessário o aumento do pH da solução para que a película envolta da escória se dissolva, através da utilização de ativadores alcalinos (PERUZZI, 2002). Tais ativadores químicos tem a função de se solubilizarem rapidamente em água, elevando os valores de pH da solução acima de 12, para que a película que protege os grãos seja dissolvida e o processo de hidratação continue.

Escórias de teor básico, com altos teores de basicidade, são capazes de reagir exclusivamente na presença de sulfato de cálcio. As escórias de teor ácido normalmente apresentam maior reatividade, porém o baixo teor de CaO presente nestas cria uma necessidade de um ativador adicional (GRUSKUVNJAK et al. 2008).

2.1.2.2. Sulfato de cálcio

O mineral sulfato de cálcio é encontrado na natureza em diversas formas conforme seu grau de hidratação e possui diversas aplicações industriais como em cuidados com o solo, produtos médicos, artesanato e em diversas formas como material para a construção civil (OSSORIO et al., 2014).

O sistema $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ é conhecido por três principais fases cristalinas, determinadas de acordo com o número de moléculas que acompanha o sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como gesso ou gipsita, o sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), chamado bassanita, e o sulfato de cálcio anidro (CaSO_4), chamado de anidrita. Basicamente o que determina as reações de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio são as condições de temperatura a que é submetido (SCHAEFER, 2013).

A solubilidade de cada fase do sulfato de cálcio é influenciada diretamente pela temperatura, sendo que esta solubilidade é de extrema importância para a formação dos compostos hidratados iniciais do cimento (SEUFERT et al., 2009). Diversos autores apontam que a fase anidra é a mais adequada para a utilização de sulfato de cálcio na composição de cimento supersulfatado. (RUBERT, 2015; GRUSKOVNJAK, 2008). Estudos apresentados por Gracioli (2016) indicam que a temperatura de calcinação do sulfato de cálcio no exerce grande influencia no desempenho em cimentos supersulfatados, justamente por influencia a solubilidade do material.

2.1.2.2.1. Fontes de sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio necessário para a produção de cimento supersulfatado pode ser proveniente de diversas fontes naturais e industriais, como a gipsita e o fosfogesso. Conforme observado na Figura 10, a Gipsita é um mineral de baixa dureza composto de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizada principalmente para a produção de gesso através de sua calcinação, transformando-a em sulfato de cálcio hemidrato. Esse gesso é então aplicado como material da construção civil ou como adição ao cimento Portland, principalmente pela sua capacidade de retardamento de pega (CANUT et al., 2008).



Figura 10 - Minério de gipsita como apresentado naturalmente
Fonte: Baltar et al. (2005).

Embora a gipsita já esteja presente na indústria de materiais da construção civil, cresce o interesse por fontes alternativas como o fosfogesso para aplicação em novos aglomerantes como o CSS (GRACIOLI et al., 2015). O Fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes gerado a partir da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4) em um processo conhecido como “processo úmido”. Durante este, uma rocha fosfática reage com ácido sulfúrico que gera um precipitado de sulfato de cálcio (MAZZILLI, 2006).

Canut et al. (2008) aponta que no Brasil a fabricação de uma tonelada deste fertilizante gera até 5 toneladas de Fosfogesso, atingindo uma produção anual de 4,5 milhões de toneladas. Basicamente, existem três alternativas para a gestão desse resíduo, sendo elas o descarte, o armazenamento em grandes depósitos e a utilização na agricultura e construção civil. Kuryatnyk et al. (2008) sugere a valorização do fosfogesso como composição de cimento cálcio sulfoaluminoso com substituições de 70%, mostrando resultados satisfatórios. Entretanto, devido a sua composição, diversos autores têm se utilizado dessa fonte de sulfato de cálcio alternativa para a composição cimentos supersulfatados (ERDEM e OLMEZ, 1993; DING et al., 2014; GRACIOLI et al., 2015).

A composição do fosfogesso consiste em principalmente sulfato de cálcio di-hidratado com quantidades pequenas de sílica, além de algumas impurezas. As propriedades, tanto físicas quanto químicas do fosfogesso, podem ser comparadas as apresentadas pelo minério gipsita. A Tabela 2 apresenta por Gracioli et al. (2015)

apresenta a composição química da gipsita e do fosfogesso onde pode ser verificada a similaridade entre estas, principalmente representada pelas quantidades de sulfato e óxido de cálcio presentes.

Tabela 2 - Composição química de duas fontes de sulfato de cálcio em estado natural. (%)

Componente	Gipsita	Fosfogesso
SO₃	43,5	46,8
CaO	35,2	38,5
SiO₂	0,5	1
Al₂O₃	0,1	0,3
Fe₂O₃	0,7	0,2
P₂O₅	0,6	--
MgO	--	0,2
SrO	0,7	0,1
TiO₂	0,4	--
K₂O	--	0,1
MnO	--	<0,1
BaO	0,3	--
CeO₂	0,2	--
F	0,2	--

Fonte: (GRACIOLI et al., 2015)

Análises térmicas apontam que o fosfogesso calcinado em temperaturas de aproximadamente 160°C apresenta semelhantes propriedades físicas quando comparado ao gesso utilizado na construção civil (SCHAEFER, 2013). Através de uma análise de difração de raios X, Canut et al. (2008) comparou os compostos cristalinos encontrados em amostras de fosfogesso natural e calcinado a 60°C com aqueles normalmente presentes em amostras de gipsita, conforme apresentado na Figura 11.

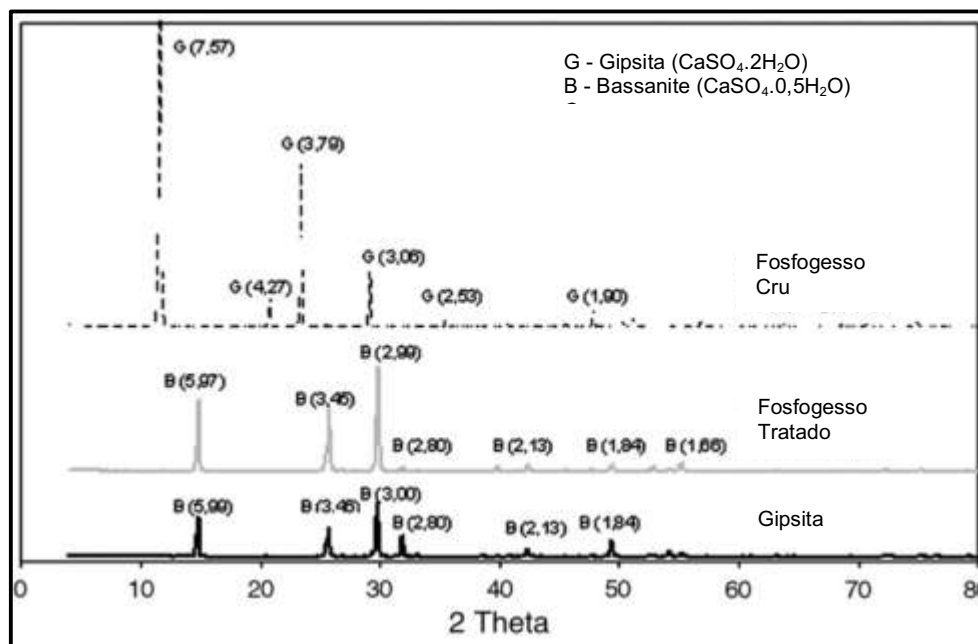


Figura 11 - Difratoograma de raios X das amostras de fosfogesso natural, calcinado e de gipsita

Fonte: Adaptado de Canut et al. (2008).

O fosfogesso livre de tratamento apresentou-se basicamente composto de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sendo que quando calcinado a 60°C continuou com a forma dihidratada conforme ocorre quando utilizado a fonte natural (CANUT et al., 2008). Entretanto, temperaturas de calcinação mais elevadas podem levar a formação da forma anidra do sulfato de cálcio. (GRACIOLI, 2016).

Apesar de apresentarem composições semelhantes, a utilização das diferentes fontes de sulfato de cálcio na composição do cimento supersulfatado resulta em diferentes compostos formados. Um estudo realizado por Gracioli et al. (2016) aponta um processo de hidratação mais lento para CSS com fosfogesso quando comparado a gipsita, para amostras feitas com 90% de escória de alto forno de teor básica, 10% de sulfato de cálcio e 0,5% de Hidróxido de Potássio (KOH) como ativador alcalino

As análises de DRX nas idades de 3, 7 e 28 dias nas amostras de CSS com gipsita, Figura 12, e fosfogesso, Figura 13, apontam um menor consumo de Anidrita na forma de fosfogesso aos 3 dias e 7 dias, resultando em uma menor formação de etringita nas idades iniciais ao comparado com a Gipsita.

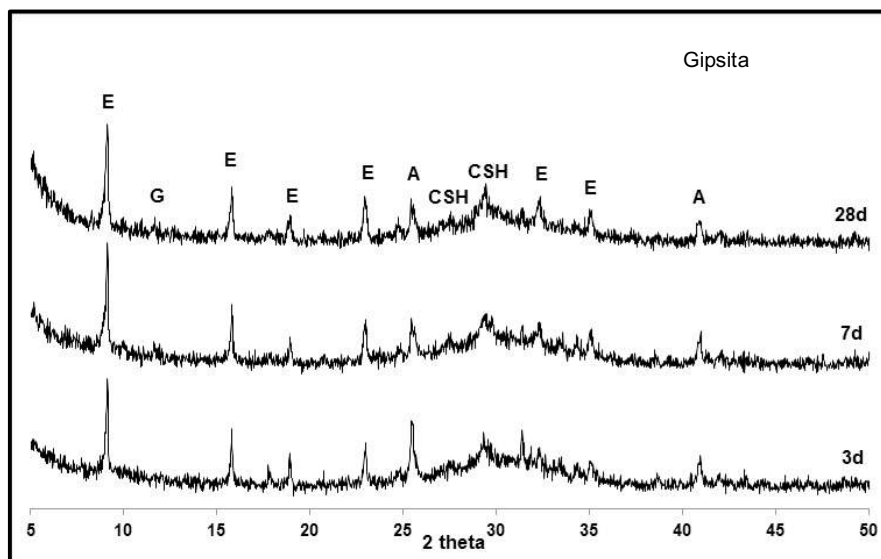


Figura 12 - DRX de CSS feito com gipsita aos 3, 7 e 28 dias.
Fonte: Gracioli et al. (2016).

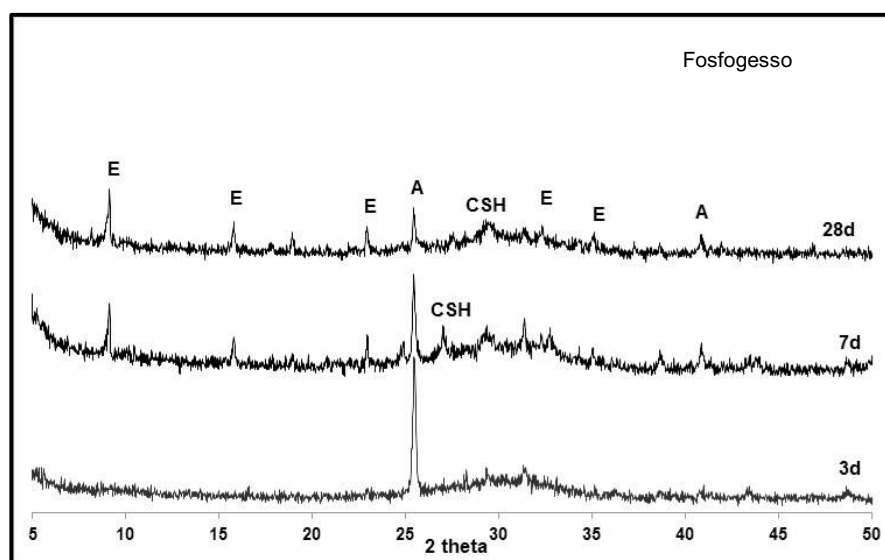


Figura 13 - DRX de CSS feito com fosfogesso aos 3, 7 e 28 dias.
Fonte: Gracioli et al. (2016).

Apesar de apresentar diferentes comportamentos nas idades iniciais, a quantidade de compostos com resistência, como a etringita e o silicato de cálcio hidratado, formados aos 28 dias é semelhante em ambas as fontes.

A condição de um processo de hidratação mais lento do CSS com o fosfogesso em sua composição pode ser explicado pelo menor pH da fonte de sulfato de cálcio (GRACIOLI et al., 2016). Apesar disso, resultados apresentados por Gracioli et al. (2015) com amostras de CSS com fosfogesso e gipsita em teores de 10% e 20% apontaram, na maioria dos casos, maiores resistências a compressão em idades de 28 dias para as amostras com a fonte de sulfato de cálcio alternativa, como observado

na Figura 14, confirmando a formação de compostos de resistência em idades mais avançadas e atingindo os níveis mínimos de resistência exigidos pela norma europeia de cimento supersulfatado (EUROPEAN COMMITTEE..., 2010).

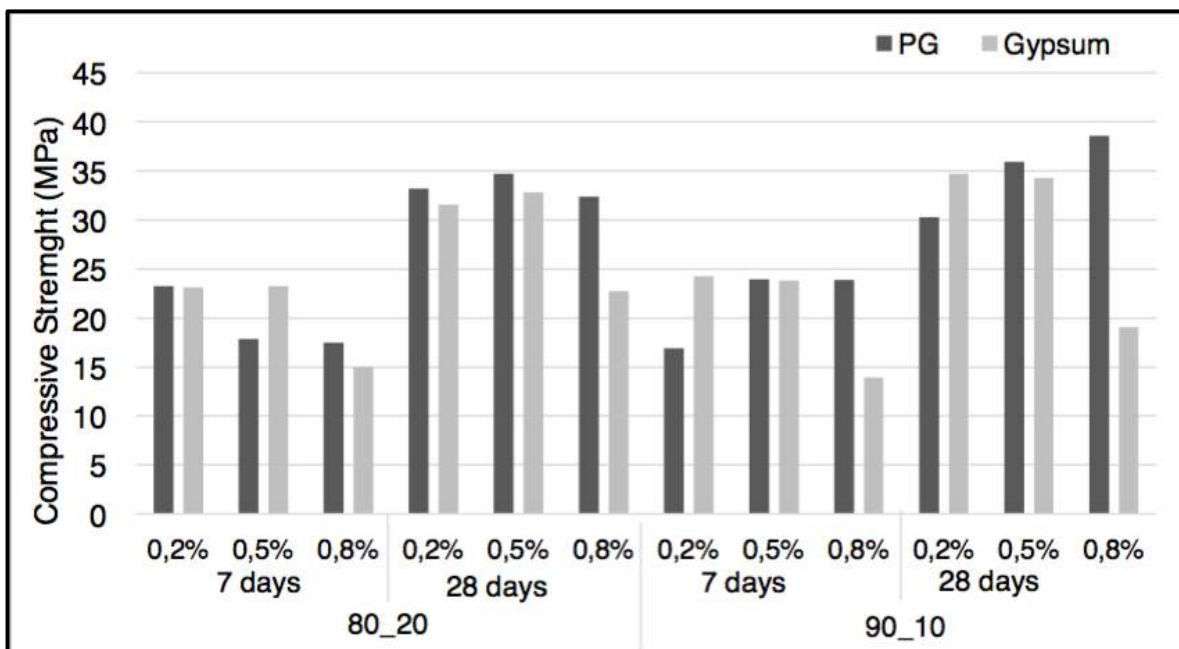


Figura 14 - Resistência à compressão de amostras de CSS aos 7 e 28 dias com diferentes fontes de sulfato de cálcio.

Fonte: Gracioli et al. (2015).

2.1.2.3. Ativador alcalino

O ativador alcalino se faz necessário na composição dos cimentos supersulfatados pela necessidade de degradar a película protetora que reveste as partículas de escória de alto forno, através da elevação do pH da solução, facilitando assim, a dissolução da escória que acarreta em processos de hidratação acelerados. Outra função atribuída ao ativador alcalino é diminuir a solubilidade das substancia dissolvidas, forçando assim a dissolução das mesmas para que haja a precipitação dos compostos hidratados formados (JOHN e AGOPYAN, 1998).

Entre os ativadores mais utilizados para esta função estão o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), silicatos alcalinos de sódio ou potássio ($R_2O.nSiO_2$), e o próprio Cimento Portland (NETO, 2002). Segundo Juenger et al.

(2011), a composição com íons alcalinos dos ativadores não altera significativamente o tempo de cura do aglomerante.

Quando utilizado cimento Portland, normalmente em pequenas quantias, este aglomerante sofre uma hidratação inicial para fornecer hidróxido de cálcio responsável pela ativação da escória (RUBERT, 2015). Quando utilizado o KOH como ativador, os valores de pH, que em geral, durante as primeiras horas de hidratação do cimento é de 12,5, se eleva inicialmente para 13, porém diminui para 12 após 28 dias (JUENGER et al., 2011).

A quantidade de ativador alcalino normalmente não ultrapassa os 5% do total de componentes do CSS. Rubert et al. (2015) obteve resultados satisfatórios de CSS com escória brasileira utilizando teores de 0,2%, 0,5% e 0,8% de hidróxido de potássio.

2.2. CIMENTO PORTLAND RESISTENTE A SULFATOS

2.2.1. Características

O cimento Portland, principal aglomerante utilizado mundialmente, está, assim como qualquer material cimentícia, suscetível à ação destrutiva de meios aquosos contendo sulfato, ação está conhecida como ataque por sulfatos. Segundo Souza (2006) essa suscetibilidade é normalmente atribuída a altos teores de C_3A^A presente no cimento Portland. Estudos indicam que teores acima de 12% deste componente resultam em baixas resistências aos sulfatos. Conforme apresentado na Figura 15, outro constituinte do cimento Portland comum atribuído a baixas resistências a esses ataques é o C_3S^B , principalmente devido à grande quantidade de portlandita liberada durante a hidratação (TIKALSKY et al., 2002).

^A $3CaO.Al_2O_3$

^B $3CaO.SiO_2$

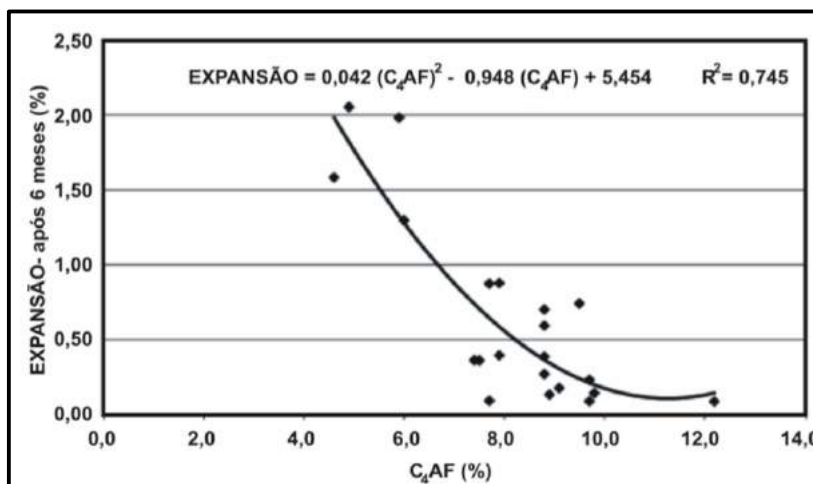


Figura 15 - Expansão causada por sulfatos em função do teor de C₃A
Fonte: Tikalsky et al. (2002).

Diante disso buscou-se soluções para o cimento Portland comum com o objetivo de aumentar a resistência a sulfatos. Os cimentos compostos trazem adições parciais de minerais com diversas funções. Segundo Taylor (1997) apud. Souza (2006) a resistência para soluções de Na₂SO₄ do cimento Portland comum aumenta consideravelmente quando porções deste forem substituídas por escória em quantidades superiores a 65%.

Essa diminuição de suscetibilidade a sulfatos é explicada devido ao fato de que as adições de escória e pozolana resultam em uma diminuição do teor de clínquer presente no aglomerante, sem influenciar negativamente na resistência. Além disso, tais adições emitem pouca ou nenhuma liberação de hidróxido de cálcio durante a hidratação, sendo este fundamental para a reação de ataque dos sulfatos.

Segundo a norma NBR 5737:1992, pág. 2 (ASSOCIAÇÃO...,1992) Cimento Portland resistente a sulfatos é definido como:

"Aglomerante hidráulico que atenda à condição de resistência dos sulfatos, obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem, são permitidas adições, a esta mistura, de escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos e/ou materiais carbonáticos."

Existem, portanto, diversos tipos de cimento Portland compostos que podem ser considerados resistente a sulfatos desde que os mesmos atendam os requisitos previsto em norma. O cimento Portland de alto-forno (CP III), que contém adição de escória no teor de 35% a 70% em massa, que lhe confere propriedades como baixo calor de hidratação, menor permeabilidade e durabilidade. Já o cimento Portland Pozolânico (CP IV) contém adição de pozolana no teor que varia de 15% a 50% em

massa, conferindo ao cimento uma alta impermeabilidade. O cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) tem como diferencial o processo de dosagem e produção do clínquer, sendo produzido com um clínquer de dosagem diferenciada de calcário e argila se comparado aos demais tipos de cimento e com moagem mais fina. Por exigência da norma, todas as variantes de cimentos que forem resistentes a sulfatos devem ser acompanhadas da sigla RS em sua embalagem (ABCP, 2015).

2.2.2. Requisitos

Para serem considerados cimentos Portland resistentes a sulfatos, a NBR 5737 impõe diversos requisitos sobre a composição química dos aglomerantes afim de que os mesmos possam ser utilizados em ambiente agressivos. Apesar disso, os aglomerantes necessitam somente cumprir um dos requisitos impostos, de acordo com o tipo de adição ou processo que é submetido.

Cimentos que possuam teores de C_3A do clínquer, definidos de acordo com a expressão: $(C_3A) = 2,650 (Al_2O_3) - 1,692 (Fe_2O_3)$, for igual ou inferior a 8% e que possuam teor de adições carbonáticas iguais ou inferiores a 5% da massa total do aglomerante são, por definição, resistentes a sulfatos. Também, cimentos que tenham antecedentes de resultados de longa duração ou referências em obras que comprovadamente resistam a sulfatos (ASSOCIAÇÃO...,1992).

Já os cimentos Portland de alto forno são considerados RS quando o teor de adição de escória esteja entre 60% e 70%. Os cimentos Portland pozolânicos cujo teor de materiais pozolânicos esteja entre 25% e 40% também possuem essa característica (ASSOCIAÇÃO...,1992).

Além de atender às exigências de suas respectivas normas conforme o tipo de cimento, outras exigências químicas são impostas por norma. Quando houver adições de materiais carbonáticos, este deve conter ao menos 85% e nos casos em que o cimento se destine a emprego em concretos com agregados potencialmente reativos, são necessárias considerações específicas para a limitação dos teores de álcalis solúveis e o uso de materiais pozolânicos ou de escória granulada de alto-forno, visando a garantir a durabilidade do concreto (ASSOCIAÇÃO...,1992)

Como exigências físicas e mecânicas a norma NBR 5737:1992 impõe que especificadamente para cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos a resistência à compressão, a um dia de idade, seja igual ou superior a 11 MPa. Já para os cimentos CP IV a atividade do material pozolânico, determinada conforme a NBR 5752, utilizado como adição, deve ser de no mínimo, 75% à idade de 28 dias (ASSOCIAÇÃO...,1992).

2.3. ATAQUE POR SULFATOS

Todos os materiais de base cimentícia estão sujeitos à ação destrutiva de sulfatos presentes em meios aquosos, ação essa conhecida como ataque por sulfatos. Tal procedimento é amplamente estudado tendo como base a resistência do cimento Portland a este. Basicamente, a interação dos íons de sulfatos dissolvidos em água com a pasta de cimento hidratada, manifestando-se de diversas formas, de acordo com a origem dos íons, tais como expansão e perda de resistência que resultam em fissuras e até colapsos (SOUZA, 2006).

Baseado nisso, ataques por sulfatos podem ser classificados em internos e externos. Fontes internas de ataques incluem sulfatos que originalmente estão presentes no cimento e também aqueles que possam ser providos por agregados específicos como pirita. Para evitar tais ataques, limita-se a quantidade de SO_3 presente nos aglomerantes (ALEKSIC, 2010).

Ataques externos podem prover de sulfatos com origens industriais como fertilizantes e efluentes industriais (NEVILLE, 1995), mas estão diretamente associados aos sulfatos presentes em fontes naturais como água do mar e lençol freáticos, afetando constantemente obras de saneamento básico e pontes, como observado na Figura 16. Solos com o minério gipsita em sua composição, quando associados a águas de chuvas também são importantes fontes de sulfatos em ataques a estruturas de concreto, uma vez que estes contem elevada concentração de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4) (SOUZA, 2006).



Figura 16 - Estrutura de concreto deteriorada por ataque de sulfatos.
Fonte: Adaptado de SPEC-NET (2016).

Segundo Brown (2002) como os ataques ocorrem em diferentes formas, estes podem ser classificados em quatro categorias distintas, sendo as três primeiras do tipo externo e a última do tipo interno:

- Forma clássica de ataque por sulfatos com formação de etringita e gipsita;
- Efeito físico com a cristalização dos sais do sulfato;
- Formação de taumasita;
- Ataques internos com formação de etringita tardia.

Como observado a classificação é feita de acordo com os produtos formados durante o ataque dos sulfatos. A forma clássica, normalmente objeto de estudos, envolve a reação dos sulfatos com compostos hidratados do cimento como hidróxido de cálcio, aluminato de cálcio hidratado e o silicato de cálcio hidratado. A partir dessa reação podem surgir produtos como etringita, monossulfato e gipsita (ALEKSIC, 2006).

O ataque por ação física não se dá através de reações químicas com os produtos do cimento, mas sim pela penetração por capilaridade, permeabilidade ou difusão dos sais de sulfato no cimento. Dessa forma, a concentração destes pode se tornar muito elevada levando a cristalização e conseqüentemente a expansão (QUANBING et al., 1997).

A formação de taumasitina depende não só da presença de sulfatos, mas também de carbonatos e requer ainda baixas temperaturas. Esse ataque é especialmente destrutivo para estruturas de concreto por envolver a transformação do silicato de cálcio hidratado em taumasita ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) que não apresenta significativa resistência mecânica (SOUZA, 2006).

Ataques internos de sulfatos estão relacionados a formação de etringita tardia, que normalmente acontece somente nas primeiras idades de hidratação, através da ação de sulfatos que estão presentes na composição do aglomerante utilizado. Os mecanismos de ataque para este tipo de reação são basicamente os mesmos daqueles ocorridos na forma clássica de ataques (ALEKSIC, 2006).

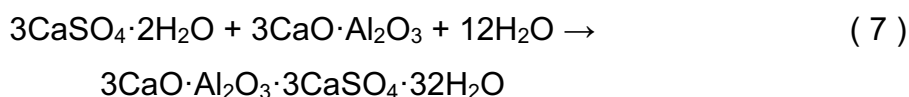
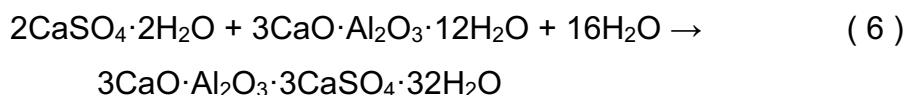
2.3.1. Mecanismos de ataque

Os mecanismos de ataques dos sulfatos são dependentes do tipo de cátion que acompanha o ânion SO_4^{-2} , uma vez que cada diferente sal possui uma diferente interação com a matriz cimentícia. Sousa (2006) aponta que, por exemplo, soluções de sulfato de magnésio são mais agressivas quando comparadas em mesma concentração a soluções de sulfato de sódio, uma vez que o cátion magnésio também participa da reação através do silicato de cálcio hidratado do cimento. Os principais sulfatos a serem destacados incluem os de cálcio, sódio e magnésio (GROUNDS et al., 2003).

Outros fatores que influenciam no mecanismo incluem a concentração do sulfato, a presença de outros agentes agressivos e a temperatura do meio onde ocorre a reação (SANTHANAM, 2001). Em geral, o processo completo de deterioração do cimento por ataque de sulfatos envolve três etapas. Primeiramente tem-se em função da permeabilidade a difusão dos íons de sulfato para o interior da matriz cimentícia. Após, ocorre as reações químicas entre os componentes dos sulfatos e certos componentes do cimento formando produtos que causam a expansão. Por fim, tem-se a fissuração da matriz do cimento tanto pela expansão quanto, em alguns casos, pela perda de resistência através da descalcificação do silicato de cálcio hidratado (SOUZA, 2006).

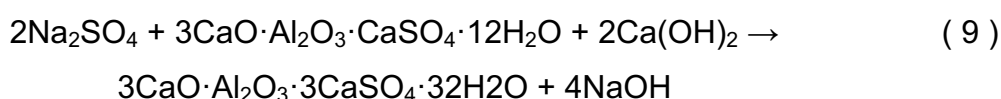
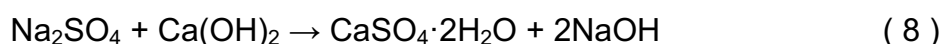
2.3.1.1. Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio é conhecido por ter menor efeito de ataque quando comparado aos sulfatos mais comuns. Isso se deve pela sua baixa solubilidade, liberando assim menos íons para o ataque (ALEKSIC, 2006). Drimalas (2007) apresenta nas Equações 6 e 7 as reações do sulfato de cálcio com o monossulfatoaluminato e o C₃A, respectivamente, para a formação de etringita.



2.3.1.2. Sulfato de sódio

Através da reação entre o sulfato de sódio e os produtos hidratados do cimento, os primeiros compostos formados são a etringita e a gipsita. A Equação 8 apresenta a formação de gipsita através da reação do sulfato de sódio com hidróxido de cálcio presente no cimento e a Equação 9 mostra a reação entre sulfato de cálcio e monossulfatoaluminato resultando na formação de etringita (BHATTY & TAYLOR, 2006).



Esta reação de formação da etringita através do monossulfatoaluminato é uma transformação reversa da reação de hidratação do cimento. Durante a formação dos

compostos hidratados do cimento a gipsita e aluminatos presentes nestes formam etringita que confere resistência inicial ao cimento. Entretanto essa etringita é gradativamente convertida em monossulfatoaluminato que representa o produto final de hidratação. Quando exposto a presença de sulfatos de sódio, ocorre uma mudança na condição do equilíbrio da reação e o monossulfatoaluminato é convertido novamente em etringita, causando a expansão da matriz cimentícia (SOUZA, 2006).

Já na reação de formação de gipsita, a fonte de cálcio para a reação normalmente é o hidróxido de cálcio do cimento. Entretanto, quando a concentração deste é baixa, pode ocorrer a descalcificação do silicato de cálcio hidratado para prover o cálcio necessário para reação, ocorrendo, nestes casos a formação de etringita junto da gipsita (ALEKSIC, 2010).

Bellmann et al. (2006) apud Aleksic (2010) destaca que geralmente a ocorrência da reação de formação da etringita, representada na Equação 9 acontece em baixas concentrações de sulfatos, enquanto altas concentrações resultam na formação de gipsita representada na Equação 8.

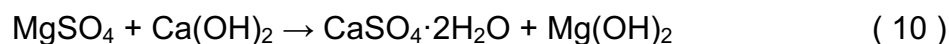
Santhanam et al. (2002) apontam que a expansão causada por sulfato de sódio em materiais cimentícios ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, onde ocorre uma expansão mais suave, a etringita e a gipsita formada pela reação do sulfato preenche os poros presentes na amostra atacada e é limitada as áreas externas, não gerando tensões internas. A partir do momento que a produção de etringita e gipsita extra esgota a capacidade de acomodação da estrutura, inicia-se a geração de tensões internas que causam fissuração nas regiões externas da amostra que, além de causar uma maior expansão, permitem a penetração da solução nas áreas ainda não afetadas, acelerando ainda mais o processo de expansão e dando início ao segundo estágio do ataque, que acaba com o colapso da amostra.

2.3.1.3. Sulfato de magnésio

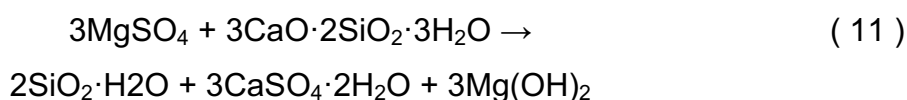
O sulfato de magnésio é reconhecidamente o mais agressivo reagente responsável por ataques de sulfatos. Isso se deve ao fato de que além do ânion SO_4^{2-} reagir com os compostos do cimento formando gipsita e outros componentes, também

ocorre a decomposição agressiva do silicato de cálcio hidratado causando perda de resistência (BONEN & COHEN, 1992).

Uma das primeiras reações a ocorrerem é a descalcificação do hidróxido de cálcio conforme aprestando na Equação 10. Nesta reação, o sulfato de magnésio reage com o hidróxido de cálcio do cimento formando gipsita e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).



A descalcificação do silicato de cálcio hidratada é bem mais evidenciada em ataques de sulfato de magnésio quando comparados aos de sódio, levando a completa descalcificação do composto. A Equação 11 evidencia a destruição do CSH por ataque de sulfata de cálcio formando gipsita e brucita.



A partir desta reação, parte da gipsita formada reage com compostos do cimento formando etringita (SANTHANAM, 2001). Complementar a isto, a brucita e os silicatos hidratados formados reagem para a formação de silicato de magnésio hidratado, completando assim a destruição do silicato de cálcio hidratado (SOUZA, 2006).

2.3.2. Prevenção de ataques por sulfatos

Conforme exposto anteriormente, os ataques por sulfatos acontecem em reações com componentes fundamentais do cimento, como o hidróxido de cálcio e até mesmo o silicato de cálcio hidratado. Muitos estudos apontam que existe uma considerável relação entre a diminuição da quantidade de C_3A no cimento utilizado e o ganho de resistente a estes ataques (AHN, 2005). Entretanto, somente esta ação não é suficiente para evitar as reações uma vez que não previne a formação de gipsita causada pelo ataque ao CSH. Diante disso faz-se necessário ações para garantir que os aglomerantes tenham considerável resistência a sulfatos.

A redução da permeabilidade do concreto acarreta em uma redução do ingresso de sulfatos na matriz do cimento retardando, assim, as reações de ataque. A utilização de baixos teores de água/cimento e a execução de uma boa cura são fatores importantes para a garantia de uma baixa porosidade no concreto formado e, portanto, uma baixa permeabilidade. Estudos conduzidos por Monteiro e Kurtis (2003) reportam que espécimes de concreto fabricados com relações água/cimento menores que 0,45 não sofreram falhas decorrentes de ataques de sulfatos durante 40 anos em que foram observados.

A ação que mais tem efeito no aumento da resistência a sulfatos de cimentos é a adição de materiais alternativos que otimizam a composição química do cimento. Através de adições é possível diluir a concentração de C_3A , consumir o hidróxido de cálcio em reações pozolânicas e produzir CSH adicional (ALEKSIC, 2010).

Escória granulada de alto forno é apontada como muito efetiva no controle de ataques de sulfatos quando usada em quantidades suficientes. Hooton e Emery (1990) apontam que misturas contendo 45, 65 e 72% de escória canadense mostraram-se resistentes a ataques de sulfato de sódio em estudo conduzido por um período de 10 anos. Escória é um material que possui sucesso em reduzir a permeabilidade do concreto, além também de diluir a quantidade de hidróxido de cálcio presentes na mistura.

Em complemento a estas informações, investigações apontam um dos principais usos para o cimento supersulfatado, composto em até 90% de escória, para áreas agressivas. A não presença do hidróxido de cálcio em cimentos supersulfatados tem sido relacionada a sua alta resistência a ataques de sulfatos. Além disso, durante a hidratação deste ocorre a formação de sulfato de cálcio o que implica que a alumina produzida não está disponível para a reação com os sulfatos (GROUNDS et al., 2003).

Entretanto, estudos conduzidos por Grounds et al. (2003) apontam que, apesar de apresentar alta resistência a sulfatos de cálcio e sódio, o CSS decompõe-se sobre todas as condições quando exposto a fortes soluções de sulfato de magnésio. Os autores propõem que, assim como acontece com o cimento Portland, o íon de magnésio força o processo de descalcinação do CSH, liberando assim o cálcio necessário para a reação com os sulfatos.

O processo de hidratação mais lento para o fosfogesso confirmado por Gracioli et al. (2016) através de análises de DSC feitas em amostras de CSS contendo 90% de escória de alto forno básica e 10% de sulfato de cálcio pode indicar

uma maior tendência a ataques de sulfatos nas primeiras idades para a fonte alternativa de sulfato de cálcio. A Figura 17 mostra os picos referentes aos produtos de hidratação para o CSS com gipsita logo aos 3 dias, sendo que a Figura 18 não apresenta esses picos na mesma idade para o fosfogesso.

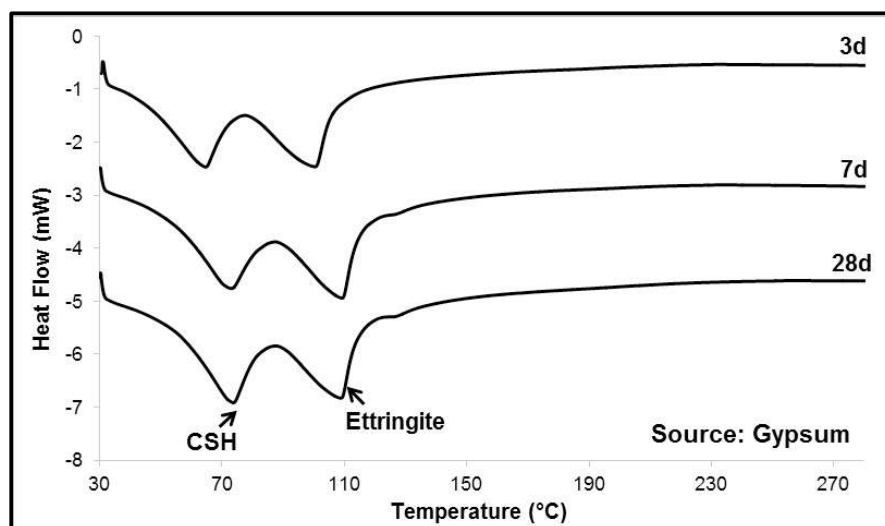


Figura 17 - DSC de CSS com gipsita aos 3, 7 e 28 dias.
Fonte: Gracioli et. al. (2016).

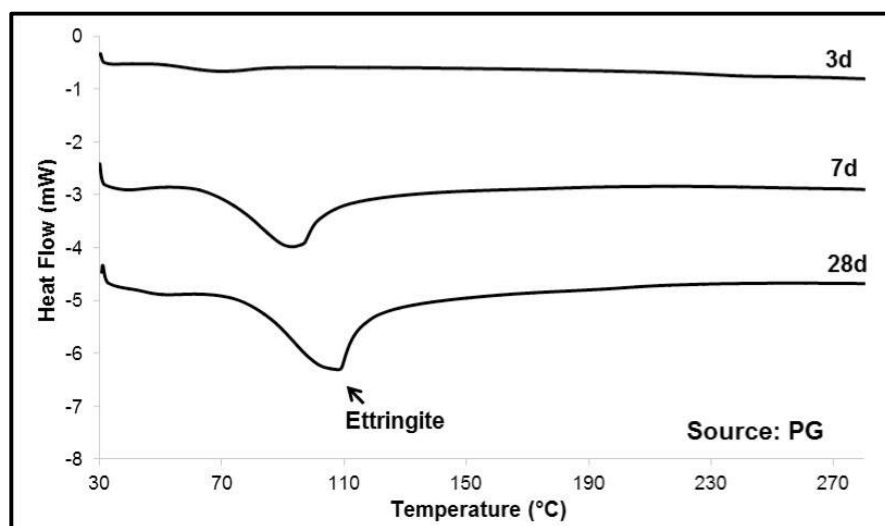


Figura 18 - DSC de CSS com fosfogesso aos 3, 7 e 28 dias.
Fonte: Gracioli et. al. (2016).

2.3.3. Métodos de avaliação

Apesar de diversos estudos realizados sobre ataques por sulfatos, ainda não existe um completo entendimento de todo o processo na reação com produtos cimentícios. Isso se deve principalmente na dificuldade de avaliar e interpretar resultados oriundos de testes de resistência a sulfato, uma vez que estes não são capazes de simular todas as condições normais que uma obra de concreto é exposta.

Segundo Sousa (2006) a forma de análise mais fiel que considera todas as condições de meio ambiente e processos de deterioração é a observação de obras já existentes expostas a ataques de sulfatos. Entretanto, o grande empecilho deste processo é que, geralmente, os processos naturais de deterioração são extremamente lentos e ainda são inúmeras as variáveis que dificultam e atrapalham o entendimento do processo mesmo em situações realistas.

Paralelo a isso são os ensaios em laboratório de longo prazo, onde corpos-de-prova são expostos a ambientes controladamente agressivos próximo as condições naturais. Contudo, os resultados são obtidos somente após longos períodos de tempo, sendo que neste tempo a tecnologia dos aglomerantes avança. Aleksic (2010) destaca ainda que, apesar de várias normas apresentarem recomendações para evitar outros tipos de ataque de sulfatos, não existem testes padronizados para avaliar a resistência de sulfatos por formação de taumasita.

Para a forma clássica de ataques, foram desenvolvidos diversos métodos de ensaios acelerado com base na expansão de amostras de pastas de cimento, a fim de obter-se uma avaliação deste processo em tempo útil para que os resultados possam se interpretados e aplicados. Para atingir condições semelhantes ao natural de forma mais rápida os métodos acelerados se baseiam em alguns princípios como a utilização de corpos-de-prova com dimensões reduzidas para aumentar a superfície de reação, o aumento da concentração da solução agressiva e o aumento da temperatura da solução agressiva (SOUZA, 2006).

Existe uma crescente preocupação, entretanto, que os métodos de ensaio acelerado não preveem com precisão as reais condições a que estruturas de concreto são expostas. Apesar de cada diferente método apresenta problemáticas, como concentrações muito grandes de sulfatos ou variações nos níveis de pH, continuam a ser utilizados como forma de indicador de resistência a sulfatos, sendo em alguns casos feitas adaptações, como no método proposto por Aleksic (2010).

A seguir são listados os principais ensaios aceleradores desenvolvidos para a análise de resistência a ataques de sulfatos.

2.3.3.1. Norma brasileira NBR 13583:2014

A norma brasileira primeiramente publicada em 1996 e revisada em 2014 descreve um método de determinação da variação no comprimento de argamassas de cimento Portland expostas a uma solução agressiva de sulfato.

Neste ensaio acontece a preparação de uma argamassa com proporções em massa de 1:3,2 (Cimento:Areia) e uma relação água/cimentos de 0,6. A norma sugere a moldagem de oito corpos de prova para cada amostra a ser ensaiada, sendo quatro a serem submetidas a solução de sulfato e outras quatro somente a solução de água saturada com cal. A areia utilizada para o ensaio deve atender as prescrições da NBR 7214:2015 (ASSOCIAÇÃO...,2015).

Os moldes a serem utilizados, como mostra a Figura 19, devem ter um comprimento efetivo de 250 mm, altura e distância entre as faces de 25 mm, sendo que as chapas das extremidades dos moldes devem permitir a fixação adequada dos pinos de medida durante a pega.

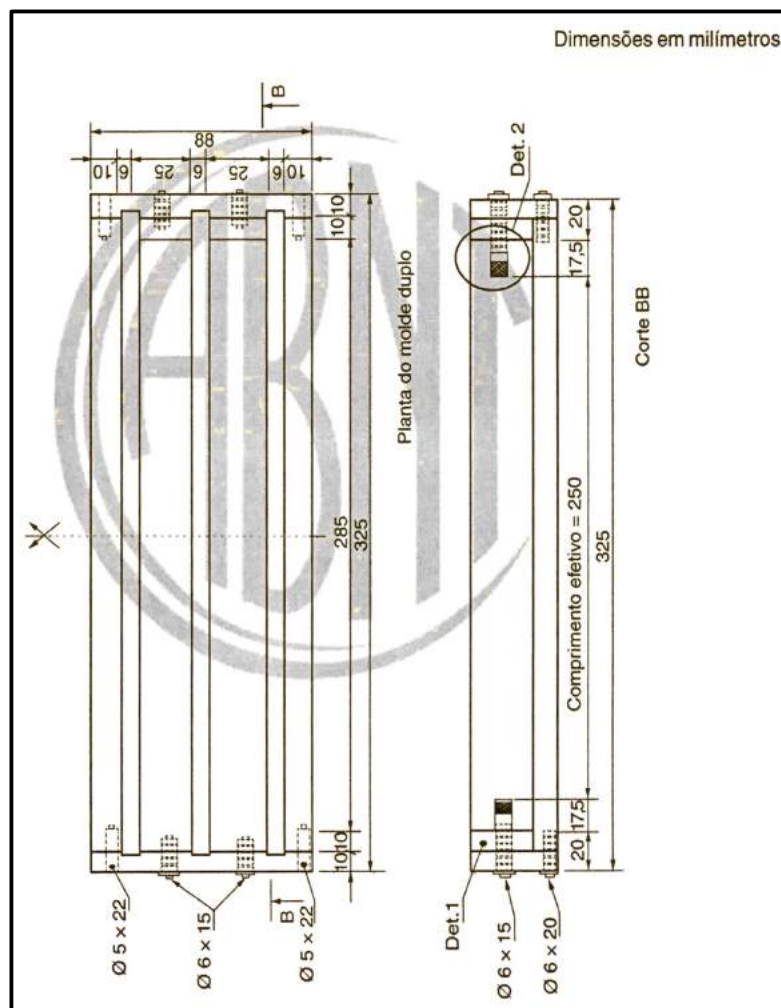


Figura 19 - Moldes prismáticos utilizados em ensaio da NBR 13583.
 Fonte: Adaptado de (ASSOCIAÇÃO..., 2014).

A mistura mecânica da argamassa deve ser feita de acordo com a NBR 7215:1996 (ASSOCIAÇÃO...,1996) e em um ambiente com temperatura de aproximadamente 24 °C. O enchimento dos moldes é feito em duas camadas com adensamento e cuidado especial na área próxima aos pinos, sendo acomodados em câmara úmida para a cura inicial de 48 horas.

Após esse período de dois dias, os CP's são desmoldados, identificados e acomodados em recipientes onde ficarão submersos em solução de água saturada com cal durante um tempo de 12 dias, totalizando 14 dias de ensaio corridos. A partir desse período as séries de oito CP's é dividida para que metade siga em solução de água satura com cal e a outra metade passe a ser exposta a solução de sulfato de sódio.

A solução de sulfato de sódio é preparada com 100 grama de sulfato para 1 litro de água desliada, sendo que o volume da solução agressiva deve ser 4 vezes o

volume das barras de argamassas a serem expostas. Considerando os valores estipulados em norma, para quatro CP's, o volume de solução de sulfato deve ser de 2944 mL.

Antes, porém, de iniciar a exposição ao sulfato, deve ser feita a leitura inicial das amostras através de um extensômetro equipado com um relógio comparador. Os corpos de prova devem ser colocados no comparador sempre com a mesma extremidade voltada para cima, girando-os vagorosamente e registrando o menor valor apresentado. Esse procedimento repete-se em todas as idades determinadas para leituras.

O armazenamento das amostras em solução agressiva deve ser feito em recipientes hermeticamente vedados e com apoios que garantam 1,5 cm de camada de solução banhando os CP's em todos os sentidos. Tanto as séries com sulfato, quanto aquelas com água em cal são então armazenadas em uma estufa com temperatura constante de 40 °C, onde permanecerão até o final do ensaio.

A partir da data de início da exposição das amostras a solução de sulfato de sódio, as idades de leitura são de 14, 28 e 42 dias. Nessas idades, os CP's em solução agressiva devem ser retirados da estufa e descansar em temperatura ambiente por 10 minutos antes das leituras. Após as leituras a solução deve ser completamente substituída e o recipiente com as amostras retornado a estufa. Nas idades de medição, deve-se ainda observar o aspecto das barras, registrando-se qualquer anomalia como fissuras e desagregação parcial das amostras.

O cálculo da expansão de cada barra é dado em porcentagem pela equação 12 a seguir:

$$E_{Sx} = \frac{L_x - L_i}{B_p + L_i} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

E_{Sx} = Expansão de cada barra na idade x, em %;

L_x = Valor medido na idade x, em mm;

L_i = Valor medido inicialmente, em mm;

B_p = Comprimento da Barra-Padrão, em mm.

Como cada amostra será ensaiada com quatro corpos de prova, a expansão média de cada será dada pela média aritmética das expansões individuais. Por fim, o resultado final deve ser expresso pelo aumento ou diminuição da expansão da argamassa, devido ao ataque da solução de sulfato de sódio em relação à expansão da argamassa curada em água, devendo ser calculada pela diferença desses dois valores.

Marciano (1993) apud Souza (2006) estabeleceu através deste método que cimentos resistentes a sulfatos devem apresentar, aos 42 dias de idade, expansão inferior a 0,030%.

2.3.3.2. ASTM C 1012

A American Society for Testing and Materials (ASTM), possui duas diferentes normatizações para análise de resistência de ataques por sulfatos, sendo uma dessas a ASTM C1012. Esta norma possui uma grande utilização em estudos de ataque por sulfatos pois além de avaliar a resistência de cimento Portland comum é capaz de avaliar também com cimentos compostos com adições minerais.

Neste método, argamassa com proporções em massa de 1:2,75 (Cimento:Areia) e relação água/cimento de 0,485 são preparadas e moldadas em 6 corpos-de-prova prismáticos de dimensões 25x25x285 mm. Os CP's são então submersos em água a 35°C por 24 horas antes de serem desmoldados, sendo requerida então uma resistência de 20 MPa para que se dê início a exposição de sulfatos. As amostras deverão permanecer em cura até atingirem a resistência exigida, para que então seja feita a medição do comprimento inicial dos CP's.

A partir disto os corpos-de-prova são submersos em soluções de 5% de sulfato de cálcio, devendo ser mantidas em ambiente com temperatura controlada de 23°C e em recipientes fechados para evitar a evaporação da solução. Leituras iniciais do comprimento das barras devem ser feitas na seguinte idades: 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas. Leituras complementares aos 4, 6, 9 e 12 meses devem igualmente serem realizadas. Através das leituras realizadas é então possível calcular a expansão devido a ataques de sulfatos do cimento testado, sendo determinado pela ASTM

C1157 os limites de 0,05% ou 0,10% de expansão aos 6 meses, dependendo do tipo de cimento, para que estes sejam considerados resistente a sulfatos.

2.3.3.3. ASTM C 452

A norma ASTM C452 foi a primeira normatização de ensaio de resistência a sulfatos, sendo aprovada em 1946. Esta é exclusivamente utilizada para a determinação de resistência a sulfatos de cimento Portland comum, uma vez que se faz necessário uma quantidade total constante de 7% em massa de SO_3 . Dessa forma, adiciona-se quantidades de gesso durante a mistura para que se atinja os níveis exigidos.

O diferencial deste método é que o mesmo dispensa a difusão em sulfatos, uma vez que este composto agressivo é incorporado diretamente na pasta. Neste ensaio a argamassa é preparada com uma quantidade de 400g de mistura cimento + gesso, 1100g de areia, e 194g de água, resultando em uma relação água/cimento de 0,485.

São moldados então corpos-de-prova em moldes prismáticos de 25x25x258 mm, para que depois de 24 horas em cura úmida sejam desmoldados. A leitura do comprimento inicial dos CP's é feita após saturação por 30 minutos em água. A leitura é então repetida após 14 dias de espera dos corpos-de-prova em água para que se faça a determinação da expansão. O limite imposto pela ASTM C150 aos 14 dias é de 0,040%.

2.3.3.4. NIST Test

O método NIST de avaliação na resistência de ataques por sulfatos fora proposto como um rascunho para ASTM em 2008. Seu principal objetivo é a redução do tempo de total de ensaio comparado com o ASTM C1012 na avaliação da expansibilidade de pastas de cimento afim de avaliar sua resistência a sulfatos, conforme pode ser observado na Figura 20.

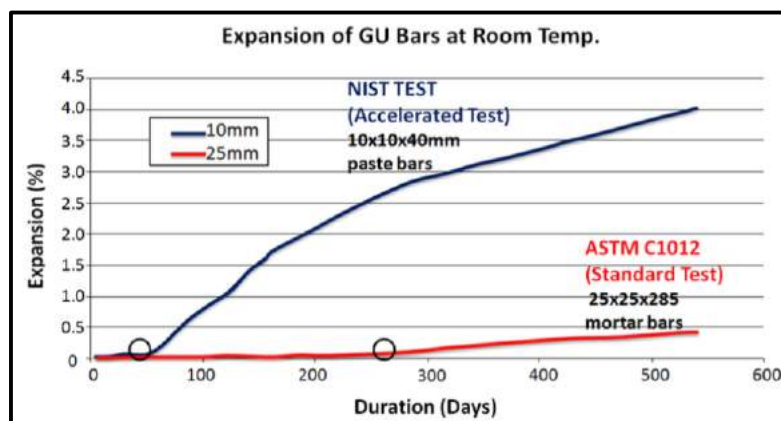


Figura 20 - Comparação de tempo para atingir 0,1% de expansão para o NIST Test e ASTM C 1012
Fonte: Aleksic (2010).

As modificações em relação ao teste normatizado pela ASTM envolve a utilização de pastas de cimento ao invés das normalmente utilizadas argamassas. São utilizadas quantidades de pastas de cimento com relação água/cimento de 0,45 suficientes para preencher seis moldes propostos pelo método.

Os moldes prismáticos utilizados, conforme esquema observado na Figura 21, constituem em outra diferença em relação aos outros testes. Para o método NIST é utilizado moldes prismáticos de dimensões reduzidas, de 10x10x40 mm, com o objetivo de acelerar a expansão do cimento testado.

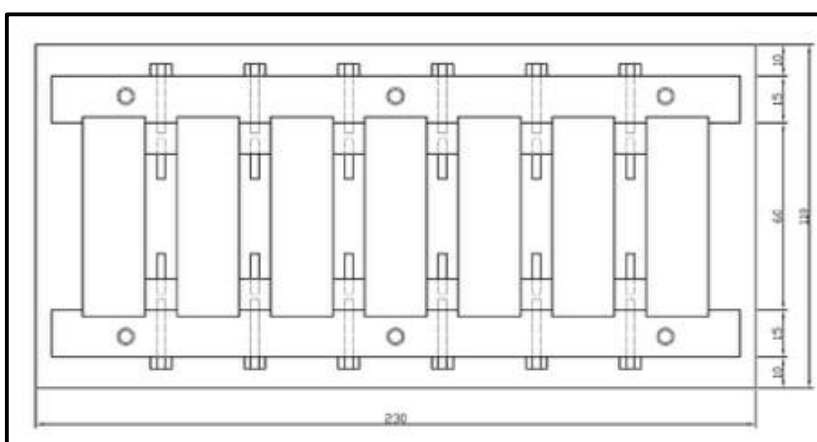


Figura 21 - Esquema de moldes utilizados no método NIST
Fonte: Aleksic (2010).

Ferraris, et al. 2005 especulou que a ligação direta dos corpos de prova com os pinos de medição utilizada pelo método ASTM afeta a penetração dos sulfatos, fazendo com que estes penetrem de forma mais intensa nas pontas dos CP's do que

do meio. Dessa forma, o método NIST propõem a utilização de roscar hexagonais incorporadas junto das pastas a fim de evitar tais problemas, conforme demonstrado na Figura 22. Além disso é ainda exigida a utilização de cola epóxi nas pontas dos corpos-de-prova a fim de garantir que a penetração dos sulfatos ocorra somente no meio destes.

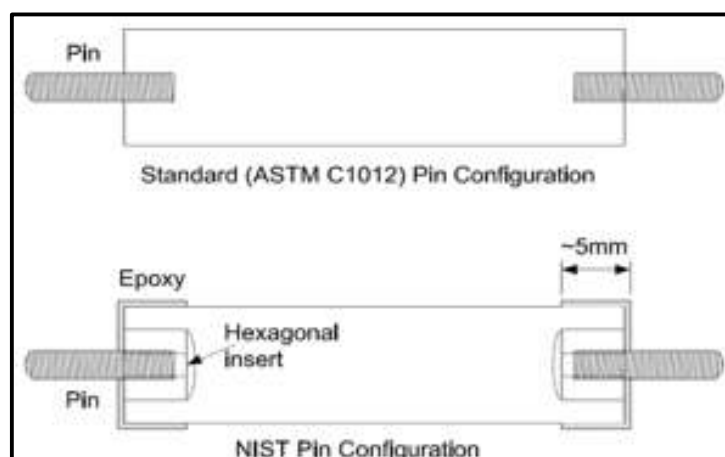


Figura 22 - Configuração de pinos de medição do método ASTM C 1012 em comparação com o NIST
Fonte: Aleksic (2010).

Após a preparação das pastas de cimento, estas são colocadas nos moldes especificados e estes mantidos em câmeras úmidas a fim de manter umidade em 100%, durante um período de 24 horas em temperatura controlada de 23°C. Após esse período as pastas são desmoldadas e estocadas em solução de água com cal por três dias. Nesse tempo os CP's são retirados da cura para que ocorra a colocação de uma haste no final dos pinos de leitura. Esta haste é fixada com cola epóxi para que a mesma permaneça estacionária durante o processo de expansão. Após 6 horas da aplicação da cola os CP's retornam a solução de cura até completarem 7 dias de idade.

Uma medição inicial de comprimento é feita em todos os espécimes após os mesmos serem retirados de cura. Após a medição ocorre a submersão dos CP's na solução de sulfato. Esta solução é composta de 50g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) dissolvidos em 900 ml de água, com a adição de água destilada para completar o volume de um litro. O pH desta solução deve estar entre os limites de 6.0 e 8.0, sendo que a proporção em volume para a imersão dos CP's na solução é de 4:1 (Solução:CP).

As medições de comprimento devem ser feitas diariamente, ao menos 5 vezes por semana, durante as primeiras semanas após a imersão das barras na solução de sulfato. Após esse período as medições devem ser realizadas ao menos uma vez por semana. Após cada medição deverá ocorrer a substituição da solução de sulfato antes que os CP's voltem a ser submergidos. A expansão das barras pode ser calculada através da Equação 13:

$$\Delta L = \frac{L_x - L_i}{L_g} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

ΔL = Variação de comprimento, em %;

L_x = Leitura de comprimento na idade x, em mm;

L_i = Leitura de comprimento inicial, em mm;

L_g = Comprimento padrão, considerado como o comprimento nominal entre as extremidades mais interiores dos pinos, em mm.

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Escória de alto forno

Para a composição do cimento supersulfatado utilizou-se uma escória de alto-forno gerada por uma empresa brasileira utilizando o carvão mineral como combustível, normalmente mais reativa (VARELA, 2010). A preparação da escória envolveu, inicialmente, a secagem da mesma por 24 horas em uma estufa com temperatura controlada de 105 °C. Em seguida, a escória foi moída em um moinho de bolas da marca Servitech, modelo CT 242, por um período padrão de 2 horas, sendo utilizado em cada ciclo aproximadamente 600 gramas de escória e 1150 gramas de esferas cerâmicas, até atingir uma granulometria inferior a 38 µm. Determinou-se a superfície específica através do método de Blaine com resultados de 4409,63 cm²/g. A Figura 23 apresenta os aspectos da escória antes e depois da trituração.



Figura 23 - Escória de alto forno (a) antes e (b) depois de moída.
Fonte: Gracioli (2016).

A Tabela 3 apresenta a composição química da escória, obtida por fluorescência de raios X (FRX).

Tabela 3 - Composição química da escória de alto forno utilizada. (%)

Componente	Escória	Limites EN 15743
SiO₂	32,2	
CaO	49,5	
Al₂O₃	8,2	
MgO	5,0	
Fe₂O₃	0,8	
MnO	1,3	
K₂O	0,5	
TiO₂	0,6	
Na₂O	0,1	
SrO	0,2	
SO₃	1,4	
CaO+MgO+SiO₂	86,7	≥ 66,7
(CaO+MgO)/SiO₂	1,7	≥ 1,0

Fonte: (GRACIOLI et al., 2015)

Apesar se apresentar um teor relativamente baixo de Al₂O₃, a escória utilizada apresentou-se satisfatoriamente acima dos limites impostos pela EN 15743 para sua utilização em cimento supersulfatado. Além disso, realizou-se análise de difração de raios X, apresentada na Figura 24, a qual permite identificar as diferentes fases cristalinas presentes em quantidades significativas (JOHN, 1995), representadas por picos no diagrama. Não foram identificados picos significativos para a escória utilizada, apontando uma característica amorfa para a mesma.

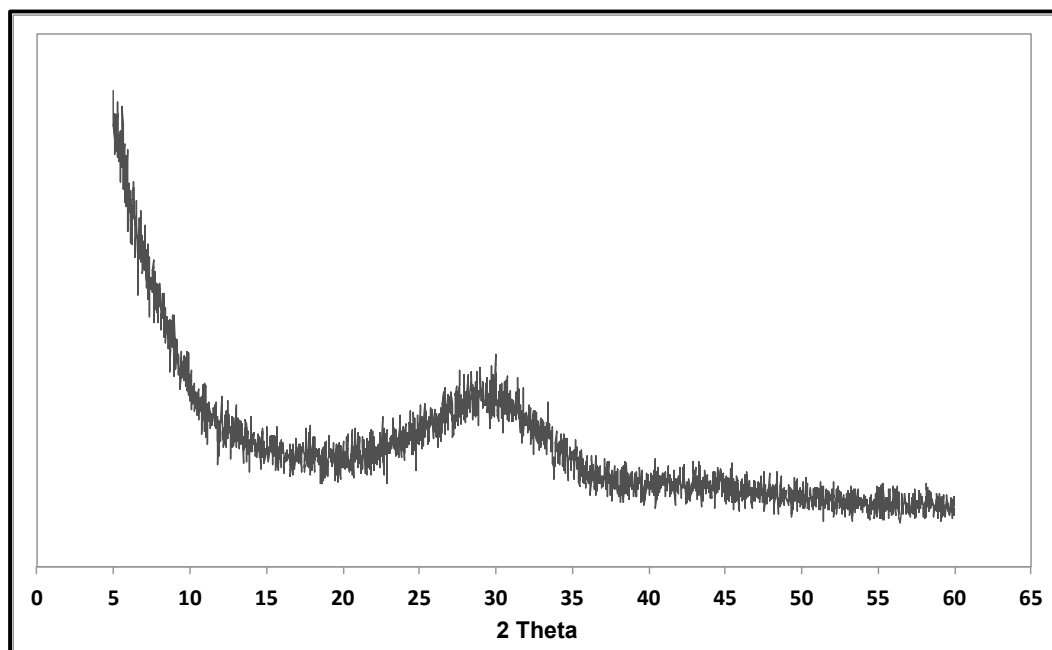


Figura 24 - Difratograma de raio X da escória de alto forno utilizada
Fonte: Gracioli et al. (2015).

3.1.2. Ativador alcalino

Os ativadores são de extrema importância para o correto funcionamento dos mecanismos de hidratação da escória. O cimento Portland é comumente utilizado como ativador (GRUSKOVNJAK, 2008), entretanto optou-se pelo uso do hidróxido de potássio (KOH) em pequenas quantidades por ter apresentado bons resultados (RUBERT, 2015) e ainda eliminar a utilização de clínquer na composição do CSS.

Nas atividades realizadas, foi utilizado o reagente analítico Hidróxido de Potássio em escamas da marca Alphatec, com massa molar de $56,11 \text{ g.mol}^{-1}$, teor mínimo de 90% e máximo de impurezas conforme demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Máximo de impurezas na composição do ativador alcalino.

Impureza	Teor
Cloreto	0,01%
Compostos Nitrogenados	0,001%

Impureza	Teor
Fosfatos	5 ppm
Sulfato	0,003%
Metais Pesados	0,02%
Ferro	0,001%
Níquel	0,001%
Sódio	0,05%
Carbonato de Potássio	2%

Fonte: (ALFHATEC, 2016)

3.1.3. Sulfato de cálcio

O cimento supersulfatado a ser testado neste trabalho contará com duas diferentes fontes de sulfato de cálcio. Primeiramente utilizou-se pedras de Gipsita natural moída em um móido de dente e em seguida em moinho de bolas até atingir a granulometria de 150 μm . Além disso, também se utilizou o fosfogesso, apontado por Gracioli (2016) como alternativa, proveniente da produção de ácido fosfórico, já moído e posteriormente peneirado até atingir a granulometria passante na peneira de abertura 150 μm .

Ambas as fontes de sulfato de cálcio foram calcinadas em mufla a uma temperatura de 650 °C durante uma hora a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min para que pudessem atingir sua forma anidra. As Figuras 25 e 26 apresentam, respectivamente, a gipsita e o fosfogesso antes e depois do processo de calcinação citado.

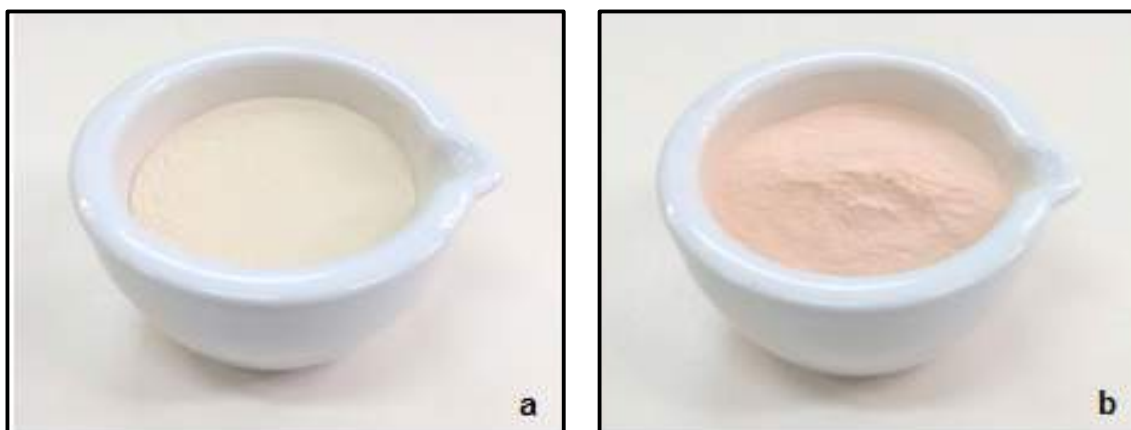


Figura 25 - Fofogesso (a) natural e (b) calcinado.
Fonte: Gracioli et al. (2016).



Figura 26 - Gipsita (a) natural e (b) calcinada.
Fonte: Gracioli et al. (2016).

Para a comprovação da formação de de anidrita foi realizado análise de DRX para ambas as fontes antes e depois da calcinação. As Figuras 27 e 28 mostram o desaparecimento dos picos de gipsita e a formação de picos característicos de anidrita pós-calcinação.

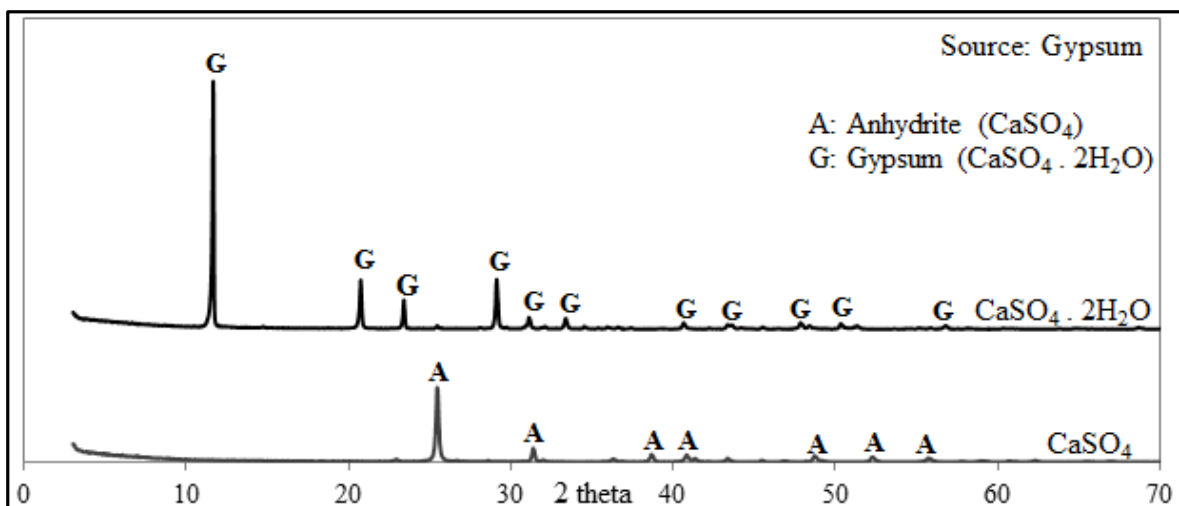


Figura 27 - Difratoograma de raio X da gipsita como fonte de sulfato de cálcio
Fonte: Gracioli et al. (2015).

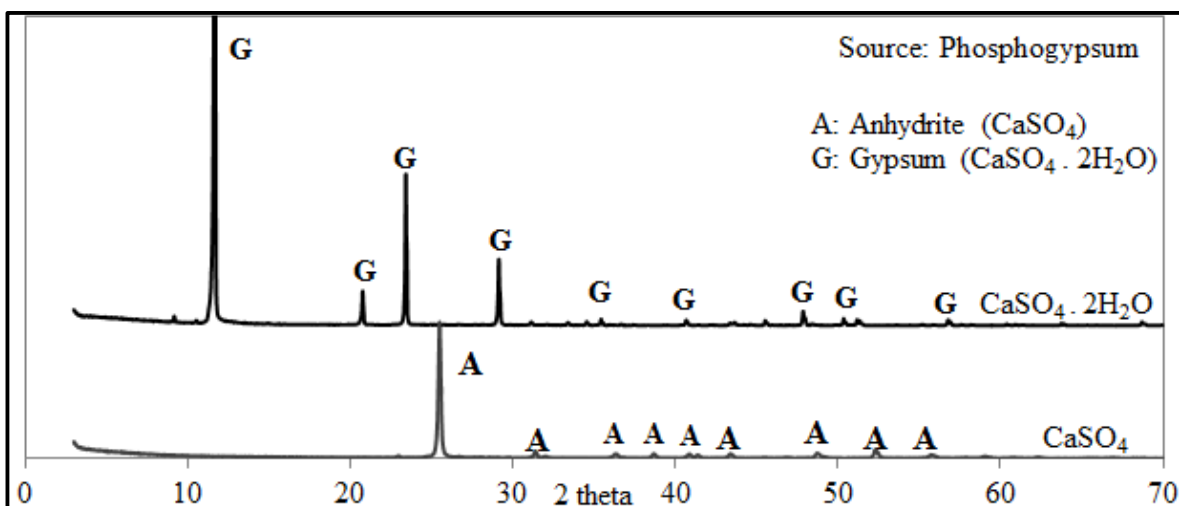


Figura 28 - Difratoograma de raio X do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio
Fonte: Gracioli et al. (2015).

3.1.4. Sulfato de sódio

O sulfato de sódio (Na_2SO_4) é o sulfato indicado pela norma brasileira para o ensaio de resistência, sendo que o mesmo deve ser utilizado na forma anidra. Para a execução dos ensaios foi preparada uma solução com água destilada a fim de se obter uma concentração final de 100 g de sulfato de sódio por litro.

O sal sulfato de sódio pode ser formado, por exemplo, pela reação entre o ácido sulfúrico e a soda cáustica e pode ser utilizado em diversas aplicações

industriais para a celulose. Para a realização dos testes utilizou-se Sulfato de Sódio anidro da marca Dinâmica, com teor mínimo de 99%, conforme apresentado na Figura 29.



Figura 29 - Sulfato de sódio utilizado nos ensaios.
Fonte: O Autor (2016).

Para o preparo da solução adicionou-se 100 g de Na_2SO_4 a 800 ml de água destilada, adicionando quantidade suplementar de água até completar o volume de 1 L de solução, para então promover mistura através de um misturador até a solução ficar homogênea, conforme Figura 30. A mesma deverá ter o pH com valor entre 6,0 e 8,0 e ser mantida em temperatura ambiente até ser utilizada.



Figura 30 - Solução de sulfato de sódio preparada.
Fonte: O Autor (2016).

3.1.5. Cimento Portland resistente a sulfatos

O cimento Portland resistente a sulfatos será utilizado para a realização de testes de resistência a sulfatos a fim de comparação dos resultados obtidos com o cimento supersulfatado. Dessa forma o cimento escolhido para o experimento foi o cimento Portland de Alta Resistência Inicial Resistente a Sulfatos, uma vez que este é o cimento resistente a sulfatos mais utilizado na indústria de concreto usinado.

O CPV-ARI-RS da marca Votorantim foi fornecido por uma empresa de concreto usinado da cidade de Florianópolis e segundo o fabricante possui as especificações químicas presentes na Tabela 5 e físicas e mecânicas da Tabela 6.

Tabela 5 - Características químicas do CPV-ARI-RS utilizado.

Componente	Teor	Limite da Norma
MgO	5,7	6,5
SO₃	3,1	4,5
PF^C	3,2	4,5
RI^D	11,3	-

Fonte: (VOTORANTIM, 2016)

Tabela 6 - Característica físicas e mecânicas do CPV-ARI-RS utilizado.

Características	Teor	Limite da Norma
Finura #200	0,0 %	≤ 6,0 %
Blaine	4966 cm ³ /g	≥ 3000 cm ³ /g
Resistência à Compressão	1 Dia	≥ 11,0
	3 Dias	≥ 24,0
	7 Dias	≥ 34,0

Fonte: (VOTORANTIM, 2016)

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Diagrama de atividade

A Figura 31 apresenta o diagrama das atividades desenvolvidas como parte do processo metodológico deste trabalho a fim de avaliar a resistência ao ataque de sulfatos do cimento supersulfatado composto de diferentes fontes de sulfato de cálcio, bem como a comparação com o cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos.

^C Perda ao Fogo

^D Resíduos Insolúveis

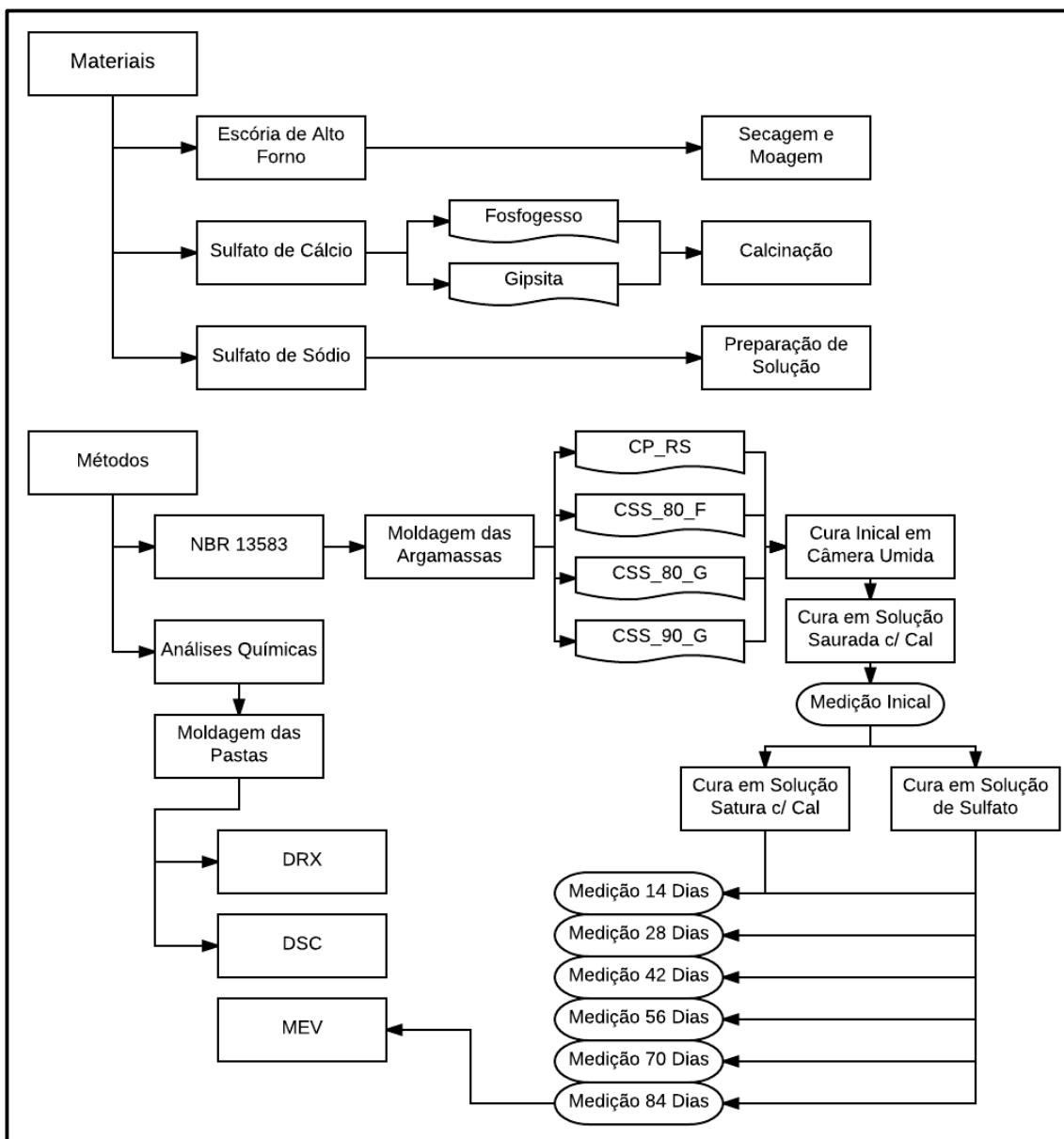


Figura 31 - Diagrama de atividades a serem desenvolvidas
Fonte: O Autor (2016).

3.2.2. Definição dos traços de CSS

Primeiramente definiu-se os traços de cimento supersulfatados a serem utilizados. Conforme apresentado na Tabela 7, optou-se pela utilização de duas proporções de escória e sulfato de cálcio diferentes para a fonte de sulfato de cálcio gipsita e somente um traço para o fosfogesso. Essas definições foram realizadas a fim de avaliar a influência tanto da fonte quanto da quantidade de sulfato de cálcio

presente no cimento supersulfatado a sua resistência a sulfatos e foram baseadas nos trabalhos de Rubert et al. (2015) e Gacioli et al. (2015).

Tabela 7 - Proporções utilizadas de cimento supersulfatado. (%)

Fonte de CaSO ₄	Escória	Sulfato de Cálcio	Ativador Alcalino
Gipsita	90	10	0,5
	80	20	0,5
Fosfogesso	80	20	0,5

Fonte: O Autor (2015).

Em todos os traços a serem utilizados a quantidade de ativador alcalino a ser utilizada será de 0,5% da soma das quantidades de escória e sulfato de cálcio. Esse teor foi adotado por ter apresentado resultados de resistência satisfatórios e semelhantes para ambas as fontes de sulfato de cálcio (GRACIOLI et al., 2015).

3.2.3. Ensaio de Resistência a Sulfato

A partir das proporções de CSS definidas anteriormente e do cimento Portland ARI-RS deu-se início ao ensaio para determinar a variação dimensional de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio, com o objetivo de determinar suas respectivas resistências ao sulfato citado. A fim de facilitar a identificação das amostras, definiu-se uma nomenclatura para cada traço a ser testado, de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 - Nomenclatura dos traços utilizados.

Traço	Aglomerante	Sulfato de Cálcio	Teor de Escória
CSS_90_G	Supersulfatado	Gipsita	90%
CSS_80_G	Supersulfatado	Gipsita	80%
CSS_80_F	Supersulfatado	Fosfogesso	80%
CP_RS	Portland	-	-

Fonte: O Autor (2016).

Todo o procedimento deu-se segundo a norma brasileira vigente a NBR 1358:2014 (ASSOCIAÇÃO...,2014). A dosagem das argamassas foi realizada segundo as especificações da norma citada, sendo utilizado uma parte de cimento para 3,2 partes de areia composta das quatro frações especificadas na NBR 7214:2015 (ASSOCIAÇÃO...,1995), conforme apresentado na Figura 32.



Figura 32 - Areia normal de ensaio utilizada.
Fonte: O Autor (2016).

Para cada um dos quatro traços a serem testados foram moldados três CP's, sendo a quantidade de materiais utilizados calculados de acordo com a norma, presente na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 - Quantidades de materiais utilizadas para as argamassas. (g)

Traço	Escória/Cimento	Sulfato de Cálcio	Ativador Alcalino
CSS_90_G	337,5	37,5	1,875
CSS_80_G	300	75	1,875
CSS_80_F	300	75	1,875
CP_RS	375	-	-

Fonte: O Autor (2016).

Além desses materiais, utilizou-se ainda uma quantidade igual para todos os traços, de 1200 gramas de areia e 225 gramas de água, uma vez que a relação água/cimento estipulada é de 0,6.

A mistura mecânica das argamassas foi feita de acordo com a NBR 7215:1996 (ASSOCIAÇÃO...,1996), seguindo os seguintes procedimentos:

- Adicionou-se a quantidade de água, juntamente com o ativador alcalino (quando existente), com a argamassadeira desligada.
- Em velocidade baixa, durante os primeiros 30 segundos, ocorreu a adição do aglomerante.
- Ainda em velocidade baixa, durante mais 30 segundos, ocorreu a adição da areia normal de ensaio.
- Os próximos 30 segundos foram de mistura em velocidade alta.
- Após, desliga-se a argamassadeira e foi promovida uma mistura manual a fim de homogeneizar a argamassa. Em seguida a amostra foi deixada em descanso até completar o tempo de 1 minuto e 30 segundos.
- Por fim, promoveu-se a mistura em velocidade alta por mais 1 minuto.

Os moldes utilizados durante o ensaio atendiam as especificações da norma, sendo estes com três compartimentos de comprimento efetivo de aproximadamente 250 mm. Já a altura dos moldes e a distância entre suas faces laterais opostas eram de 25 mm. Cada compartimento permitia, nas chapas das extremidades, a fixação dos pinos de medição conforme observado na Figura 33.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada imediatamente após a mistura da argamassa, sendo feita em duas camadas aproximadamente iguais e adensadas com auxílio de soquete. Em seguida os moldes eram alojados em recipientes fechados com uma fina camada de água a fim de manter uma umidade elevada onde deveriam ficar durante 48 horas para a cura inicial. Contudo, na primeira tentativa de desmolde com dois dias de idade, os corpos de prova se romperam, levando a reconsiderar a idade da cura inicial para 7 dias, tornando-se esse o padrão para todas as amostras.

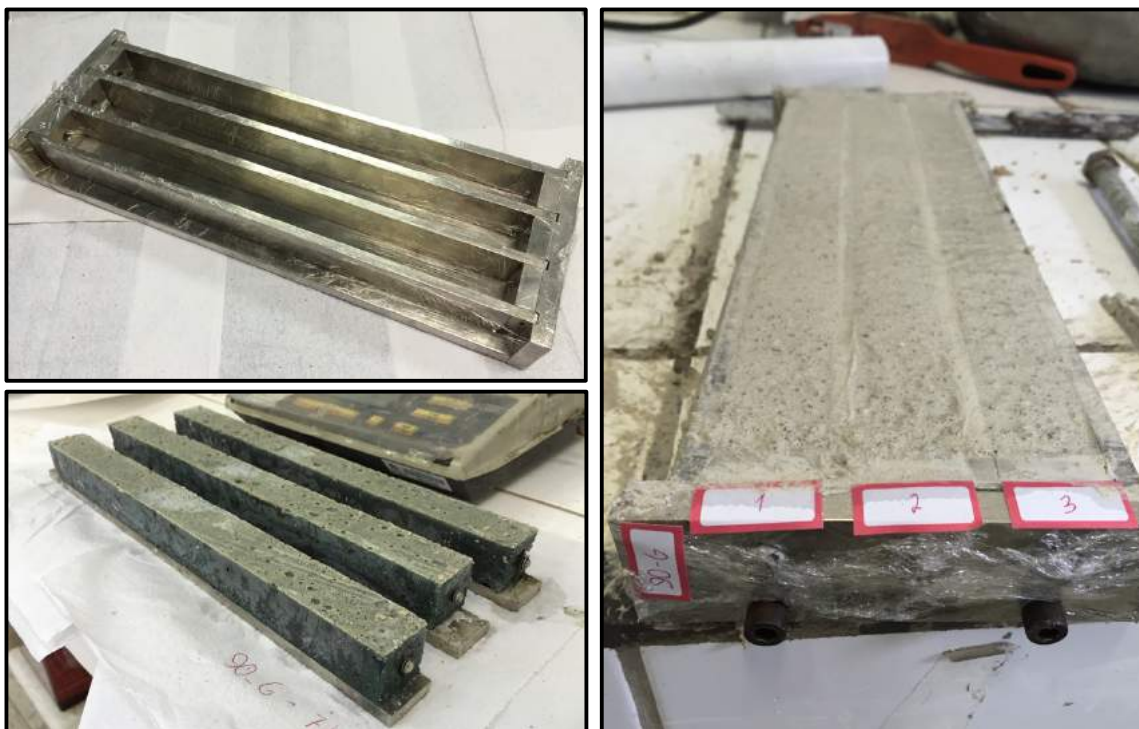


Figura 33 – Moldagem e desmoldagem dos CP's prismáticos utilizados no ensaio de resistência a sulfatos.

Fonte: O Autor (2016).

Após o período de cura inicial de 7 dias, as amostras foram desmoldadas e identificadas para que fossem feitas medidas de alguns aspectos como massa e distância entre os pinos. Em seguida, essas foram acomodadas em recipientes mostrados na Figura 34 onde ficaram completamente submersas em solução de água saturada com cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em uma proporção de 3 g/L por um período de 7 dias, totalizando 14 dias desde a moldagem.



Figura 34 - Armazenamento das amostras em solução de água saturada com cal.
Fonte: O Autor (2016).

A próxima etapa do ensaio envolveu a inserção das amostras em solução de sulfato de sódio conforme especificada no item 3.1.4. Primeiramente foi necessário fazer uma medição inicial de comprimento das barras de argamassa através de um comparador de comprimentos, também conhecido como extensômetro. Este comparador, além de acomodar o corpo de prova e permitir um bom contato com os pontos de referência dos CP's, era equipado com um relógio com resolução de 0,001 mm, como exposto na Figura 35. A calibração do mesmo foi feita através de barra-padrão de liga de aço com comprimento de 294,45 mm.

Todos os corpos de prova foram marcados com uma flecha indicando a posição e a face da qual foi feita a primeira medida, sendo então anotado o valor do relógio para cada face do CP, girando-o em sentido horário. O valor considerado para o ensaio foi sempre a menor leitura das faces.



Figura 35 - Leitura dos CP's no comparador de comprimentos.
Fonte: O Autor (2016).

Após a identificação dos CP's e a leitura dos mesmos, estes foram acomodados em recipientes fechados sobre bases de apoio para manter a solução com maior área de contato com os prismas. Os recipientes contendo os corpos prismáticos submersos em solução de sulfato de sódio foram acomodados em estufa com temperatura controlada de 40°C, conforme a Figura 36 apresenta.



Figura 36 - Recipientes contendo as amostras acomodados em estufa a 40°C.
Fonte: O Autor (2016).

A partir da data de início de contato da solução de sulfato com as amostras, realizou-se, seguindo os mesmos padrões citados anteriormente, a leitura de comprimentos das barras nas idades de 14, 28, 42, 56, 70 e 84 dias. Em cada data de leitura a solução de sulfato de sódio era preparada novamente e substituída.

Em complemento ao ensaio com as argamassas expostas a solução de sulfato, fez-se também o mesmo procedimento para argamassas curadas somente

com solução de água saturada com cal, em proporção de 3g/L e armazenadas em temperatura ambiente para obter-se a leitura de expansão sem a presença de sulfato das amostras, a fim de avaliar a retração ou expansão natural e complementar o estudo. Nessa modalidade, além da leitura inicial, realizou-se a leitura de comprimento na idade de 14 dias.

A expansão de cada barra, em porcentagem, é apresentada pela divisão da diferença entre a leitura do relógio na idade correspondente e a leitura inicial da amostra, pelo comprimento efetivo da barra. Com tais dados calculou-se então a expansão média de cada amostra em cada idade, através da média aritmética dos 3 CP's estudados.

Como padrão de repetibilidade adotou-se segundo a norma, para expansões de até 0,020% uma diferença máxima entre as leituras individuais e a média da série de 0,003%, sendo excluídos da média os valores que não atendiam a este padrão. Para expansões superiores as 0,020% foram consideradas as expansões individuais cuja a diferença dessa e a expansão média não ultrapassasse 15% do valor da divisão média.

3.2.4. Investigações dos compostos formados

A fim de avaliar os compostos formados durante a exposição das amostras análises químicas extras de fazem necessárias. Dessa forma foram moldadas ainda pastas de cimentos para todos os traços estudados com uma relação a/c de 0,4 com um total de 20 gramas de aglomerante, com o objetivo de realizar uma análise de difração de raios X (DRX) e uma investigação por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Cada amostra foi moldada segundo os seguintes procedimentos:

- Pesagem dos materiais secos;
- Preparo da água de amassamento com diluição da quantidade de ativador alcalino para os traços de CSS;
- Adição da água a mistura de materiais secos;
- Agitação de 60 segundos para promover a homogeneização da amostra.

Após a mistura dos materiais as pastas ficaram em câmara úmida durante 7 dias até o desmolde, Figura 37, onde foram submersas em solução de água saturada com cal por mais 7 dias. Após esse período as mesmas foram expostas a solução de sulfato de sódio preparada de forma idêntica àquela utilizada no ensaio de expansão de argamassa e utilizada em quantidade proporcional ao volume das pastas, onde permaneceram em recipiente armazenado em estufa a 40 °C até completarem 14 dias de exposição ao sulfato.



Figura 37 - Pastas de CSS e CP para análises químicas.
Fonte: O Autor (2016).

Após o período previsto de exposição a solução de sulfato de sódio as amostras foram retiradas e quebradas em pedaços menores, sendo estes fragmentos armazenados em acetona P.A. por um período de 2 horas a fim de interromper a hidratação das mesmas. Após esse período os fragmentos passaram por uma filtração com o auxílio de uma bomba de vácuo e logo após trituração com auxílio de almofariz e pistilio até serem finas o suficiente para passarem em peneira de abertura 0,150 mm. Por fim as amostras foram separadas e armazenadas em recipientes plásticos lacrados apresentados na Figura 38.



Figura 38 - Amostras preparadas para análises de DRX e DSC.
Fonte: O Autor (2016).

Além das pastas moldadas para a verificação dos compostos formados nas primeiras idades de exposição ao sulfato, fez-se uma preparação das argamassas utilizadas para a verificação da variação de comprimento submersas ao sulfato durante o período de 84 dias para realização de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de identificar os compostos presentes nas amostras após todo o período de ensaio.

Para tanto, separou-se o corpo de prova número 3 de cada traço submerso em solução de sulfato dos quais foram removidos um pequeno pedaço de cada e este separado em pequenos fragmentos. Tais fragmentos foram submersos em acetona P.A. durante duas horas antes de serem filtrados com auxílio de bomba a vácuo e separados em recipientes plásticos lacrados para análise MEV, conforme apresentado na Figura 39.



Figura 39 - Amostras preparadas para análise MEV.
Fonte: O Autor (2016).

3.2.4.1. Difractometria de raios X (DRX)

Os materiais cristalinos apresentam uma estrutura regular e com uma ordem de arranjo de átomos repetitivas entre suas células unitárias. A análise de difração de raios X, através de radiação eletromagnética emitida em específicos comprimentos de onda, é amplamente utilizada com o objetivo de caracterizar e identificar tais materiais cristalinos. Esta análise é considerada uma técnica não destrutiva que pode fornecer dados essenciais para identificação dos parâmetros estruturais de cada amostra.

Para materiais cimentícios, a difração de raios X é adotada para a identificação de fases anidras, assim como os produtos de hidratação em determinadas idades. Os principais compostos identificados com essa técnica são a etringita, com pico característico em aproximadamente $9,1^\circ$, gipsita, com picos principais em $11,6^\circ$ e anidrita, com aproximadamente $25,4^\circ$.

As amostras de CSS e CP foram analisadas de acordo com os seguintes parâmetros de ensaio:

- Comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$;
- Intervalo de leitura de 5° a 70° (2θ);
- Passo de $0,02^\circ$ e tempo de 10 segundos;
- Radiação de $\text{CuK}\alpha$ e voltagem da corrente de 40kV.

As análises de todas as amostras foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco

3.2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a quantidade de energia necessária para manter a amostra com uma mesma temperatura que uma dada referência (PEREIRA, 2013). Nessa técnica, o calor flui pela amostra e o material de referência, normalmente utilizado um porta amostra de alumínio, através de um disco termoelétrico com constante aquecimento. Dessa forma, um termopar monitora o fluxo diferencial de calor entre a amostra e a referência, gerando um gráfico conhecido

como termograma. Neste termograma é possível identificar processos exotérmicos, representados por aumentos no fluxo, e endotérmicos representados por diminuições.

A decomposição térmica de compostos como a etringita e o CSH é verificada em temperaturas de aproximadamente 100 °C. Já a decomposição da gipsita apresenta-se aproximadamente aos 130 °C.

A análise térmica pode ser utilizada juntamente com a difração de raios X, pois estes possuem resultados que se complementam. As análises deste estudo foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco, com os seguintes parâmetros:

- Porta amostra de alumínio com tampa furada;
- Taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹;
- Atmosfera inerte de gás N₂ com fluxo de 100 mL.min⁻¹;
- Faixa de temperatura de 30 a 300 °C.

3.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônico de varredura (MEV) consiste na incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra a ser analisada, ejetado ponto a ponto sobre a amostra e transmitido a uma tela catódica, cuja varredura é sincronizada com feixe de elétrons. O feixe então espalha-se nos planos cristalinos da superfície da amostra, ocorrendo a divergência que é definida pela difração do feixe e resultando em uma imagem ampliada formada através dessa interação. A faixa de operação comumente utilizada nos equipamentos é de 1 a 50 kV, usando como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido.

Além disso, é possível acoplar ao equipamento um equipamento um detector de elétrons retro espalhados que realiza análises químicas pontuais através da análise dispersiva de raios X, conhecido com EDS. Dessa forma, uma análise qualitativa dos principais compostos presentes na amostra se torna possível, podendo supor formações como a etringita, gipsita e CSH

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada em amostras de argamassa com 84 dias de exposição a solução de sulfatos a fim de mostrar de maneira mais perceptível os compostos formados nas amostras em

exposição ao ambiente agressivo. As análises de MEV foram realizadas no laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, sob aumentos entre 100 a 4.000 vezes e uma corrente de 15 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. EXPANSÃO DE ARGAMASSAS

4.1.1. Análise visual

Foram realizados ensaios de resistência a sulfatos para quatro diferentes amostras, sendo uma delas com Cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP_RS) e as outras três de cimento supersulfatado, com duas amostras com a Gipsita como fonte de sulfato de cálcio, em quantidades de 10% (CSS_90_G) e 20% (CSS_80_G), e uma amostra com 10% de fosfogesso como sulfato de cálcio (CSS_80_F). O ensaio se deu através pela expansão das argamassas de cada traço expostas em solução de sulfato de sódio. A partir desses procedimentos foram realizadas leituras de comprimento das barras de argamassa nas idades de 0, 14, 28, 42, 56, 70 e 84 dias de exposição ao sulfato.

As Figuras 40, 41, 42 e 43 apresentam os aspectos das barras nas idades de leituras para os traços CP_RS, CSS_80_F, CSS_80_G e CSS_90_G respectivamente.



Figura 40 - CP's (CP_RS) expostos a sulfatos nas idades de medição.
Fonte: O Autor (2016).

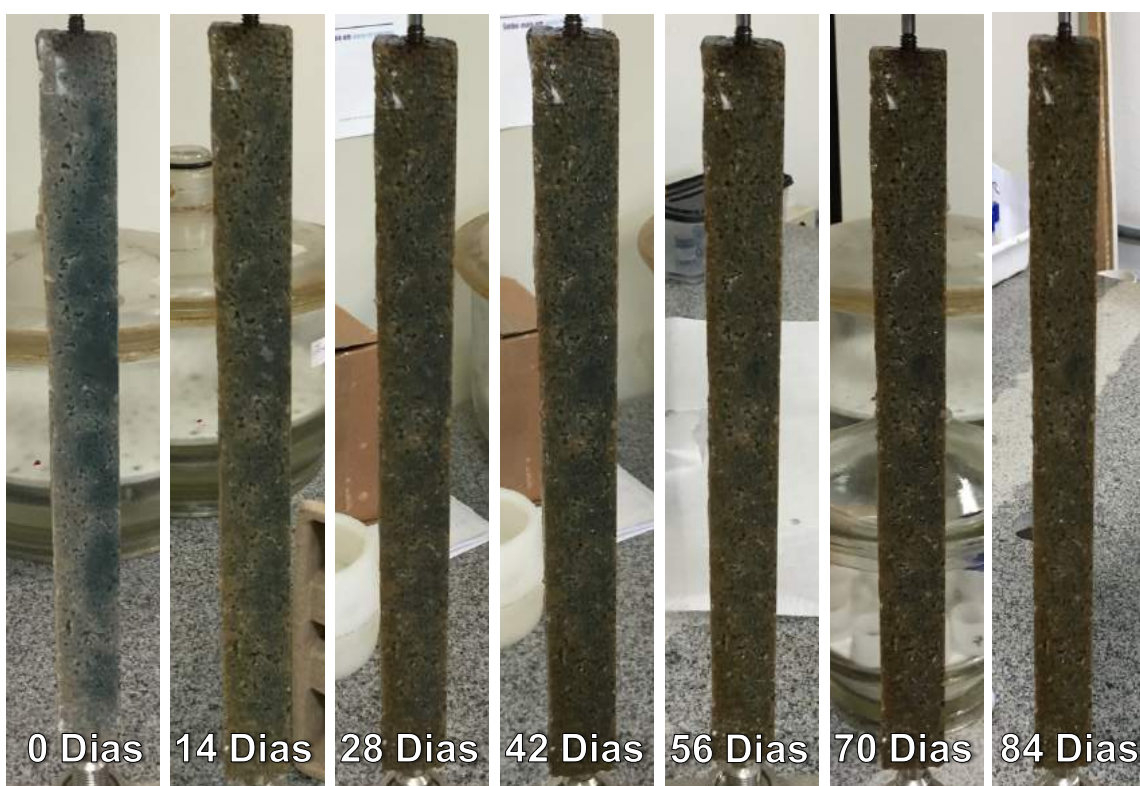


Figura 41 - CP's (CSS_80_F) expostos a sulfatos nas idades de medição.
Fonte: O Autor (2016).

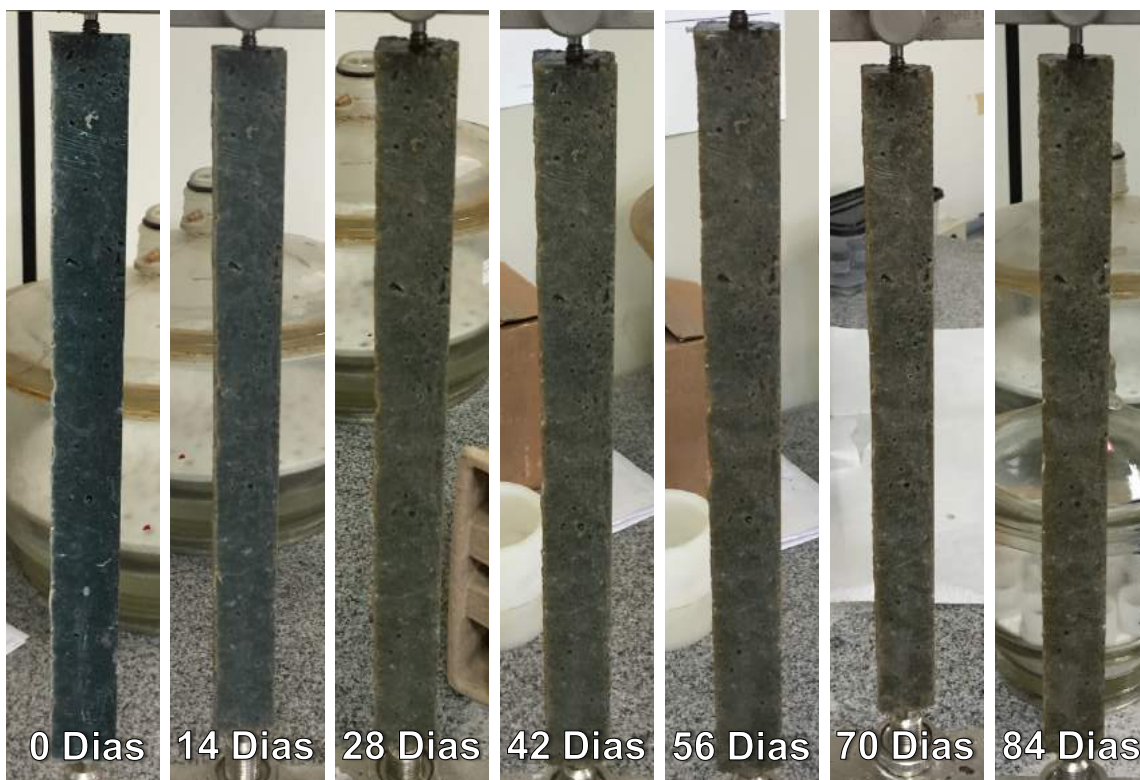


Figura 42 - CP's (CSS_80_G) expostos a sulfatos nas idades de medição.
Fonte: O Autor (2016).

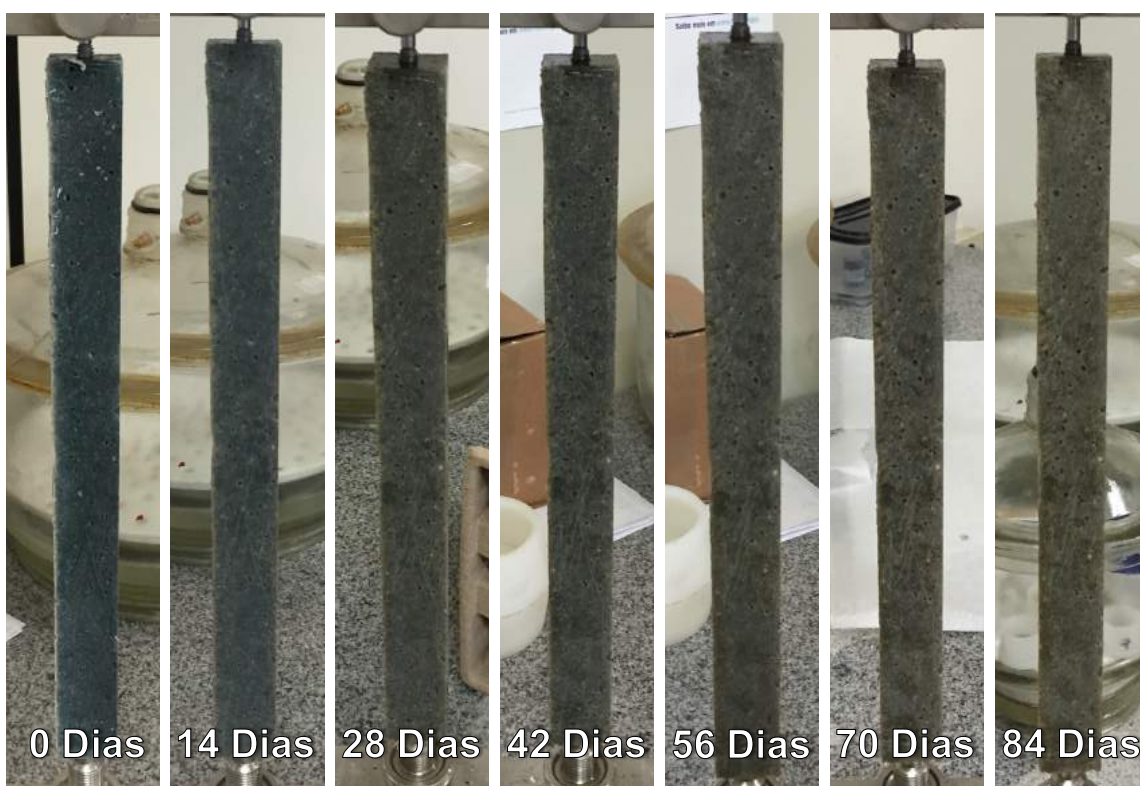


Figura 43 - CP's (CSS_90_G) expostos a sulfatos nas idades de medição.
Fonte: O Autor (2016).

Os registros fotográficos foram realizados com o objetivo de identificar possível falhas, fissuras e outros aspectos negativos que poderiam surgir nas amostras devido a exposição a solução de sulfato.

Como pode ser observado, nenhuma das amostras apresentou fissuras ou defeitos significativos que pudessem representar falhas na estrutura das barras de argamassas. Apesar disso, a maioria dos traços apresentou uma piora no aspecto visual que pode representar uma penetração da solução de sulfato, sendo a exceção as amostras de cimento Portland (Figura 40) que não apresentaram mudança na coloração. As amostras de cimento supersulfatado tendo o fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio (Figura 41) foram as que apresentaram uma mudança mais drástica depois da exposição sulfato. Além disso, um dos corpos de prova desse traço aparentavam uma perda de resistência visualizada pela fragilidade dos cantos das amostras, como pode ser observado na Figura 44.

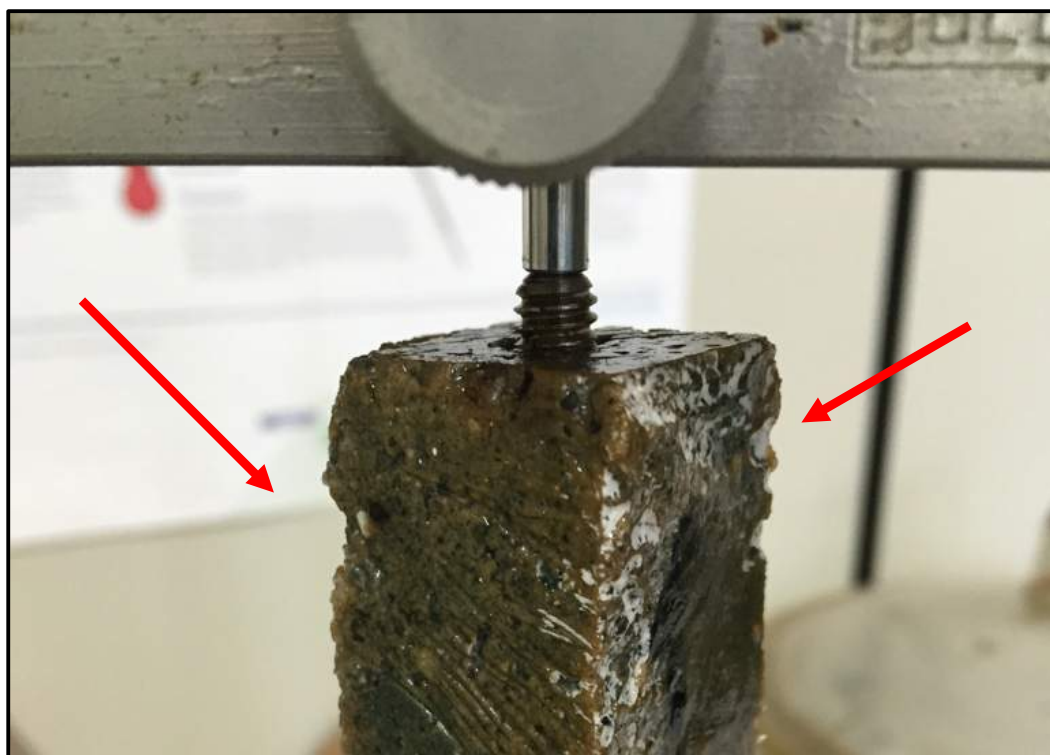


Figura 44 - Detalhe de amostra exposta a sulfato (CSS_80_F).
Fonte: O Autor (2016).

Gracioli (2016) relata uma queda de resistência à compressão significativa aos 56 dias de idade para amostras de CSS feitas com fosfogesso calcinado a 650 °C a qual a autora atribui possivelmente ao excesso de fosfogesso em relação a

quantidade de ativador fazendo com que o sulfato de cálcio fique indisponível para a formação dos produtos de hidratação. Dessa forma, a aparente queda de resistência das amostras analisadas com fosfogesso não podem ser unicamente atribuídas a exposição aos sulfatos, pois naturalmente está presente para esse tipo de traço de CSS.

Já as amostras contendo gipsita como fonte de sulfato de cálcio apresentaram perda de coloração azulada, característica dessas amostras, já nos primeiros dias de exposição à solução agressiva, ficando mais desgastadas nas últimas idades observadas. Entretanto, conforme já destacado, nenhuma dessas amostras apresentaram fissuras ou danos nas barras de argamassas.

A preparação das amostras para a análise de microscopia eletrônica de varredura envolveu a fragmentação das barras de argamassa expostas ao sulfato por 84 dias. Conforme observado na Figura 45, durante esse processo foi possível observar a penetração da solução nos corpos de prova. Conforme destacado anteriormente, a penetração nas áreas mais internas é relacionada a segunda etapa do ataque de sulfato de sódio a materiais cimentícios, sinalizando uma maior expansão das amostras. Entretanto, as amostras observadas, não aparentavam uma penetração muito profunda.



**Figura 45 - Penetração de solução de sulfato em corpo de prova.
Fonte: O Autor (2016)**

4.1.2. Variação dimensional

A NBR 13583:2014 (ASSOCIAÇÃO...,2014) estipula que a verificação da resistência a sulfatos seja feita através da leitura de variação dimensional das barras de argamassa devido ao ataque da solução de sulfato de sódio em relação à expansão da argamassa curada em água, devendo assim representar cada variação pela diferença entre as leituras as barras expostas ao sulfato e aquelas curadas em água. Entretanto, devido a falta de disponibilidade de material, as argamassas curadas em água só tiveram leituras realizadas na idade de 14 dias, sendo a média das variações apresentadas pelas 3 amostras de cada traço apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Variação dimensional de barras curadas em água c/ cal.

Traço	Variação Comprimento aos 14 dias
CSS_90_G	-0,0039%
CSS_80_G	-0,0033%
CSS_80_F	-0,0078%
CP_RS	-0,0046%

Fonte: O Autor (2016).

Como pode ser observado a variação dimensional apresentada na primeira idade para as amostras analisadas foram consideravelmente baixas. Ao mesmo tempo, todas as amostras apresentaram retração na medição dos 14 dias, dessa forma optou-se por prosseguir a análise dos dados de variação dimensional das barras expostas à solução de sulfato usando os resultados da variação das amostras curadas em água saturada com cal somente como informação complementar.

Para cada traço analisado foram moldados três corpos de prova que, após um período inicial de cura de 14 dias, foram expostas à solução de sulfato de cálcio com concentração de 100g/L e armazenadas em uma estufa com temperatura de 40°C. Além da medição inicial feita anteriormente ao início da exposição ao sulfato, foram feitas medidas nas idades de 14, 28, 42, 56, 70 e 84 dias, sendo que em cada medição

os CP's eram postos no extensômetro sempre com a mesma face para frente e na mesma posição vertical onde eram vagorosamente virados e a leitura registrada era a menor feita pelo relógio comparador. Antes de cada medição de comprimento o relógio era zerado através de uma barra padrão com comprimento de 294,45 mm. Os dados completos de todas as leituras realizadas, bem como os valores médios adotados, encontram-se no Apêndice A. Já as conferências de repetibilidade e os valores utilizados para compor as expansões médias encontram-se no Apêndice B.

Diante disso, a Figura 48 apresenta o gráfico da variação dimensional em porcentagem das barras de cada traço expostas ao sulfato em função do tempo de exposição das mesmas. Na figura, destaca-se ainda a variação limite de 0,030% apresentada por Marciano (1993) apud Souza (2006) para barras de argamassa aos 42 dias para cimentos resistente a sulfatos.

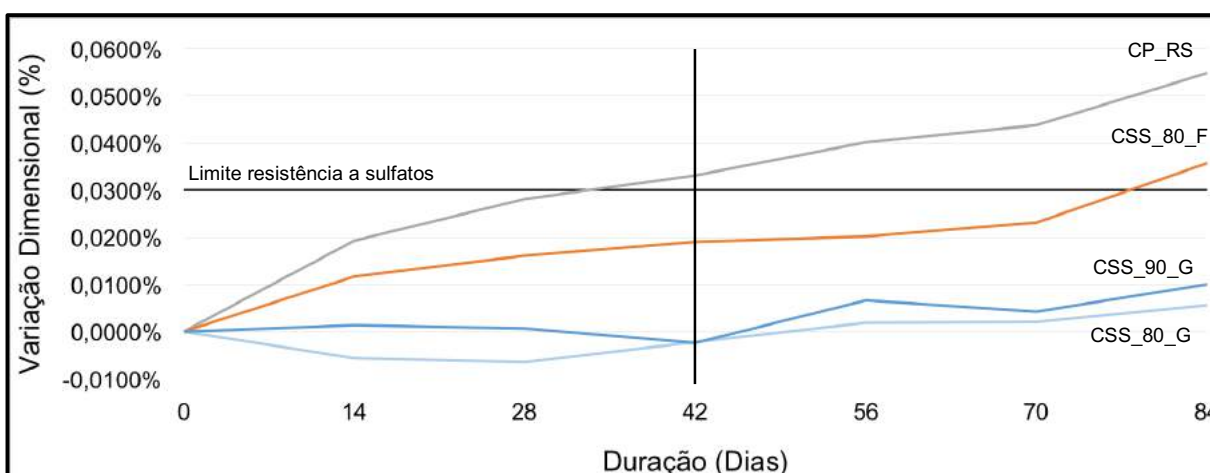


Figura 46 - Gráfico de variação dimensional de barras expostas à solução de sulfato em função do tempo de exposição.
Fonte: O Autor (2016).

O cimento Portland de alta resistência inicial utilizado foi a amostra que apresentou maior expansão durante a realização do ensaio. Embora tenha sido utilizado CPV-ARI-RS, sigla utilizada para cimentos de elevada resistência à compressão em idades iniciais e também resistente a sulfatos, o mesmo apresentou uma variação dimensional maior que 0,030% na leitura dos 42 dias. Este dado por si não desacorda o rótulo de “Resistente a sulfato” para este aglomerante, uma vez que a NBR 5737:1992 (ASSOCIAÇÃO...,1992) referente a esse tipo de cimento, não coloca somente este ensaio como condição para a definição, mas também o teor de

C₃A do clínquer e o teor de adições carbonáticas, sendo necessário somente uma condição satisfatória.

A suscetibilidade do cimento Portland a ataques de sulfatos já abordada neste trabalho está diretamente envolvida com os produtos de hidratação deste aglomerante. O sulfato de sódio mais especificamente reage com o hidróxido de cálcio formando gipsita, bem como afeta o equilíbrio da reação entre a etringita e o monossulfatoaluminato, favorecendo o a reação contrária de hidratação do cimento. Esse desequilíbrio acaba por gerar etringita tardia, que causa expansão na matriz do cimento, prejudicando sua estrutura.

Um mecanismo de defesa muito utilizado para evitar o ataque em CPV-ARI-RS é a diminuição da permeabilidade da pasta de cimento gerada, para evitar a penetração da solução de sulfato. Conforme observado anteriormente na Figura 39, as amostras de cimento Portland foram as que menos sofreram mudanças na aparência, sugerindo uma menor penetração da solução agressiva, mas que mesmo assim resultou na maior variação dimensional registrada nos ensaios.

Todas as amostras de CSS apresentaram variação dimensional abaixo do limite estipular aos 42 dias para cimentos resistentes a sulfatos. Os resultados do ensaio apresentaram um desempenho superior de amostras de CSS em ambientes agressivos quando comparado ao cimento Portland resistente a sulfatos, como já era esperado.

A variação da fonte de sulfato de cálcio na composição do cimento supersulfatado apresentou-se importante quanto a resistência a ambientes agressivos com sulfatos. As amostras de CSS com fosfogesso, apesar de não apresentarem variações superiores aos 0,030% aos 42 dias impostas como limite, tiveram uma maior expansão quando comparada com as amostras de mesmo traço de CSS utilizando como fonte de sulfato de cálcio a gipsita, chegando a ultrapassar a expansão máxima na leitura dos 84 dias.

Apesar de apresentar uma maior resistência à compressão aos 28 dias (GRACIOLI et al., 2015), as amostras de CSS com fosfogesso apresentam uma taxa de fluxo de calor menor nas primeiras idades quando comparadas a gipsita (GRACIOLI et al. 2016), indicando uma reação de hidratação mais lenta para a fonte alternativa de sulfato de cálcio. Essa reação mais lenta pode também ser observada em análises de DRX, que apontam ainda a formação de CSH em idades avançadas para o fosfogesso (GRACIOLI, 2016), sendo que este poderia ser, através de sua

descalcificação, o responsável pela fonte de cálcio a reagir com o sulfato, provocando a expansão do corpo de prova mais acentuada quando comparada às amostras de CSS com gipsita. Outra hipótese que pode explicar a maior variação dimensional das amostras de fosfogesso seria a formação monosulfatoaluminato. Este é considerado um produto de hidratação secundário do cimento supersulfatado, entretanto sua presença poderia favorecer uma reação com os íons de sulfato de sódio resultando em etringita que aumentaria a expansão das amostras. Não pode ser descartada, entretanto, a hipótese de que a maior expansão do CSS com fosfogesso seja determinada somente pela formação de etringita, como produto de hidratação do mesmo, em idades mais avançadas devida a lenta reação apresentada, fazendo com que a argamassa com maior resistência tenha dificuldades em acomodar as agulhas de etringita, causando uma expansão.

A leitura aos 84 dias das amostras CP_RS e CSS_80_F mostraram uma abrupta elevação na variação dimensional. Tal comportamento pode evidenciar o início da segunda etapa do ataque de sulfato de sódio apontado por Santhanam et al. (2003) onde os poros das áreas externas já foram completamente preenchidos pelos produtos de reação do sulfato e deram início a fissuração das amostras, permitindo uma maior penetração da solução e, conseqüentemente, uma maior expansão.

A comparação entre os teores de sulfato de cálcio se deu através da análise dos traços CSS_80_G e CSS_90_G que apresentaram variação dimensional semelhantes durante o ensaio. Considerando que todas as amostras apresentaram retração aos 14 dias quando curadas em solução de água saturada com cal e somente o traço CSS_80_G apresentou retração quando em contato com a solução agressiva, este pode ser descrito como o mais resistente a sulfatos.

O CSS com 20% de gipsita como fonte de sulfato de cálcio apresentou retração nas leituras de 14, 28 e 42 dias passando a uma expansão nas demais leituras. Já o traço com 10% de gipsita, apesar de não ter apresentado retração nas primeiras leituras, teve valores de expansão muito baixos, apresentando valores mais expressivos nas idades de 56 e 84 dias.

O maior teor de sulfato de cálcio nas amostras com 20% de gipsita pode indicar uma menor suscetibilidade às fontes externas de sulfato, como a solução agressiva empregada, uma vez que a quantidade do mineral é suficiente para sustentar a hidratação. Já para o traço com 10% de sulfato de cálcio, o consumo da gipsita em idades iniciais é praticamente completo, podendo então as amostras

estarem utilizando os íons de sulfato providos pela solução agressiva para formar etringita em idades mais elevadas, dificultando sua acomodação e gerando expansão.

Dessa forma, destaca-se que a quantidade de sulfato de cálcio na formulação do CSS, apesar de afetar a disponibilidade dos produtos de hidratação, não exerce tamanha influência na resistência aos sulfatos estudada.

4.2. ANÁLISE QUÍMICA

4.2.1. Difratometria de raios X

A análise por difração de raios X (DRX) tem como objetivo principal a identificação dos compostos formados durante o processo de hidratação das amostras e, para o caso estudado, da possível identificação de compostos formados pela reação com o sulfato. A Figura 47 apresenta o DRX para todos os traços analisados para pastas com 28 dias desde sua moldagem e com 14 dias de exposição à solução de sulfato de sódio em estufa a 40°C.

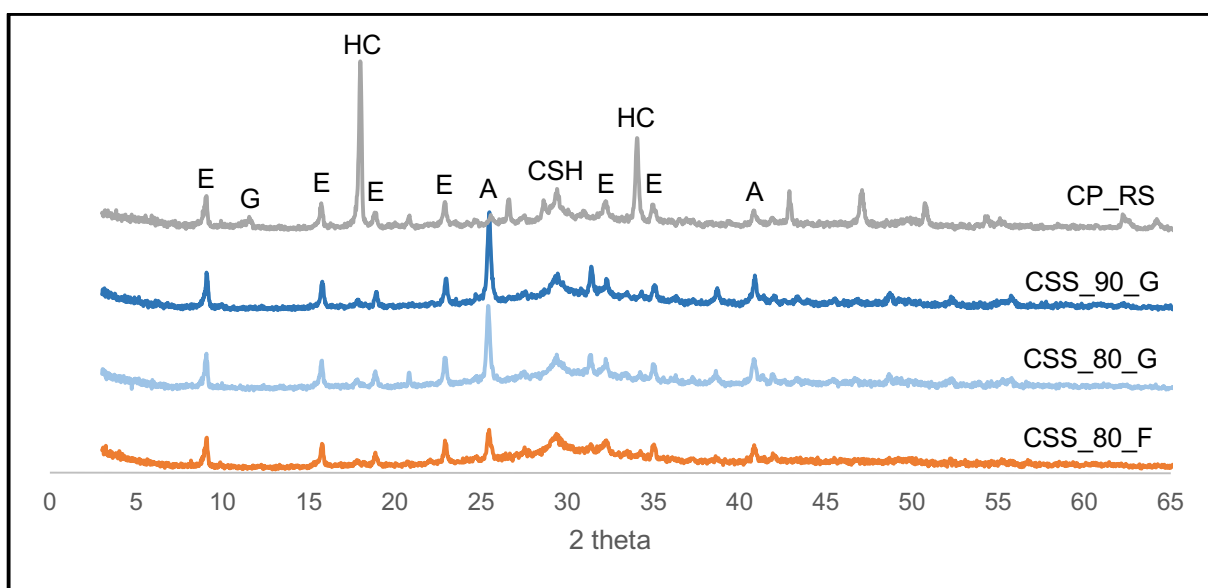
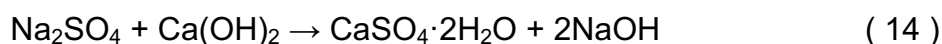


Figura 47 - DRX de pastas expostas à solução de sulfato de cálcio por 14 dias.
Fonte: O Autor (2016)

O traço CP_RS foi o único a apresentar picos referentes a formação de hidróxido de cálcio (HC) conforme já era esperado. A formação desse hidróxido justifica a maior expansão apresentada por esse traço, uma vez que a disponibilidade de hidróxido de cálcio é um dos requisitos para a reação com o íon sulfato para a formação de gipsita, conforme observado na equação 14. A presença de gipsita (G) também pode ser identificada na análise das amostras através do DRX.



Já as análises dos traços de CSS apresentam para os traços compostos com gipsita como fonte de sulfato de cálcio, significativos picos de anidrita (A) quando comparados as amostras com fosfogesso. Esse comportamento vem de encontro com os resultados apresentados por Gracioli et al. (2016) que apontavam uma reação mais lenta das amostras com fosfogesso e, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de anidrita nas primeiras idades. Apesar disso, a maior variação dimensional apresentada pelo traço CSS_80_F poderia sugerir uma maior formação de etringita (E) que causa expansão. Essa maior formação de etringita poderia ser resultado da formação de monossulfatoaluminato, que tem uma difícil identificação nas análises de raios X e poderia estar reagindo com o sulfato, ou então o próprio sulfato da solução estar reagindo com os componentes da escória fazendo com que a anidrita presente na amostra se solubilizasse na solução agressiva.

As análises de DRX para ambas as amostras de CSS com gipsita apresentaram comportamentos semelhantes, com a presença de etringita (E) e CSH como principais produtos de hidratação e ainda com a presença de anidrita, mostrando um menor consumo dessa em relação ao fosfogesso, podendo justificar assim a menor variação apresentada por esses traços.

4.2.2. Calorimetria exploratória diferencial

As análises de DSC são importantes para complementar os resultados obtidos com o DRX e confirmar os compostos identificados anteriormente. A temperatura de decomposição de cada produto de hidratação pode ser definida por intervalos, tais

como 70°C - 90°C para o CSH, 90°C - 110°C para a etringita e 120°C - 140°C para a gipsita. A Figura 48 apresenta as curvas de DSC para os traços analisados no estudo, em pastas expostas ao sulfato por 14 dias.

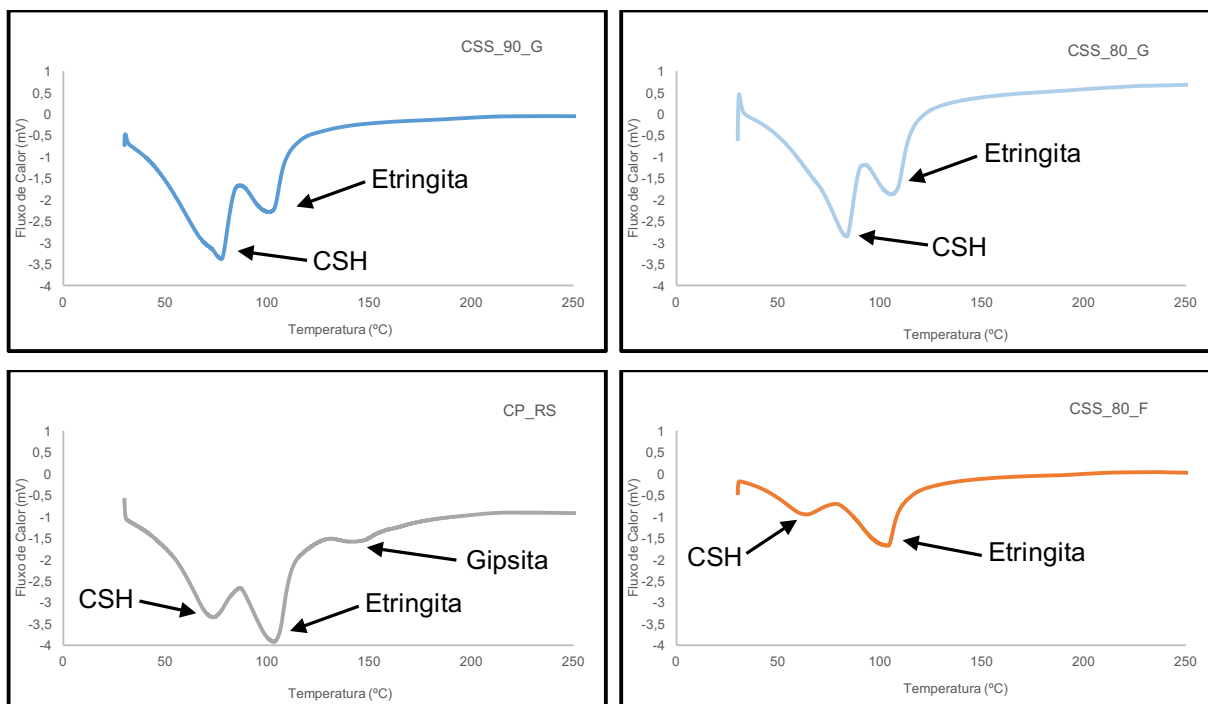


Figura 48 - Curvas de DSC para pastas expostas à solução de sulfato por 14 dias.
Fonte: O Autor (2016)

Para os traços CP_RS e CSS_80_F, os quais apresentaram as maiores variações dimensionais, é claramente identificado os picos de etringita mais intensos do que os picos referentes a formação de CSH, indicando que esse composto foi formado em maior intensidade para essas amostras, causando a expansão. Além disso, a curva de DSC para o cimento Portland foi a única a apresentar pico referente a formação de gipsita, possivelmente pela reação do sulfato com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento Portland.

Destaca-se ainda a identificação do pico referente ao CSH na pasta de fosfogesso diferentemente do apresentado por Gracioli (2016) onde os picos de CSH para o mesmo traço utilizado neste trabalho apresentou-se somente nas amostras com 56 dias de idade. A hipótese destacada anteriormente que sugere a formação de monossulfato nas amostras com fosfogesso não pode ser comprovada nas análises de DSC devido ao pico referente a este composto apresentar-se próximo aos 300°C e a

faixa do ensaio realizado tenha sido dos 30°C até 300°C, sendo necessário uma maior faixa de temperatura para correta identificação de AFm.

As curvas de DSC para o CSS formado por gipsita apresentam picos referentes a formação de CSH muito mais intensos àqueles referentes a etringita. O traço CSS_90_G, que representa 10% de sulfato de sódio na composição do cimento supersulfatado, apresenta um pico de etringita levemente mais intenso ao traço com 20% de sulfato, justificando a diferença de medições apresentadas no ensaio de variação dimensional.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nas amostras de argamassas que estavam sendo utilizadas para as medições da variação de comprimento a fim de identificar os compostos formados após os 84 dias de realização dos testes. Além disso, com taxas menores de ampliação, é possível identificar fissuras nas amostras que podem representar uma maior penetração da solução agressiva.

A Figura 49 apresenta as figuras de MEV para o traço CP_RS com diferentes ampliações.

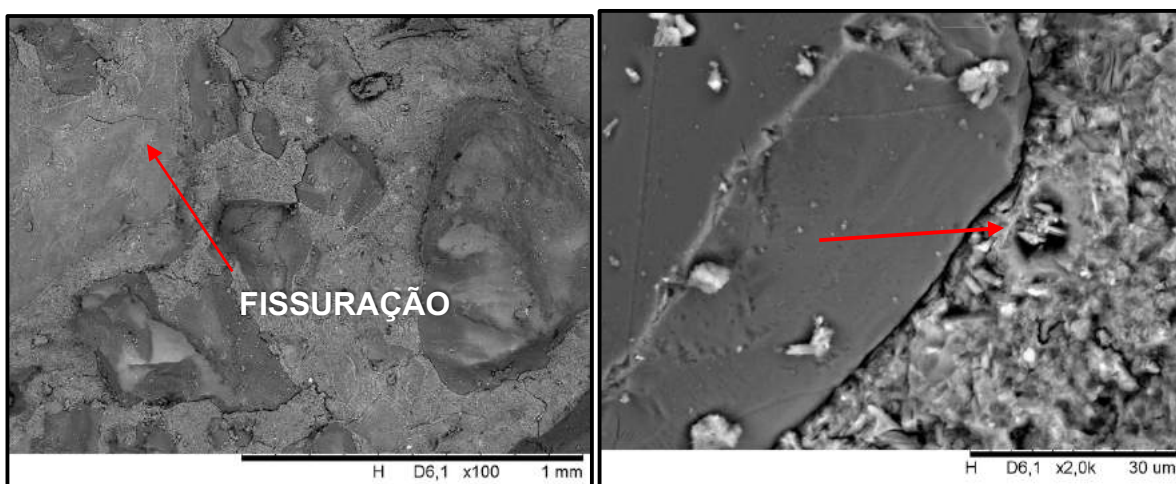


Figura 49 - Análise MEV para amostras de CP_RS com 100x e 2000x de aumento.
Fonte: O Autor (2016)

A ampliação de 100x mostra a fissuração da amostra provavelmente causada pela formação de compostos como etringita e gipsita devida a reação do hidróxido de cálcio com o sulfato. Esse tipo de fissuração permite uma penetração ainda maior da solução atingindo camadas antes não atingidas. De certa forma, justifica-se o elevado tempo de duração de ataques por sulfato, uma vez que o ciclo de fissuração, penetração da solução e reação com os compostos pode demorar longos períodos antes de apresentar danos aparentes a estrutura.

A ampliação de 2000x apresenta formação de diversos compostos cristalinos que podem representar tanto os produtos de hidratação natural do cimento quanto aos produtos da reação com a solução de sulfato de sódio.

As Figura 50, 51 e 51 apresentam imagens de MEV para os traços CSS_80_G, CSS_80_F e CSS_90_G respectivamente. As menores ampliações apresentam as fissurações das amostras, com maior intensidade para a amostra com 20% de gipsita. Já as maiores ampliações apresentam a formações de ninhos de etringita, bem como outros compostos de hidratação, conforme destacado nas figuras.

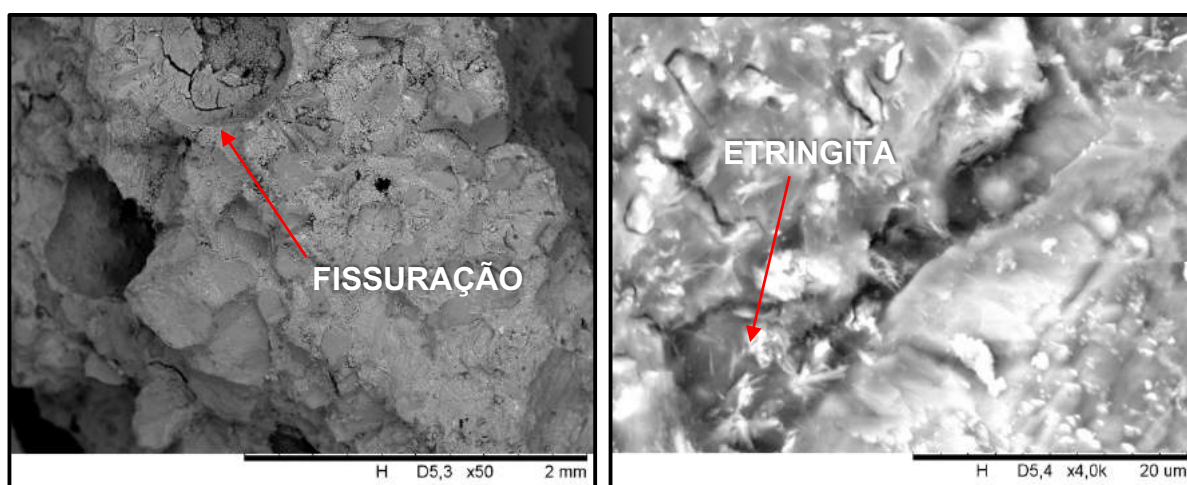


Figura 50 - Análise MEV para amostras de CSS_80_G com 50x e 4000x de aumento.
Fonte: O Autor (2016)

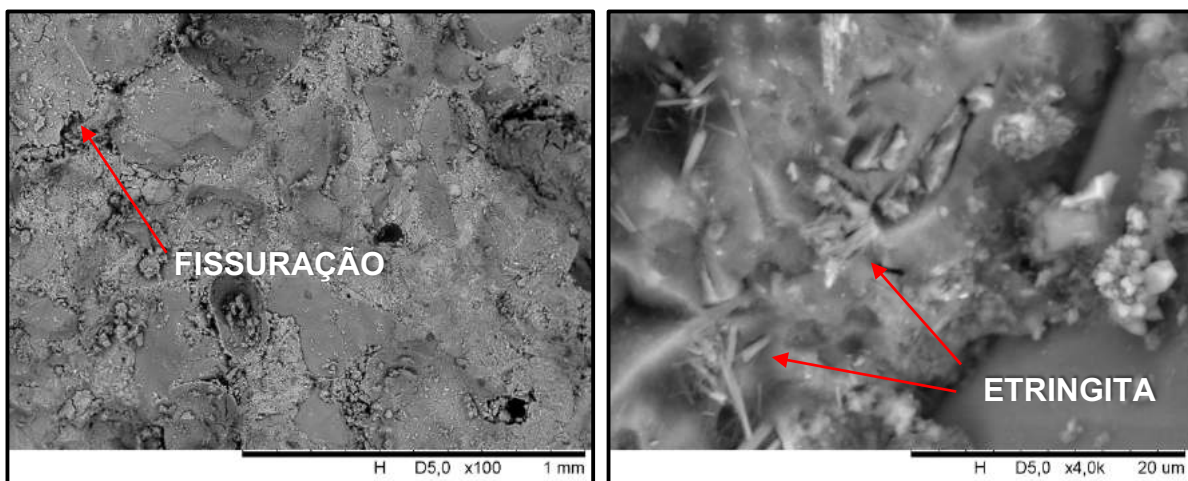


Figura 51 - Análise MEV para amostras de CSS_80_F com 100x e 4000x de aumento.
Fonte: O Autor (2016)

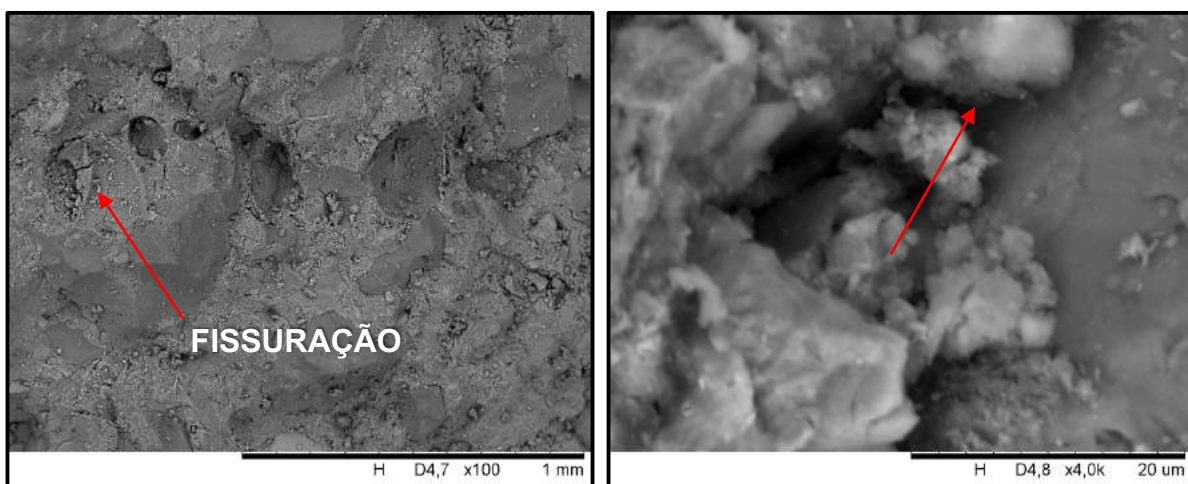


Figura 52 - Análise MEV de amostras de CSS_90_G com 100x e 4000x de aumento.
Fonte: O Autor (2016)

5. CONCLUSÕES

Esse trabalho teve como objetivo analisar o comportamento de amostras de cimento supersulfatado com diversos traços sobre ataques de sulfatos, além ainda de compará-lo com resultados apresentados por cimento Portland.

A resistência a sulfatos definida através da variação dimensional de barras de argamassa submersas em solução de sulfato de sódio apontou uma menor suscetibilidade de todos os traços de CSS a ataques de sulfato em relação ao cimento Portland resistente a sulfatos. A resistência a sulfatos do CSS se mostrou superior inclusive pelo fato das expansões apresentadas pelo cimento supersulfatado estarem ligadas com seu processo natural de hidratação e não necessariamente com a solução agressiva. Já o CP, apresentou a variação dimensional acima do limite apontado pela bibliografia para o ensaio realizado. O traço de CSS que mais apresentou variação na dimensão foi o composto de 20% de fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio. Já os traços com 10% e 20% de gipsita apresentaram expansões quase nulas e semelhantes entre si, com resultados um pouco maiores para as amostras com 10% de sulfato de cálcio.

A análise de DRX para as pastas expostas a 14 dias em solução de sulfato mostraram com clareza a formação de hidróxido de cálcio na amostra de cimento Portland, destacando ainda a presença de etringita e CSH para essa e todas as outras amostras. Outro componente mais identificado para o cimento Portland foi a gipsita. Para os traços de CSS destaque-se a formação de CSH em todas as amostras, e um consumo maior de anidrita para o fosfogesso, contrariando estudos anteriores que indicavam um menor consumo de anidrita para essa fonte alternativa e a formação de CSH somente em idades elevadas.

As curvas de DSC complementaram os resultados obtidos com as análises de DRX confirmando a presença mais significativa de gipsita nas amostras de cimento Portland. Já a amostra CSS_80_F apresentou uma maior formação de etringita com o aparecimento também do CSH. Já os traços com gipsita apresentaram curvas similares com os picos de CSH mais intensos do que aqueles apresentados para a etringita.

As imagens de MEV geradas com diversas escalas de aumentos apontaram a presença de fissuras em todas as amostras, bem como a formação de produtos de hidratação como a etringita e o CSH.

A maior expansão apresentada pelo cimento Portland já era esperada devida a presença de hidróxido de cálcio nos produtos de reação do mesmo, fazendo com que este reage com o sulfato disponibilizado pela solução agressiva, formando gipsita e causando a expansão da amostra, hipótese confirmada pelas análises de DRX e DSC.

Já a expansão apresentada pelas amostras com fosfogesso podem ser explicadas por diferentes hipóteses. A formação de monossulfato pode ter ocorrido como produto secundário de hidratação, fazendo com que este reagisse com o sulfato e formando etringita tardia que causaria a expansão. Entretanto a difícil identificação do monossulfato nas análises realizadas implicam em falta de maiores evidências para essa teoria. Já a menor presença de anidrita apontada nas análises de DRX podem apontar um consumo do sulfato da solução agressiva para reação com os componentes da escória, acarretando em formação de etringita responsável pela expansão. Este fato pode causar o sulfato de cálcio disponível na composição do CSS a solubilizar na própria solução de sulfato, devido ao lento processo de hidratação do cimento supersulfatado com o fosfogesso. A degradação das amostras em contato com a solução de sulfato pode ser explicada por tal comportamento.

A escolha da fonte de sulfato de cálcio na composição do cimento supersulfatado se mostrou mais influente na resistência a sulfatos do que a quantidade de sulfato de cálcio utilizada.

Tal conclusão pode ser feita devido aos resultados semelhantes apresentados pelas amostras com 10% e 20% de gipsita nos ensaios de variação dimensional e nas análises realizadas. Em ambos os casos, o CSS composto de gipsita apresentou as menores expansões indicando uma maior resistência a influencia de sulfatos na deterioração das amostras. De qualquer forma, uma maior quantidade de gipsita acabou resultando na menor variação dimensional apresentada, podendo ser justificada pela menor formação de etringita durante o processo de hidratação.

A utilização de cimento supersulfatado em substituição ao cimento Portland acarretaria em um grande e positivo impacto ambiental devido a utilização de subprodutos e da redução da emissão de gás carbônico. Além disso, sua maior

resistência a ambientes agressivos poderia justificar a substituição de determinadas classes de cimento por este aglomerante alternativo.

A continuação deste trabalho com análises em idades mais avançadas de exposição a sulfatos é sugerida para trabalhos futuros. Outras sugestões dizem respeito a confirmar o desempenho do cimento supersulfatado com análises de retração em ambientes naturais e a utilização desse aglomerante alternativo em ensaios com concreto e concreto armado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP. **Tipos de Cimento - Cimento Portland CP (RS)**. Disponível em <<http://www.abcp.org.br/colaborativo-portal/perguntas-frequentes.php?id=23>>. Acesso em: 15 nov. 2015.

AHN, N. Effects of C3A and mineral admixtures on the sulfate attack using ASTM C1012. **Journal of ASTM International** 2, 2005.

ALEKSIC, M. **Development and Standardization of the NIST Rapid Sulphate Resistance Test**. University of Toronto, 2010.

ALPHATEC: QUIMICA FINA. Reagente Analítico: Hidróxido de Potássio. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard tests Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulphate Solution - ASTM C 1012**, 2004

_____ **Standard Test Method for Potential Expansion of portland-Cement Mortars Exposed to Sulphate - ASTM C 452**, 2006

ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, R. D. Influence of curing temperature on the processo f hidration of supersulfated cements at early age. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 69-75, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Areia normal para ensaio de cimento - Especificação - NBR 7214**. Rio de Janeiro, 2015.

_____ **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão - NBR 7215**. Rio de Janeiro, 1996.

_____ **Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio - NBR 13583**. Rio de Janeiro, 2014.

_____ **Cimento Portland resistentes a sulfatos - NBR 5737**. Rio de Janeiro, 1992.

BALTAR, C.A.M. BASTOS, F.F., LUZ, A.B. **Gipsita - Capítulo 2**. Centro de Tecnologia Mineral. 2005.

BATTAGIN, A. F.; ESPER, M.W. Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno. **ABCP - Associação brasileira de Cimento Portland**, 1988.

BELLMANN, F. MOSER, B. STARK, J. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. **Cement and Concrete Research**, 2006

BHATTY, J.I. TAYLOR, P.C. Sulfate resistance of concrete using blended cements or supplementary cementitious materials. **Research and Development Serial No. 2916a**, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, 2006.

BONEN, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on portland cement paste: I. Microstructural analysis. **Cement and Concrete Research**, no22, p.169-180, 1992.

BROWN, P.B. Thaumassite formation and other forms of sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, 2002.

CANUT, M. M. C. et al. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. *Materials Characterization*, v. 59, p. 365–373, 2008. **Cement and Concrete Research 38**. p. 983–992. 2008

DING, S. et al. Properties of supersulphated phosphogypsumslag cement (SSC) concrete. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 29, n. 1, p. 109–113, 2014.

DRIMALAS, T. **Laboratory and field evaluations of external sulfate attack**. Ph.D. Thesis, The University of Texas at Austin, 2007.

ERDEM, E.; OLMEZ, H. The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 7, p. 115–121, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 15743, E. Supersulfated cement — Composition , specifications and conformity criteria**. 2010.

GRACIOLI, B.; VARELA, M.F.V.; RUBERT, S.; LUZ, C.A.; PEREIRA FILHO, J.I.; HOOTON, D.R. Valorization of phosphogypsum in Supersulfated Cement (SSC): a contribution for binders free of CO₂ emissions. **16° NOCMat**. 2015

GRACIOLI, B.; RUBERT, S.; VARELA, M.F.V.; BEUTLER, C.; FRATE, A.; LUZ, C.A. The phosphogypsum as a raw material in supersulfated cements (CSS) made with low calcium sulfate content. **Sustainable Materials for a Living World**. p.667-674. 2016

GRACIOLI, B. **Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados**. 108 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

GROUNDS, T. NOWELL, D. V. WILBURN, F. W. Resistance Of Supersulfated Cement To Strong Sulfate Solutions, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 72 p.181–190. 2003

GRUSKOVNJAK, A. LOTHENBACH, B. WINNEFELD, F. FIGI, R. KO, S.C. ADLER, M. MÄDER, U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement.

GUERRA, R. S. T. Um novo material na construção civil. Clube do Concreto, 2011. Disponível em: <<http://www.clubedoconcreto.com.br/2013/07/inovacao-um-novo-material-de-construcao.html>>. Acesso em: 03 mai 2016.

HOOTON, R.D. EMERY, J.J. Sulfate resistance of a Canadian slag cement. **ACI Materials Journal** **87**, 1990

INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO - IBRACON. Concreto e Construções nº 53. São Paulo. 2009

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE – IEMA. Nota metodológica processos industriais. Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa, 2013.

JOHN, V. M. **Cimento de escória ativada com silicatos de sódio**.1995. 199 p. Tese de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo –USP. São Paulo – SP. 1995.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Reciclagem De Escória De Alto Forno No Brasil. **John & Agopyan**, n. 1, p. 1–5, 2002.

JUENGER, M.C.G. WINNEFELD, F. PROVIS, J.L. IDEKER, J.H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research** **41**, 2011.

KELES, K. C. Influência da basicidade da Escória de Alto-forno como adição ao concreto. **UFOP - CETEC - UEMG**, n. Ouro Preto, 2011.

KUO, W.-T.; WANG, H.-Y.; SHU, C.-Y. Engineering properties of cementless concrete produced from GGBFS and recycled desulfurization slag. **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 189–196, 2014.

KURYATNYK, T.; ANGULSKI DA LUZ, C.; AMBROISE, J.; PERA, J. Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 681–687, 2008.

LOPES. D. **Créditos de carbono na indústria do cimento**. UFRGS, 2011.

MAJUMDAR, A.J.; SINGH B.; EVANS T.J. Glass fibre-reinforced supersulphated cement. **Composites**. 177-183. 1981.

MARCIANO, Zuleica A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. 1993. 202p. Dissertação – Universidade de São Paulo. 1993.

MONTEIRO, P.J.M. KURTIS, K.E. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, 2003

NETO, A. A. M. **Estudo da retração em argamassas com cimento de escória ativada. Dissertação de mestrado.** 161 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo - SP, 2002.

NEVILLE, A.M. Properties of concrete. Harlow, England. **Pearson Education Limited.** 1995

OSSORIO, M. et al. The gypsum – anhydrite paradox revisited. **Chemical Geology**, v. 386, p. 16–21, 2014.

PEREIRA, R. S. **Ativação de Cimento Siderurgico.** UFMG, n. Especialização, 2010.

QUANBING, Y. XUELI, W. SHIYUAN, H. Concrete deterioration due to physical attack by salt crystallization. In **International Congress on the Chemistry of Cement**, 1997.

RUBERT, S. **Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação.** Dissertação – Programa de Pós-graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

RUBERT, S. ; VARELA, M. V. F. ; LUZ, C. A. ; PEREIRA FILHO, J. I. ; HOOTON, R. D. . The influence of the content and type of alkali activator on the process of hydration of supersulfated cements (SSC). **14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015)**, 2015.

SANTHANAM, Manu. **Studies on sulfate attack: mechanisms, test methods, and modeling.** 2001. 275p. Ph.D. Tesis – Purdue University. 2001.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanism. **Cement and Concrete Research**, nº33, p.341-346, 2003.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 89, p. 229–239, 2006.

SCHAEFER, O. C. **Valorização de Fonte alternativa de Sulfato de Cálcio para a produção de argamassas autonivelantes.** UFSC, n. Tese de Doutorado, 2013.

SEILNACHT, T. **Hochofenprozess und Stahlherstellung.** Disponível em <<http://www.seilnacht.com/Lexikon/hochofen.html>>. Acesso em: 02 out. 2015.

SEUFERT, S. et al. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 936–941, out. 2009.

SILVA, E. Ferro: Ocorrência, obtenção industrial, propriedades e utilização. 2009. Disponível em < <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/ferro-ocorrencia-obtencao-industrial-propriedades-e-utilizacao.htm>> Acesso em: 6 nov. 2015.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 57–77, 2007.

SOUZA, R.B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de ensaio acelerado**. USP, 2006.

SPEC-NET. **Sustainable Concrete with Everdure Caltite System from Cementaid**. Disponível em:
<http://www.spec-net.com.au/press/1111/cem_091111.htm > Acesso em: 2 jun. 2016.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. Londres, 1997.

TIKALSKY, P.J. ROY, D. SCHEETZ, B. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. **Cemente and Concrete Research**, 2002.

VARELA, M.V.F. Caracterização de escórias de alto forno para produção de cimentos supersulfatados. **Anais do XIX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR**. 2014.

VOTORANTIM CIMENTOS. **Boletim de Ensaios de Cimento - CPV-ARI-RS Obras Especiais**. Rio Branco, 2106.

WOLTRON, G. The utilisation of GGBFS for advanced supersulfated cements. **World Cement**, 2009.

**APÊNDICE A: DADOS DE LEITURA DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE BARRAS
EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO**

Tabela 11 - Medições iniciais das amostras expostas ao sulfato no extensômetro.

Traço	CP	Medida Inicial	Comprimento Efetivo (mm)
CSS_90_G	1	-0,941	293,509
	2	-0,657	293,793
	3	0,089	294,539
CSS_80_G	1	-0,065	294,385
	2	-0,439	294,011
	3	-0,525	293,925
CSS_80_F	1	-0,092	294,358
	2	-0,225	294,225
	3	-0,265	294,185
CP_RS	1	-0,388	294,062
	2	-0,542	293,908
	3	-0,066	294,384

Fonte: O Autor (2016).

Tabela 12 - Medições das amostras expostas ao sulfato aos 14, 28 e 42 dias.

Traço	CP	14 Dias		28 Dias		42 Dias	
		Med.	Var.	Med.	Var.	Med.	Var.
CSS_90_G	1	-0,941	-0,0191%	-0,978	-0,0126%	-0,981	-0,0136%
	2	-0,657	-0,0034%	-0,662	-0,0017%	-0,678	-0,0071%
	3	0,089	0,0061%	0,098	0,0031%	0,096	0,0024%
CSS_80_G	1	-0,065	0,0156%	-0,009	0,0190%	-0,009	0,0190%
	2	-0,439	-0,0048%	-0,454	-0,0051%	-0,446	-0,0024%
	3	-0,525	-0,0065%	-0,548	-0,0078%	-0,531	-0,0020%
CSS_80_F	1	-0,092	0,0122%	-0,052	0,0136%	-0,035	0,0194%
	2	-0,225	0,0102%	-0,173	0,0177%	-0,168	0,0194%
	3	-0,265	0,0126%	-0,215	0,0170%	-0,211	0,0184%
CP_RS	1	-0,388	0,0211%	-0,305	0,0282%	-0,287	0,0343%
	2	-0,542	0,0184%	-0,459	0,0282%	-0,448	0,0320%
	3	-0,066	0,0183%	0,016	0,0279%	0,031	0,0330%

Fonte: O Autor (2016)

Tabela 13 - Medições das amostras expostas ao sulfato aos 56, 70 e 84 dias.

Traço	CP	56 Dias		70 Dias		84 Dias	
		Med.	Var.	Med.	Var.	Med.	Var.
CSS_90_G	1	-0,965	-0,0082%	-0,970	-0,0099%	-0,958	-0,0058%
	2	-0,649	0,0027%	-0,655	0,0007%	-0,642	0,0051%
	3	0,120	0,0105%	0,112	0,0078%	0,133	0,0149%
CSS_80_G	1	0,018	0,0282%	0,001	0,0224%	0,021	0,0292%
	2	-0,437	0,0007%	-0,435	0,0014%	-0,425	0,0048%
	3	-0,516	0,0031%	-0,517	0,0027%	-0,506	0,0065%
CSS_80_F	1	-0,034	0,0197%	-0,022	0,0238%	0,011	0,0350%
	2	-0,164	0,0207%	-0,16	0,0221%	-0,118	0,0364%
	3	-0,206	0,0201%	-0,196	0,0235%	-	-
CP_RS	1	-0,264	0,0422%	-0,255	0,0452%	-0,225	0,0554%
	2	-0,428	0,0388%	-0,416	0,0429%	-0,383	0,0541%
	3	0,05	0,0394%	0,061	0,0431%	-	-

Fonte: O Autor (2016).

Tabela 14 - Variação dimensional média das amostras expostas a sulfatos.

Traço	14 Dias	28 Dias	48 Dias	56 Dias	70 Dias	84 Dias
CSS_90_G	0,0014%	0,0007%	-0,0024%	0,0066%	0,0042%	0,0100%
CSS_80_G	-0,0056%	-0,0065%	-0,0022%	0,0019%	0,0020%	0,0056%
CSS_80_F	0,0117%	0,0161%	0,0190%	0,0202%	0,0231%	0,0357%
CP_RS	0,0193%	0,0281%	0,0331%	0,0401%	0,0437%	0,0548%

Fonte: O Autor (2016)

As medições apresentadas nas Tabelas 11, 12 e 13 correspondem a menor leitura realizada durante a rotação de cada amostra no extensômetro. O comprimento efetivo é obtido através da soma das leituras iniciais com o comprimento da barra-padrão utilizada de 294,45 mm.

Já as variações dimensionais apresentadas foram calculadas através da divisão da diferença entre as medidas em cada idade e as medidas iniciais, pelo comprimento efetivo apresentado.

As leituras dos CP's 3 referente aos traços CSS_80_F e CP_RS não foram realizadas devido a utilização desses para preparação de amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**APÊNDICE B: VERIFICAÇÃO DE REPETIBILIDADE DOS DADOS DE VARIAÇÃO
DIMENSIONAL**

Tabela 15 - Repetibilidade de dados de variação dimensional aos 14, 28 e 42 dias.

Traço	CP	14 Dias		28 Dias		42 Dias	
		Var.	Rep.	Var.	Rep.	Var.	Rep.
CSS_90_G	1	-0,0191%	0,0204%	-0,0126%	0,0133%	-0,0136%	0,0112%
	2	-0,0034%	0,0048%	-0,0017%	0,0024%	-0,0071%	0,0048%
	3	0,0061%	0,0048%	0,0031%	0,0024%	0,0024%	0,0048%
CSS_80_G	1	0,0156%	0,0212%	0,0190%	0,0255%	0,0190%	0,0212%
	2	-0,0048%	0,0009%	-0,0051%	0,0014%	-0,0024%	0,0002%
	3	-0,0065%	0,0009%	-0,0078%	0,0014%	-0,0020%	0,0002%
CSS_80_F	1	0,0122%	0,0006%	0,0136%	0,0025%	0,0194%	0,0003%
	2	0,0102%	0,0015%	0,0177%	0,0016%	0,0194%	0,0003%
	3	0,0126%	0,0009%	0,0170%	0,0009%	0,0184%	0,0007%
CP_RS	1	0,0211%	0,0018%	0,0282%	0,4219%	0,0343%	3,7873%
	2	0,0184%	0,0009%	0,0282%	0,4746%	0,0320%	3,3552%
	3	0,0183%	0,0009%	0,0279%	0,8965%	0,0330%	0,4321%

Fonte: O Autor (2016).

Tabela 16 - Repetibilidade de dados de variação dimensional aos 56, 70 e 84 dias.

Traço	CP	14 Dias		28 Dias		42 Dias	
		Var.	Rep.	Var.	Rep.	Var.	Rep.
CSS_90_G	1	-0,0082%	0,0148%	-0,0099%	0,0141%	-0,0058%	0,0158%
	2	0,0027%	0,0039%	0,0007%	0,0036%	0,0051%	0,0049%
	3	0,0105%	0,0039%	0,0078%	0,0036%	0,0149%	0,0049%
CSS_80_G	1	0,0282%	0,0263%	0,0224%	0,0204%	0,0292%	0,0236%
	2	0,0007%	0,0012%	0,0014%	0,0007%	0,0048%	0,0009%
	3	0,0031%	0,0012%	0,0027%	0,0007%	0,0065%	0,0009%
CSS_80_F	1	0,0197%	2,2814%	0,0238%	2,9059%	0,0350%	1,9274%
	2	0,0207%	2,8195%	0,0221%	4,4013%	0,0364%	1,9274%
	3	0,0201%	0,5381%	0,0235%	1,4955%	-	-
CP_RS	1	0,0422%	5,1047%	0,0452%	3,3874%	0,0554%	1,2160%
	2	0,0388%	3,3209%	0,0429%	2,0027%	0,0541%	1,2160%
	3	0,0394%	1,7838%	0,0431%	1,3847%	-	-

Fonte: O Autor (2016).

Os valores de repetibilidade (Rep.) foram calculados de acordo com os critérios da NBR 13583:2014. Os dados destacados em vermelho representam a exclusão do CP em destaque na composição da média de variação dimensional.