

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

TAÍNE BEAL SILVA

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO ÁLCALI ATIVADO QUANDO EXPOSTO AO ATAQUE
COMBINADO DE SULFATOS**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2022

TAÍNE BEAL SILVA

**COMPORTAMENTO DO CIMENTO ÁLCALI ATIVADO QUANDO EXPOSTO AO
ATAQUE COMBINADO DE SULFATOS**

**Behavior of alkali activated cement when exposed to the combined attack of
sulfates**

Trabalho de conclusão de Dissertação apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração: Materiais e Engenharia de Estruturas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Professor Dr. José Ilo Pereira Filho.

Coorientador(a): Professora Dr.^a Caroline Angulski da Luz.

PATO BRANCO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco**



TAINE BEAL SILVA

COMPORTAMENTO DO CIMENTO ÁLCALI ATIVADO QUANDO EXPOSTO AO ATAQUE COMBINADO DE SULFATOS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais E Engenharia De Estruturas.

Data de aprovação: 30 de Agosto de 2022

Dr. Jose Ilo Pereira Filho, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Geocris Rodrigues Dos Santos, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Giovanna Patricia Gava Oyamada, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/08/2022.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Jorge e Rosane e ao meu irmão Jorge Luiz, por me ensinarem, todos os dias, o que é o amor.

AGRADECIMENTOS

Ao final dessa grande conquista agradeço:

A Deus, por ser meu guia espiritual, por ter me enviado a melhor família que eu poderia ter, por sempre me iluminar e abençoar.

Aos meus pais Jorge e Rosane, por serem meu alicerce, meu porto seguro, por se dedicarem a missão de pais com tanto amor, por compreenderem minhas limitações como filha e me amarem incondicionalmente

A Jorge Luiz, meu pequeno grande irmão, por me inspirar com suas qualidades autênticas, por compartilhar comigo seus sonhos e por confiar em mim.

Ao meu namorado Maurício Sygel, por todo apoio, carinho e incentivo. Obrigada por me fortalecer e por tornar minha vida mais leve.

Agradeço imensamente meu orientador, Prof. Dr. José Ilo Pereira Filho e a minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Caroline Angulski da Luz, por todo o conhecimento repassado, pela paciência e apoio durante esse trabalho.

Agradeço também aos professores da banca que avaliaram e colaboraram para o desenvolvimento desse estudo, Prof.^a Dr.^a Geocris Rodrigues dos Santos, Prof.^a Dr.^a Giovanna Patrícia Gava Oyamada e Prof.^o Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior.

Muito obrigada aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da UTFPR Pato Branco, pelo conhecimento compartilhado. A aluna de iniciação científica, Thais Ribeiro da Silva, pela ajuda e companheirismo nessa pesquisa. A minha colega de mestrado Bruna da Silva, por toda amizade e cumplicidade em todos os momentos do mestrado. A doutoranda Priscila Trentin, pelos ensinamentos repassados e pela amizade. A técnica do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UTFPR Pato Branco, Claudia Regina Bernardi Baldin e aos estagiários Mateus Garbellotto e Katia Eloiza da Rocha. A secretária Silmara Camargo por todo empenho e solidariedade, assim como aos colegas do PPGEC, pela convivência e apoio nas atividades do mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo auxílio financeiro durante esta especialização. Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR – Curitiba, à Central de Análises da UTFPR – Pato Branco, pela realização das análises químicas e ao laboratório de desempenho, estruturas e materiais da Universidade Federal da integração Latino – Americana (LADEMA).

A todos que torceram e contribuíram de alguma forma para esse trabalho,
minha sincera gratidão.

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas, muito conhecimento, que se sintam humildes. (Leonardo da Vinci)

RESUMO

Cimentos alternativos ao cimento Portland têm sido amplamente estudados no ramo da construção civil a fim de mitigar os efeitos ambientais produzidos por este aglomerante convencional. Nesse contexto, o cimento álcali ativado (CAT) tem se destacado devido ao consumo de subprodutos industriais para sua produção e aos bons resultados mecânicos e de durabilidade. Ademais, o comportamento do CAT sob o ataque de sulfatos é pouco discutido e necessita de esclarecimentos, a fim de melhorar a durabilidade das construções expostas a essa condição. Os sulfatos estudados nesse trabalho foram o sulfato de sódio e de magnésio. Estes dois sulfatos, têm seus efeitos abordados na literatura de forma independente, por meio de soluções separadas, já que tanto sulfato de sódio quanto o de magnésio apresentam resultados nocivos, mas com mecanismos distintos do cimento Portland. Contudo, no CAT, embora o ataque exclusivo por sulfato de magnésio seja nocivo, o ataque por sulfato de sódio é benéfico, melhorando a resistência mecânica do material cimentício. Portanto, torna-se viável o estudo do ataque em cimentos de ambos os sulfatos, combinados em uma única solução. Esse trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho e durabilidade do CAT, frente ao ataque combinado dos sulfatos de sódio e de magnésio, por intermédio da metodologia acelerada de ensaio, NIST *test*, durante 91 dias. Foram moldadas pastas de CAT e de cimento Portland resistente a sulfatos (CPIV-32 RS), na proporção 1:0,45, em massa. O CAT foi produzido a partir de escória de alto forno e ativado com hidróxido de sódio (NaOH) a um teor de 5%. As avaliações feitas para as duas misturas incluem as análises microestruturais (DRX, MEV e TG/DTG) e macroestrutural mediante inspeções visuais, variação dimensional e de massa, resistência à compressão, absorção de água, além da durabilidade pelo NIST *test*. Os resultados quanto ao ataque combinado dos sulfatos foram positivos, uma vez que melhorou a resistência mecânica das pastas e atenuou os efeitos expansivos ocorridos pelo ataque independente de cada sulfato. O CAT apresentou maior resistência mecânica em todas as idades, menor acréscimo de peso pressupondo uma quantidade limitada de cálcio no CAT, impedindo a grande formação de componentes da reação do cimento com a água e sulfatos. Além disso, houve maior expansão nos espécimes de CAT que do cimento Portland.

Palavras-Chave: cimento álcali ativado, durabilidade, ataque por sulfatos.

ABSTRACT

Alternative cements to Portland cement have been widely studied in the field of civil construction in order to mitigate the environmental effects produced by this conventional binder. In this context, activated alkali cement (AAC) has stood out due to the consumption of industrial by-products for its production and the good mechanical and durability results. At the same time, the behavior of AAC under sulfate attack is little discussed and needs clarification in order to improve the durability of buildings exposed to this condition. The sulfates studied in this work were sodium sulfate and magnesium sulfate. These two sulfates have their effects independently addressed in the literature, through separate solutions, since both sodium and magnesium sulfate present harmful results, but with different mechanisms from Portland cement. However, in AAC, although the exclusive attack by magnesium sulfate is harmful, the attack by sodium sulfate is beneficial, improving the mechanical strength of the cementitious material. In this way, it becomes feasible to study the attack on cements of both sulfates, combined in a single solution. Therefore, the present work aimed to evaluate the performance and durability of activated alkali cement, against the combined attack of sodium and magnesium sulfates, through the accelerated test methodology, NIST test, for 91 days. Pastes of AAC and Portland cement resistant to sulfates (CPIV-32 RS) were molded, in the proportion 1:0.45, by mass. AAC was produced from blast furnace slag and activated with sodium hydroxide (NaOH) at a content of 5%. The evaluations made for the two mixtures include microstructural (XRD, SEM and TG/DTG) and macrostructural analyzes through visual inspections, dimensional and mass variation, compressive strength, water absorption, in addition to durability by the NIST test. The results regarding the combined etching of sulfates were positive, since it improved the mechanical strength of the pastes and attenuated the expansive effects caused by the independent etching of each sulfate. The AAC showed higher mechanical strength at all ages, lower weight gain, assuming a limited amount of calcium in the AAC, preventing the large formation of components of the cement reaction with water and sulfates. In addition, there was greater expansion in AAC specimens than in Portland cement.

Keywords: Alkali activated cement, durability, sulfate attack

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resistência à compressão das pastas de CAT e CPIV.....	37
Figura 2 – Micrografias- 2a Morfologia dos cristais de gipsita em material cimentício. 2b cristais de etringita	41
Figura 3 – Imagem de MEV amostra com cimento Portland CP V ARI exposta a solução Na ₂ SO ₄	45
Figura 4 – Micrografias de MEV de pasta geopolímera submetida exposta a solução Na ₂ SO ₄ (a) 1200x; (b) 3000x.	46
Figura 5 – Modelo de ataque em material cimentício por sulfato de sódio.....	46
Figura 6 – Imagem de MEV de amostra cimentícia exposta a solução de MgSO ₄ . ..	48
Figura 7 – Esquema de expansão de material cimentício submetido ao ataque MgSO ₄ em função do tempo.....	49
Figura 8 – Modelo de ataque em material de base cimentícia por sulfato de magnésio	50
Figura 9 – Micrografia- Formação de etringita em material à base de cimento resistente a sulfatos.....	54
Figura 10 – DRX/MEV do cimento álcali ativado exposto ao MgSO ₄	57
Figura 11 – Aspecto visual de pastas de CAT expostas aos sulfatos de sódio e de magnésio.....	58
Figura 12 – Resistência a compressão das pastas expostas ao Na ₂ SO ₄ e MgSO ₄ ..	59
Figura 13 – a) Difratomogramas da pasta de CAT a) expostas ao sulfato de sódio	60
Figura 14 – Abundância relativa dos principais sais presentes na água do mar	62
Figura 15 - Etapas do projeto	65
Figura 16 – Escória de alto forno granulada.....	66
Figura 17 – Escória de alto forno após moagem.....	66
Figura 18 – Difração de raios-x escória de alto forno granulada	68
Figura 19 – Difração de raios-x CPIV 32-RS anidro.....	70
Figura 20 – a) Preparação da solução de ataque e b) Configuração dos corpos de prova no recipiente	73
Figura 21 – Materiais para mistura mecânica.....	74
Figura 22 – Moldes dos dois tipos de corpos de prova Fonte: Autoria própria.....	75
Figura 23 – a) Recipientes para cura úmida; b) espaçador de plástico tipo cadeirinha	76

Figura 24 – Aplicação de resina epóxi	77
Figura 25 – Comparador de comprimento.....	78
Figura 26 – Ensaio de resistência à compressão.....	81
Figura 27 – Ensaio de índice de consistência	81
Figura 28 – Ensaio de massa específica.....	82
Figura 29 – Secagem das amostras no filtro de Büchner.....	84
Figura 30 – Condições físicas das amostras de CAT após ensaio de absorção de água	89
Figura 31 – Resistência à compressão das pastas sem exposição aos sulfatos	90
Figura 32 – Calor de hidratação total liberado das pastas de CAT e CPIV até 7 dias	91
Figura 33 – Calor de hidratação total liberado das pastas de CAT e CPIV até 7 dias	92
Figura 34 - Aspecto físico das amostras após 91 dias de imersão na solução de ataque	94
Figura 35 – Diferença entre fissuras das amostras	95
Figura 36 - Antes e depois de 91 dias de exposição das amostras	96
Figura 37 – Empenamento e fissuração das amostras	96
Figura 38 – Comportamento dimensional das pastas de CAT e CPIV expostas a solução de ataque.....	97
Figura 39 –Variação de massa das amostras expostas ao ataque da solução sulfatada.....	100
Figura 40 – Resistência à compressão das pastas expostas aos sulfatos.....	102
Figura 41 – Difratoograma da pasta CPIV exposta ao ataque combinado de sulfatos. (G=gipsita, E= etringita, C ₃ S=silicado tricálcico, C=calcita, CH=hidróxido de cálcio, CSH=silicato de cálcio hidratado)	104
Figura 42 – Difratoograma da pasta CAT exposta ao ataque combinado de sulfatos. (G=gipsita, HT=hidrotalcita, B=brucita, C-S-H= silicato de cálcio hidratado, SiO ₂ =Micro sílica).....	106
Figura 43 – TG/DTG da pasta de CPIV exposta à solução de ataque.....	109
Figura 44 – TG/DTG da pasta de CAT exposta à solução de ataque.....	110
Figura 45 – MEV das pastas expostas ao ataque combinado de sulfatos	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfato	39
Tabela 2 – Trabalhos sobre ataque de CAT por sulfatos	56
Tabela 3 – Concentrações dos íons de estudo presentes na água do mar	61
Tabela 4 – Proporção dos íons Mg^{2+} , SO_4^{4-} , Na^+ (em concentração)	62
Tabela 5 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfato	63
Tabela 6 – Propriedades físicas e composição química	67
Tabela 7 – Propriedades físicas e composição química do CPIV	69
Tabela 8 – Quantidades de íons na solução de ataque	72
Tabela 9 – Quantidade de materiais utilizados.....	73
Tabela 10 – Limites de classificação à resistência à sulfatos.....	79
Tabela 11 – Quantidade de amostras para ensaio de resistência a compressão	80
Tabela 12 – Quantidade de amostras para ensaios microestruturais	85
Tabela 13 – Propriedades físicas das pastas sem exposição à solução de ataque..	88
Tabela 14 – Dados de tempo de pega, período de indução e calor liberado das pastas submetidas ao calorímetro	93
Tabela 15 – Resumo dos resultados.....	113
Tabela 16 – Resistência à compressão das pastas de CPIV sem exposição aos sulfatos.....	128
Tabela 17 – Resistência à compressão das pastas de CAT sem exposição aos sulfatos	128
Tabela 18 – Resistência à compressão das pastas de CPIV expostas a solução de ataque	129
Tabela 19 – Resistência à compressão das pastas de CAT expostas a solução de ataque	129
Tabela 20 – Leituras de massa das amostras de CPIV após ataque de solução....	130
Tabela 21 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CPIV	132
Tabela 22 – Leituras de massa das amostras de CPIV após ataque de solução....	132
Tabela 23 – Tratamento estatístico sobre as leituras de expansão das amostras de CPIV	132
Tabela 24 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CPIV	141

Tabela 25 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CAT	142
Tabela 26 – Leituras de expansão das amostras de CAT após ataque de solução	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

a/c: Relação água/cimento

ACI: *American Concrete Institute*

AFm: Monossulfato

Al₂O₃ Óxido de alumínio

ASTM: American Society for Testing and Materials

BR: Norma brasileira

BS: *British Standard*

C₂S Silicato dicálcico

C₃A: Aluminato tricálcico

C₃S Silicato tricálcico

C₄AF: Ferroaluminato tetracálcico

Ca (OH)₂: Hidróxido de Cálcio ou Portlandita

CaO: Óxido de cálcio

CaSO₄.2H₂O: Gipsita

C-A-S-H: Alumino silicato de cálcio hidratado

CAT: Cimento álcali ativado

CATs: Cimentos álcali ativados.

CO₂: Dióxido de Carbono – gás carbônico

CPIV Cimento Portland tipo IV pozolânico

CPIV - 32 RS Cimento Portland Tipo IV com resistência à compressão de 32 MPa e resistente a sulfatos

CP: Corpo de Prova.

CPs: Corpos de Prova.

C-S-H: Silicato de Cálcio Hidratado

DEF: *Delayed Ettringite Formation*

DRX Difração de Raios - X

DTG Derivada termogravimétrica

EGAF: Escória granulada de alto forno

EGAFM: Escória granulada de alto forno moída

F_{ck} : Resistência característica do concreto à compressão

Fe_2O_3 : Óxido de ferro

FeS_2 : Pirita

FRX: Fluorescência de Raios-X

GNR: *Getting the number right*

K_2O : Óxido de potássio

MAAs: Materiais ativados por álcalis

M-A-S-H: Gel silicato hidratado de magnésio-alumínio

MCTI: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

Mg^{2+} : Íon de magnésio

$MgSO_4$: Sulfato de Magnésio

MJ: Mega joule

MPa: Mega Pascal

M-S-H: Silicato de magnésio hidratado

MgO : Óxido de magnésio

MnO : Óxido de manganês

M-S-H: Silicato de magnésio hidratado

Na^+ : Íon de sódio

Na_2O : Óxido de sódio

Na_2SO_4 : Sulfato de sódio

$NaOH$: Hidróxido de sódio

NBR: Norma Brasileira

NIST: *National Institute of Standards and Technology*

OPC: Cimento Portland Comum

pH: Potencial Hidrogeniônico

ppm: Partes por milhão

RS: Resistente a sulfatos

SiO₂: Dióxido de silício

SO₄²⁻: Íon de sulfato

TG: Termogravimetria

TiO₂: Óxido de titânio

UFPR: Universidade Federal do Paraná

UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	30
1.1	Objetivos	32
1.1.1	Objetivo geral	32
1.1.2	Objetivos específicos	33
1.2	Hipótese de estudo	33
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	34
2.1	Cimento álcali ativado (CAT)	34
2.1.1	Mecanismos de reação e composição química do CAT de escória de alto forno	35
2.2	Ataque por sulfatos	37
2.2.1	Conceito	37
2.2.2	Mecanismos de ataque por sulfatos em cimentos Portland	39
2.2.3	Cimentos Portland Resistente a sulfatos (RS)	52
2.2.4	Mecanismos de ataque por sulfatos em cimento álcali ativado	55
2.2.5	Sulfatos na água do mar	60
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	Materiais	65
3.1.1	Aglomerantes	65
3.1.2	Resina epóxi	70
3.1.3	Água para pastas e solução	70
3.1.4	Solução de ataque	70
3.2	Métodos	71
3.2.1	Preparação da solução de ataque	71
3.2.2	Preparação das pastas cimentícias	73
3.2.3	Variação dimensional, de massa e análise visual	75
3.2.4	Monitoramento da resistência mecânica	79
3.2.5	Propriedades do estado fresco	81

3.2.6	Monitoramento da absorção de água	82
3.2.7	Monitoramento do calor de hidratação	83
3.2.8	Monitoramento dos compostos expansivos.....	84
3.2.9	Análise Estatística	87
4.	ANÁLISES E DISCUSSÕES.....	88
4.1	Caracterização física das pastas.....	88
4.2	Caracterização mecânica das pastas	89
4.3	Calor de hidratação	91
4.4	Avaliação do efeito combinado no ataque das pastas de cimento.....	93
4.4.1	Aspecto visual das pastas após imersão na solução	93
4.4.2	Análise do ataque combinado pelos íons da solução	97
4.4.3	Análise da variação de massa das pastas expostas à solução de ataque .	100
4.4.4	Resistência a compressão das pastas após ataque por sulfatos	101
4.4.5	Análise microestrutural das pastas expostas a solução de ataque	103
4.4.5.1	Difração de Raios-X	103
4.4.5.2	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	108
4.4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	110
5.	CONCLUSÃO.....	114
5.1	Sugestões de trabalhos futuros	115
	REFERÊNCIAS.....	117
	APÊNDICE A	128
	APÊNDICE B	130

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas com foco em materiais alternativos ao cimento Portland comum (*ordinary Portland cement*), OPC, tornam-se cada vez mais necessárias, sobretudo, os estudos que aliam a redução do consumo de matérias-primas com durabilidade, a fim de mitigar os efeitos produzidos por este aglomerante, o qual é responsável por 5 a 8% das emissões globais de CO₂, (POSSAN, 2019; PROVIS; WEI; CEN, 2019), sendo a parcela brasileira de 2,6% (MCTI, 2020).

No contexto de materiais alternativos, sem clínquer, o cimento álcali ativado (CAT) tem ganhado destaque, uma vez que além de consumir menor quantidade de recursos naturais devido à incorporação de resíduos industriais e uma pequena quantidade de ativador alcalino, apresenta boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos, especialmente no caso de ataque por sulfatos (EL-DIDAMONY *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2020).

Este tipo de cimento é composto por um mineral precursor e um ativador alcalino. O mineral empregado é, muitas vezes, a escória de alto forno, resíduo da indústria siderúrgica que é gerado na produção do ferro-gusa. Podem também ser empregados outros subprodutos, de outras indústrias, desde que seja um alumino silicato. O ativador alcalino, geralmente um hidróxido ou um silicato, é responsável por elevar o pH da mistura permitindo a solubilização do alumino silicato (PERARDT, 2020).

A favor do CAT, sobre o potencial desses cimentos, a literatura é clara, a qual prova que sua resistência mecânica e a resposta à ambientes agressivos com sulfatos e ácidos, pode ser similar ou mesmo superior ao cimento Portland. Ademais, o emprego do CAT de escória de alto forno no lugar do OPC para produção de concretos, é capaz de reduzir em até 70% os impactos ambientais da produção de OPC (ISMAIL *et al.*, 2012; KOMLJENOVIC *et al.*, 2013; BELTRAME 2017; WINNEFELD, 2020).

Para mais, o uso do CAT pode ser aplicado particularmente em locais que são relativamente remotos, ou quando a produção de cimento da região não atende a demanda e, portanto, exigem que o cimento seja importado (PROVIS 2018; SANTOS, 2011). Neste cenário, são observadas vantagens do cimento álcali ativado, quando seu precursor é a escória de alto forno, como alta resistência a ataques alcalinos e químicos, menor emissão de CO₂ e menor consumo de energia, além de propiciar ao

concreto bom comportamento contra soluções agressivas, propriedades essas que se sobrepõe ao uso de percursoros como o metacaulim e a cinza de casca de arroz por exemplo (MAES; BELIE, 2014).

Frente a isso, o CAT é recomendado em grandes estruturas marítimas por causa do baixo calor de hidratação. Neste ambiente, tem-se observado que materiais ativados por álcalis (MAAs) exibem propriedades mecânicas similares em comparação com sistemas baseados em OPC quando adequadamente formulados.

Contudo, o cimento Portland ainda é muito utilizado como principal componente em infraestruturas que estão expostas ao ataque de sulfatos como estruturas próximas ou sobre o mar, abatedouros, estações de tratamento de água/ esgoto, entre outras.

Devido a este tipo de exposição, a rede de poros interconectada em materiais à base de OPC, permite a fácil entrada no interior das estruturas cimentícias, de íons como SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Na^+ , deixando-o suscetível ao ataque destes íons os quais estão presentes de forma significativa em ambientes sulfatados como a água do mar e são agressivos a matriz cimentícia (LI *et al.*, 2020; DYER, 2014).

Ao entrar em contato com o concreto, esses sais formam produtos expansivos como a gipsita e a etringita que, devido à expansão interna causada, geram fissuras e facilitam o progresso do ataque, podendo conduzir a deterioração completa do material (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O ataque por sulfatos é um problema recorrente nas estruturas de concreto. Além de ocorrer de diferentes formas, vários fatores influenciam o ataque por sulfatos em materiais cimentícios, principalmente a composição química do aglomerante utilizado, concentração de íons sulfato, qualidade do concreto (permeabilidade, porosidade, resistência, entre outros) e condições de exposição ambiental da estrutura (IKUMI; CAVALARO; SEGURA, 2019).

Apesar do bom desempenho mecânico do CAT, ainda há uma compreensão relativamente limitada do efeito da exposição aos sulfatos. A maior carência na literatura está nos estudos de longo prazo histórico e na análise de sulfatos combinados, em uma única solução (EL-DIDAMONY *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2020).

A análise de diferentes íons de sulfatos se faz necessária pois, resultados recentes revelaram que o fator chave que controla o mecanismo de degradação dos materiais cimentícios não é apenas o sulfato em si, mas principalmente a natureza do cátion que o acompanha (BERNAL; PROVIS, 2014; ISMAIL *et al.*, 2012; DYER, 2014).

Os autores BERNAL e PROVIS, (2014) explicam que o mecanismo de ataque do ânion SO_4^{-2} (sulfato) é o mesmo, porém os cátions a ele combinados atuam de forma diferente, sendo o Mg^{2+} (magnésio) o mais agressivo e o Na^+ (sódio) o mais comum em ambientes sulfatados.

Segundo Li *et al.* (2020), no cimento Portland comum, estes três íons, irão afetar a composição, estrutura e distribuição dos produtos de hidratação e microestrutura dos géis de C-S-H, e mostram efeitos deletérios sobre as propriedades macro mecânicas de estruturas de concreto, encurtando a vida útil do material.

Sobre o ataque externo de sulfato de sódio e magnésio ao CAT, na literatura há um consenso quanto a distinção do ataque contido, os estudos testam o ataque através de cada sulfato isolado ou então com vários componentes, subestimando o efeito combinado dos cátions do sulfato.

Nessa conjuntura, é indicado que o Na_2SO_4 pode melhorar o desempenho do CAT, uma vez que serve como ativador alcalino e o MgSO_4 tem efeito deletério, reduzindo significativamente a durabilidade do concreto. Contudo, pouco se sabe sobre o efeito combinado destes dois íons, tanto sobre o CAT quanto sobre o cimento Portland resistente a sulfatos.

Portanto, acerca da durabilidade de materiais feitos a partir de CAT expostos a ambientes sulfatados, alguns pontos críticos ainda precisam ser entendidos e solucionados completamente, para que a viabilidade desse material a longo prazo seja confirmada.

Sendo assim, este estudo analisou o comportamento do cimento álcali ativado, feito a partir de escória de alto forno (ácida), exposto ao ataque combinado dos íons de sulfato, sódio e magnésio, de forma acelerada, por meio do NIST *test*, com o objetivo de comparar o comportamento do CAT e do cimento Portland resistente a sulfatos frente ao ataque externo e combinado de sulfato de sódio e de magnésio.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento do cimento álcali ativado (CAT) quando exposto ao ataque simultâneo de sulfato, sódio e magnésio.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Comparar o comportamento do CAT e do cimento Portland quando sujeitos à solução única de íons potencialmente agressivos (sódio, sulfato e magnésio);
- b) Comparar o comportamento do CAT com o do cimento Portland, quando sujeito à solução única de íons potencialmente agressivos e quando submetidos a soluções separadas de sulfato de sódio e sulfato de magnésio;
- c) Identificar os mecanismos de degradação quando o CAT é exposto a solução única de íons.

1.2 Hipótese de estudo

No trabalho recente de Beltrame *et al.* 2020, que discute o ataque de sulfatos ao CAT por intermédio de soluções separadas de sulfato de sódio e sulfato de magnésio, fica evidente a ação deletéria do sulfato de magnésio e o favorecimento na resistência mecânica das pastas a partir de CAT expostas ao sulfato de sódio.

Sendo assim, é esperado nesse trabalho, por meio do efeito combinado destes sais, a ação agressiva do magnésio seja amenizada, uma vez que o sulfato de sódio deve contribuir para a densificação da matriz cimentícia, dado que age como ativador alcalino, propiciando o desenvolvimento de resistência mecânica neste cimento.

Quanto ao cimento Portland resistente a sulfatos, que apresentou maior resistência ao sulfato de magnésio e menor ao sulfato de sódio, comparado ao CAT, este deve ter o efeito agressivo intensificado na solução única, uma vez que ambos os sulfatos devem contribuir para a formação de produtos expansivos no interior da matriz cimentícia como a etringita e a gipsita.

Além disso, espera-se que a resistência mecânica das pastas, tanto de CAT quanto de cimento Portland expostas ao ataque, apresentem resultados próximos ao das pastas fora da solução.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cimento álcali ativado (CAT)

O cimento álcali ativado é um material pertencente a uma classe de cimentos alternativos com baixa emissão de CO₂. Tal classe está sendo constantemente buscada para substituir o cimento Portland convencional, uma vez que este é um grande emissor de gás carbônico (DAVIDOVITS, 2008; GONG; WHITE, 2018).

Não apenas pelo baixo impacto ambiental, o cimento álcali ativado pode ser projetado para ter propriedades superiores aos cimentos Portland comuns, como melhor resistência mecânica, melhor resistência a ácidos e sulfatos, melhor resistência ao calor e menor retração por secagem e fluência (AIKEN *et al.*, 2017; LUUKKONEN *et al.*, 2018). A maioria dos estudos se concentraram no processo de álcali ativação e propriedades mecânicas, com menos ênfase no aspecto de durabilidade desses materiais além disso, sua longevidade ainda não é comprovada.

O CAT é resultante da reação entre dois componentes básicos: um mineral sólido e uma fonte alcalina, chamada de ativador (JUENGER *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2011; PROVIS, 2018). O mineral sólido, denominado precursor, é geralmente um aluminossilicato e pode ser rico ou não em cálcio. Para esta função, são adequados materiais utilizados comumente como adições, como cinza volante, cinza de casca de arroz, metacaulim, lodo de tratamento de água e escória de alto forno.

Ao contrário do cimento Portland, o componente sólido do aglomerante ativado por álcali pode ser inteiramente sintetizado com estes resíduos. Sendo assim, a etapa de calcinação da matéria-prima, que ocorre para formação dos cimentos convencionais, é totalmente eliminada na produção do CAT (LANGARO *et al.*, 2020).

A substância ativadora tem a função de elevar o pH da mistura e pode consistir em hidróxidos, silicatos ou qualquer outra que cumpra esse papel (PROVIS, 2018). É a reação química entre ela e o material rico em aluminatos, como os subprodutos industriais, que garante a resistência mecânica e outras propriedades para esse tipo alternativo de cimento (TRIPATHY *et al.*, 2020).

Os principais fatores que definem a qualidade e a quantidade de escória produzida são o minério utilizado e o modo de operação do alto-forno, incluindo o combustível empregado, que pode ser carvão vegetal ou coque (AZIZ *et al.*, 2020; TRIPATHY *et al.*, 2020). Além disso, a reatividade da escória depende diretamente da

forma como é resfriada, segundo Provis (2018) e Aziz *et al.* (2020), quanto mais rápido o resfriamento, melhor.

Embora seja um objeto de estudo bastante atual, o CAT começou a ser estudado na década de 1940. Do ponto de vista ambiental, os materiais cimentícios ativados por álcalis atraem forte interesse de pesquisadores em todo o mundo, devido às vantagens de baixo custo de produção, baixo consumo de energia, pela boa resistência mecânica e potencial de durabilidade em ambientes agressivos em comparação aos cimentos Portland, contribuindo para reduzir o consumo de matérias-primas naturais, dessa forma, diminuindo a energia necessária para produzir o cimento, além de reduzir as emissões de dióxido de carbono (PERARDT, 2020; MCLELLAN *et al.*, 2011 GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008; SHI *et al.*, 2006).

É fato que não existem normas que amparem o uso da escória de alto-forno como aglomerante único, mas pesquisas vêm sendo desenvolvidas em todo o planeta para apresentar o potencial desse material e sugerir o uso deste tipo de aglomerante de forma adequada (LANGARO *et al.*, 2020).

2.1.1 Mecanismos de reação e composição química do CAT de escória de alto forno

Os mecanismos químicos do CAT são compreendidos parcialmente pela comunidade científica uma vez que estes, dependem diretamente das características dos materiais ativador e precursor empregados e, da forma de interação entre eles. Isto significa que respostas como velocidade da hidratação e resistência inicial dos cimentos álcali ativados são regidas por características como composição química do mineral, neste caso escória, finura, tipo e dosagem do ativador empregado (SHI *et al.*, 2006; HAHN *et al.*, 2011).

Contudo, de forma geral, quando comparada ao cimento Portland a cinética de reação do CAT é muito parecida, devido à semelhança química e liberação de calor (BELTRAME, 2020). No entanto, a taxa de hidratação da escória granulada de alto forno (EGAF) é mais lenta quando misturada à água, por isso a utilização de ativadores para acelerar essa hidratação (KOLANI *et al.*, 2012), do contrário, sua aplicação comercial se torna limitada.

O modelo geral de mecanismo de reação, aceito pela comunidade científica é dividido em três etapas: dissolução da matéria-prima, interação e orientação dos

produtos da dissolução entre si (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

Sendo assim, a formação do CAT a partir de escória ocorre pela sintetização do precursor, que é uma fonte de alumino silicato amorfo, com o ativador alcalino, onde as partículas precursoras se dissolvem e reprecipitam para formar uma rede de gel interconectada, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Pode ser formado também o silicoaluminato de cálcio hidratado (CA-S-H), dependendo da quantidade de alumina presente na escória empregada (BULLARD *et al.*, 2011; THOMAS *et al.*, 2009).

Este gel, C-S-H, é o principal produto da reação de aglutinantes ativados por álcalis, e é responsável pela maioria das propriedades de engenharia dos materiais cimentícios, além disso, é análogo ao gel que se forma durante a hidratação de cimento Portland (GONG; WHITE, 2018).

Outros produtos menores podem aparecer, dependendo da natureza da escória e do ativador, como hidrotalcita, estratlingita ou hidrato gehlenite (C_2ASH_8), podendo surgir também o $Ca(OH)_2$, CS_2H e o M_4AH_{13} , quando o teor de MgO da escória é elevado (ZHANG; SHI; ZHANG, 2017; LANGARO *et al.*, 2020; SHI; JIMÉZES; PALOMO, 2006).

Quanto à composição química da escória de alto forno, esta varia de acordo com o país de produção, devido a diversidade do tipo de minério utilizado e operação do forno. Contudo, os principais elementos presentes são os óxidos de cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al) e magnésio (Mg) e tem-se ainda, em quantidades menores, FeO, MnO, TiO_2 , enxofre, entre outros (SHI *et al.*, 2006; ISAIA, 2011; LANGARO *et al.*, 2020; BELTRAME *et al.*, 2020).

Quanto ao ativador químico, segundo Ben Haha *et al.* (2011a), os géis de C-S-H presentes nas pastas ativadas com NaOH são mais cristalinos. Ao encontro disso, Langaro *et al.* 2020, que testaram diversos teores deste ativador químico, revelou que teores de 5% de ativador, em relação à massa de cimento, apresentaram maiores resistências mecânicas em todas as idades ensaiadas.

Por ter mecanismos de hidratação semelhantes ao do cimento Portland, quando comparado a este aglomerante, o cimento álcali ativado apresenta, em geral, resultados superiores de resistência mecânica, devido a sua maior reserva alcalina (EL-DIDAMONY *et al.*, 2012; ISMAIL *et al.*, 2012; KOMLJENOVIC *et al.*, 2013; BELTRAME *et al.*, 2020).

No estudo de Beltrame *et al.* (2020) no ensaio de resistência à compressão, as pastas de CAT apresentaram desempenho mecânico superior ao cimento Portland em todas as idades, com uma diferença de 42% aos 7 dias, 36,5% aos 14 dias e de 23% aos 28 dias, como é possível perceber na Figura 1.

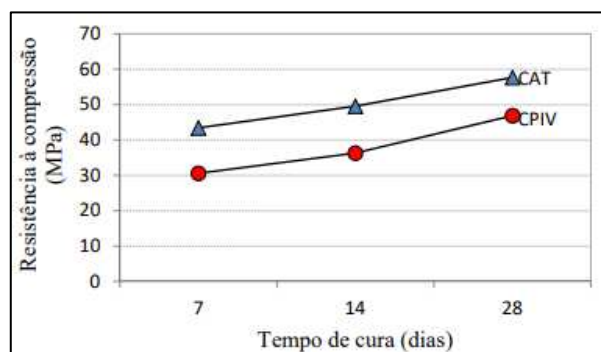


Figura 1 – Resistência à compressão das pastas de CAT e CPIV
Fonte: Beltrame *et al.* (2020)

Gruskovnjak *et al.* (2006) explicam que a resistência inicial maior e aumento lento após 7 dias, são típicos dos cimentos álcali ativados, e esse comportamento pode ser atribuído aos diferentes mecanismos de hidratação e componentes reativos.

Por fim, as pesquisas realizadas sobre o CAT nos últimos 5 anos têm buscado entender sobre sua durabilidade, uma vez que as propriedades físico mecânicas e questões ambientais se mostram favoráveis ao emprego deste aglomerante. As principais questões que têm sido exploradas sobre o CAT são sua durabilidade, diante do processo natural e acelerado de carbonatação, e seu comportamento frente ao ataque interno de sulfatos e ao ataque externo, por soluções compostas principalmente por cloretos e sulfatos.

2.2 Ataque por sulfatos

O ataque por sulfatos encontra-se entre os problemas de durabilidade dos concretos e tem recebido atenção de pesquisadores a nível mundial. Este tipo de ataque pode acontecer mediante três formas distintas conhecidas até então: ataque interno, externo e DEF (formação da etringita tardia, em inglês, *Delayed Ettringite Formation*).

O presente trabalho explora o ataque externo por sulfatos, que será abordado nesse capítulo.

2.2.1 Conceito

O concreto é um material poroso, e praticamente todos os processos que provocam a sua deterioração estão relacionados com a facilidade com que a água (pura ou contaminada) se move através deste material (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

Dentro destes mecanismos de degradação, tem-se o ataque por sulfatos, que é uma forma complexa de deterioração, pois envolve o movimento de íons sulfato pelos poros por meio de diferentes mecanismos de transporte e interação da solução agressiva de sulfato com diferentes compostos da pasta de cimento (DRIMALAS, 2007).

Dependendo das condições de exposição, uma série de reações diferentes são possíveis, cujo impacto nas propriedades do material cimentício é destrutivo devido à formação de produtos expansivos, tais como: a gipsita, etringita ou a descalcificação do C-S-H, prejudicando as reações de endurecimento do cimento e causando fissuração, bem como perda de resistência, de massa e de integridade e conseqüentemente, redução da vida útil das construções que levam como matéria-prima o OPC (DRIMALAS, 2007; SHANAHAN, 2007; METHA; MONTEIRO, 2014). Ao fissurar, o elemento cimentício torna-se cada vez mais suscetível à penetração de íons sulfatos no seu interior, acelerando a deterioração (NEVILLE, 2013; ISMAIL *et al.*, 2012; DYER, 2014).

Contudo, vale ressaltar que os sais sólidos não atacam o concreto, mas quando presentes na forma de solução, podem reagir com os produtos do cimento hidratado (NEVILLE, 2013). Embora o ataque por sulfatos ocorra devido a fontes internas e externas deste sal, a forma mais comum deste tipo de degradação provém da entrada de íons de sulfato de fonte externa para o interior da pasta de cimento hidratada, difundindo-se através da rede de poros (SOUZA, 2006).

Este problema tende a ser mais prevalente em regiões áridas onde os teores de sulfato do solo são mais elevados, em áreas com águas contendo sulfato, como regiões litorâneas e águas subterrâneas, e em sistemas de tratamento de águas residuais sanitárias, onde o sulfato também pode degradar o concreto (SOUZA, 2006; SHANAHAN *et al.*, 2007; ALEKSIC, 2010; PEREIRA, 2015; FERRARIS, 2018).

Três condições básicas devem ser atendidas para que ocorra o ataque externo por sulfatos externos ao concreto. Primeiramente, deve existir uma fonte externa com elevada concentração de íons sulfato, deve haver água em contato com o concreto e este deve ter certa permeabilidade. Na ausência de um desses fatores, o ataque externo não ocorre (COLLEPARDI, 2003).

A classificação do grau de agressividade de ambientes sulfatados é prescrita por normas estrangeiras e nacionais como BS EN 206-1:2016, ACI 318-08, e NBR 12655:2015. Na Tabela 1 estão apresentadas as condições de exposição, concentração de SO_4 , a relação água/cimento máxima e f_{ck} mínimo para cada situação em que o concreto é empregado.

Tabela 1 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfato

Condições de exposição em função da agressividade	Sulfato solúvel em água (SO_4) presente no solo (%em massa)	Sulfato solúvel em água (SO_4) presente na água (ppm)	Máxima relação a/c, em massa para concretos com agregado normal	Mínimo f_{ck} (para concreto com agregado normal ou leve) MPa
Fraca	0,00 a 0,10	0 a 150	Conforme tabela 2 NBR 12655:2015	Conforme tabela 2 NBR 12655:2015
Moderada	0,10 a 0,20	150 a 1500	0,50	35
Severa	Acima de 0,20	Acima de 1500	0,45	40

Fonte: Adaptado da NBR 12655:2015

Vale ressaltar que a água do mar é considerada, para efeito do ataque de sulfatos, como condição de agressividade moderada, embora seu conteúdo de SO_4 seja acima de 1500 ppm, devido ao fato de que a etringita é solubilizada na presença de cloretos. Além disso, a baixa relação a/c ou elevada resistência podem ser necessárias para obtenção de baixa permeabilidade do concreto ou proteção contra armaduras ou proteção a processos de degelo, além disso, para condições severas de agressividade, devem ser obrigatoriamente usados cimentos resistentes a sulfatos (ABNT, 2015).

Dessa forma, para evitar a deterioração dos materiais cimentícios é necessário verificar sobre as condições do meio no qual a estrutura vai ser exposta e garantir a correta dosagem, utilizando baixa relação a/c, adensando e curando adequadamente o concreto, para minimizar a possibilidade de deterioração (MEHTA; MONTEIRO, 2014; BERTOLINI, 2010).

2.1.2 Mecanismos de ataque por sulfatos em cimentos Portland

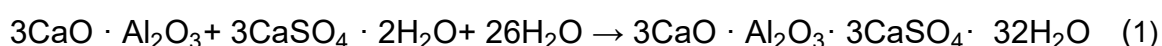
A degradação do cimento Portland, a partir de sulfatos, ocorre por que os íons de sulfato interagem com sulfoaluminatos e com os produtos de hidratação do cimento, causando um aumento de volume e deterioração da matriz de cimento endurecido (FERRARIS, 2018).

Segundo Bauer (2013), existem dois mecanismos de ação de águas sulfatadas sobre o concreto, que são: ação mecânica de micro fissuração e reação química. A ação mecânica de micro fissuração é decorrente da cristalização de sais devido à evaporação de água, especialmente em estruturas que são sujeitas a ciclos de inundação e secagem, como é o caso das construções marítimas, nas zonas de oscilação de nível. Como consequência, ocorre a destruição progressiva do concreto.

Já o mecanismo de ação ocasionado por reações químicas, ocorre entre os elementos da água sulfatada e os componentes do concreto, gerando produtos expansivos, os quais causam a fissuração (NEVILLE; BROOKS, 2013). Tratando-se de reações químicas, o ataque por sulfatos em OPC é comumente realizado por duas principais reações: na primeira, os íons sulfatos envolvem o C₃A e na segunda, os íons sulfatos envolvem o Ca (OH)₂, mas vale ressaltar que o C-S-H também pode ser atacado (DRIMALAS, 2007; TIAN *et al.*, 2000).

Neste contexto, os principais produtos formados durante o ataque por sulfatos são a etringita e a gipsita, que se enquadram em reações de natureza expansiva, exercendo, portanto, uma pressão interna do concreto endurecido que causa a sua deterioração (ALEKSIC, 2010; SHANAHAN *et al.*, 2007; BHATTY; TAYLOR, 2006; SOUZA, 2006);

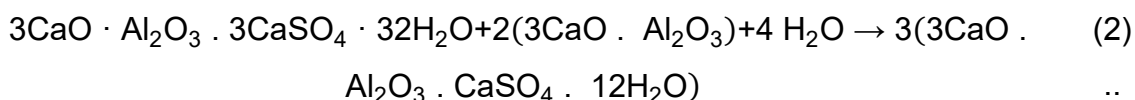
Para formação da etringita (3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O), durante a hidratação do cimento Portland, aluminato tricálcico de clínquer (3CaO · Al₂O₃), gipsita (CaSO₄ · 2H₂O) e água reagem, como mostra a Equação 1.



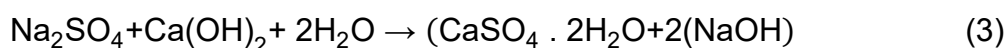
Vale ressaltar que a etringita é um dos principais hidratos de cimento após C-S-H gel e portlandita (Ca (OH)₂) (CARMONA *et al.*, 2013). Dessa forma, a formação desse composto nas primeiras horas não causa danos aos materiais cimentícios, visto que ainda se encontram no estado plástico.

Esta fase é conhecida como período de dormência que é caracterizado pelo preenchimento dos poros pelo material expansivo formado (COLLEPARDI 2003; CARMONA *et al.*, 2013), mas o esgotamento do sulfato dissolvido, leva à reação de etringita com aluminato tricálcico, que é conhecido como período de propagação onde há uma grande expansão e se produz monossulfoaluminato de cálcio hidratado (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O) (Equação 2) que quando formado dentro da matriz cimentícia

relativamente madura em quantidades grandes o suficiente, o efeito pode trazer efeitos problemáticos ao material cimentício (HOPPE FILHO *et al.*, 2015; DYER, 2014; CARMONA *et al.*, 2013).



Para formação da gipsita (sulfato de cálcio), o sulfato depende do cátion ao qual está ligado para que ocorra a reação química, como é possível observar na equação 3, onde o sulfato, combinado ao sódio (Na_2SO_4) reage com o hidróxido de cálcio para formar além da gipsita e o hidróxido de sódio.



A seguir, na Figura 2, são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ilustrando as formações que ocorrem nas Equações 1 e 3 (etringita e gipsita). Na formação da gipsita (Figura 2a) nota-se a formação de estruturas arredondadas e irregulares e na Figura 2b é possível verificar a formação de etringita cuja morfologia é acícula delgada e alongada.

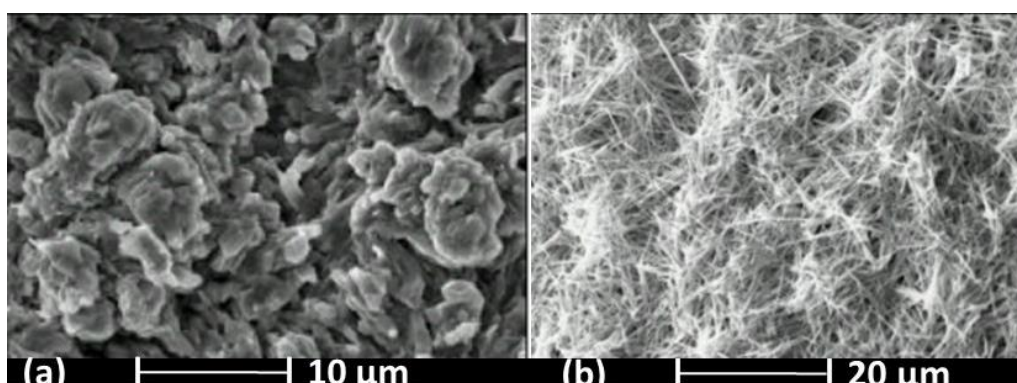


Figura 2 – Micrografias- 2a Morfologia dos cristais de gipsita em material cimentício. 2b cristais de etringita

Fonte: Gomides; Carasek; Cascudo (2000).

A etringita (ver Figura 2b) é quem ocasiona os maiores efeitos expansivos, sua formação em pequenos poros causa mais danos quando comparado aos formados em poros maiores. Tensões de até 8 MPa podem ser geradas com a precipitação deste material, o que excede a resistência à tração da matriz do aglomerante, que atinge de 3 a 4 MPa (ISAIA, 2011; MULLAUER *et al.*, 2013).

A formação de gipsita (ver Figura 2a) também causa expansão, para tanto, seu ataque primeiramente leva a perda de rigidez e resistência, seguida pela expansão e fissuração, transformando o concreto em uma massa pastosa não coesiva, devido a a redução do pH do sistema (MEHTA; MONTEIRO, 2014; TIAN *et al.*, 2000). Vale destacar que, a disponibilidade de alto teor de cálcio aumenta a formação de gipsita (SHANAHAN *et al.*, 2007).

Na fabricação de cimento Portland, a gipsita é adicionada ao clínquer para prevenir a pega imediata da hidratação do aluminato tricálcico (C_3A). Durante a mistura, esta reage rapidamente com C_3A produzindo etringita, que é inofensiva, pois nesse estágio o concreto ainda está em um estado semiplástico e permite a acomodação da expansão (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Outro produto do ataque de sulfatos é a taumasita ($CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$). A formação desse composto ocorre, preferencialmente, em baixas temperaturas (inferiores a $15^\circ C$, idealmente entre $0^\circ C$ e $5^\circ C$), com disponibilidade adequada de silicato de cálcio, sulfato e íons carbonato (CO_3^{2-}), em presença de muita umidade (RAHMAN e BASSUONI, 2014). A taumasita é bastante nociva a matriz cimentícia quando formada em grande quantidade, à medida que implica na redução das propriedades ligantes do concreto endurecido, com perda de resistência mecânica e transformação da matriz numa massa pastosa e sem coesão. (COUTINHO, 2001);

Os resultados sobre o ataque de sulfatos em materiais cimentícios presentes na literatura, mostram uma taxa inicialmente baixa de expansão, logo após o contato entre sulfato e matriz, seguida de expansão acelerada. Isso indica que, durante a fase inicial, os poros do material estão sendo preenchidos por cristais crescentes de etringita e gipsita, com expansão acelerada sendo observada apenas quando os poros são preenchidos (DYER, 2014).

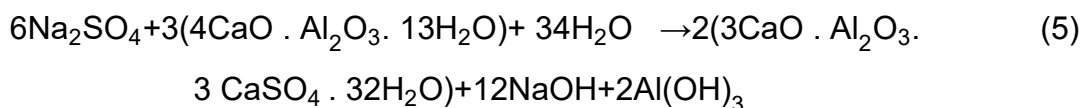
Materiais cimentícios atacados por sulfatos têm aparência esbranquiçada e apresentam rachaduras, que normalmente começam nos cantos e bordas do material. Essas fissuras ocorrem devido ao volume dos produtos precipitados nos poros ser maior do que os materiais que os deram origem e adentram a estrutura em profundidades cada vez maiores à medida que o processo avança, diminuindo a resistência à compressão e rigidez (DYER, 2014; BERTOLINI, 2010; NEVILLE; BROOKS, 2013).

Neste contexto de degradação da matriz cimentícia por sulfatos, sabe-se ainda que como regra geral, a resistência a este íon é significativamente aumentada por meio da utilização de concreto com relação a/c inferior a 0,45 e que a utilização de outros materiais em substituição ao cimento Portland traz melhora à durabilidade desses cimentos, incrementando sua resistência ao ataque por sulfatos (MONTEIRO; KURTIS, 2003; NBR 12655/2015; TRENTIN, 2020).

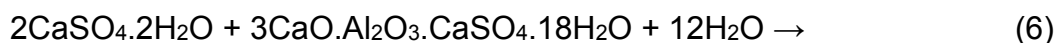
De acordo com Souza (2006), o mecanismo de ataque do ânion SO_4^{-2} (sulfato) é o mesmo, porém os cátions a ele combinados atuam de forma diferente, sendo o Mg^{2+} (magnésio) o mais agressivo, dentre os presentes na água do mar e o Na^+ (sódio) o mais abundante. Dessa forma, na sequência, são descritas as características e mecanismos de ataque dos sulfatos de sódio e magnésio, os quais são objeto de estudo no presente trabalho.

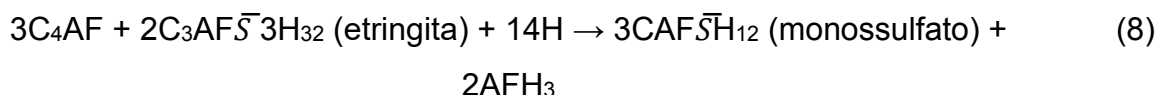
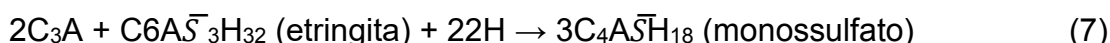
2.2.2.1 Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)

O sulfato de sódio, também presente na água do mar pode atacar o concreto de duas diferentes formas: reagindo com o hidróxido de cálcio para formar gipsita e hidróxido de sódio (Equação 4) ou reagindo com o aluminato de cálcio hidratado, formando etringita, hidróxido de sódio e hidróxido de alumínio (ver Equação 5) (DRIMALAS, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2014).



A gipsita também pode reagir com o monossulfato (AFm) para formar a etringita conforme Equação (6), porém nesse processo, os íons sulfatos não são envolvidos diretamente. O monossulfato é o produto final da hidratação do C_3A e C_4AF , originado na conversão da etringita, conforme Equações (7) e (8) (MEHTA; MONTEIRO, 2014).





Sendo assim, quando a solução de sulfato de sódio entra em contato com o concreto, há um período inicial de baixa expansão. Após esse período, ocorre a formação de etringita e gipsita próximas à superfície da amostra, causando expansão. A etringita é o primeiro produto de ataque que pode ser detectado na superfície do concreto nas primeiras idades, representando a frente de ataque (IRASSAR; BONAVETTI; GONZÁLEZ, 2003; SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2003).

Pinto *et al.* (2020) em seus estudos sobre ataque de sulfatos em cimentos, verificam que a formação de etringita em cimentos Portland tipo V ARI, ocorre em grande quantidade, com formação predominantemente nos poros da matriz.

Além disso, a fissuração da matriz favorece o ingresso de íons sulfato e contribuiu para a formação mais intensa de etringita devido ao ataque por sulfato de sódio. Ademais, quanto à morfologia, os autores explicam que os cristais de etringita são predominantemente agulhas, que possuem seção transversal circular variável e terminações pontiagudas, como mostram as imagens de MEV na Figura 3 de uma amostra de cimento Portland tipo CP V ARI após ataque por solução de sulfato de sódio.

As diferenças de tensão entre a região superficial e interior da amostra causa fissuração interna. Quando a solução agressiva atinge a camada interna fissurada, reage com os compostos hidratados, causando expansão e, conseqüentemente, formando uma nova região de fissuras, esse processo ocorre progressivamente, até a completa desintegração da amostra (TRENTIN, 2020).

Tratando-se de cimentos álcali ativados, na solução de Na_2SO_4 , estes apresentam um aumento da resistência à compressão devido à ausência de expansão e deterioração aparente, ao contrário do cimento Portland, onde há formação de grande quantidade de etringita e redução da resistência mecânica (BAKHAREV *et al.*, 2002; BELTRAME *et al.*, 2017).

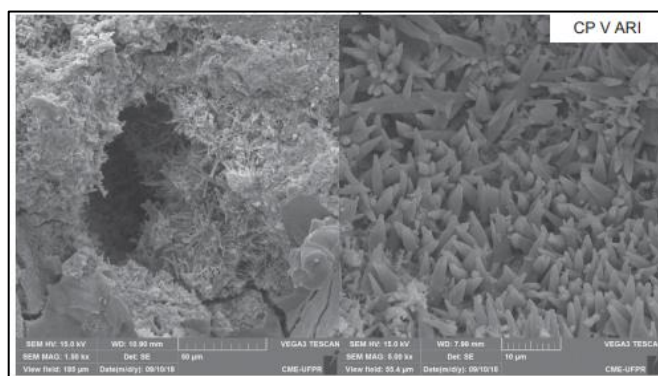


Figura 3 – Imagem de MEV amostra com cimento Portland CP V ARI exposta a solução Na_2SO_4
Fonte: Pinto et al. (2020)

A Figura 4 mostra micrografias dos estudos de Mauri *et al.* (2009) obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que evidenciam alguns aspectos microestruturais de pastas de cimento álcali ativado, expostas aos ataques por sulfato de sódio, onde foi observada a formação de produtos expansivos como, por exemplo, de uma estrutura cristalina conhecida por “dente de cachorro”, onde os cristais presentes no poro da matriz cimentícia são de natrão (Na_2CO_3).

De forma geral, no ataque por Na_2SO_4 também pode haver descalcificação do C-S-H, porém de forma menos agressiva que no caso do ataque por MgSO_4 . Além disso, no ataque por Na_2SO_4 , a formação do NaOH como subproduto da reação, assegura a manutenção da alcalinidade do sistema, essencial para estabilidade do silicato de cálcio hidratado (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Em água corrente, com um fornecimento constante de Na_2SO_4 e remoção do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a reação pode continuar até a lixiviação de todo o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contudo, se ocorrer acúmulo de NaOH, o equilíbrio é atingido e somente parte do SO_3 é depositado como gipsita (NEVILLE, 2004).

O modelo de ataque por sulfato de sódio em materiais cimentícios pode ser dividido em 5 fases segundo Santhanam, Cohen e Olek (2003) e Souza (2006).

Na primeira fase a solução agressiva de sulfato de sódio se difunde para o interior do material feito a partir de cimento. Já na fase seguinte, nas regiões alcançadas pela solução, que são as regiões próximas a superfície, começam a ser formadas etringita e gipsita, esses compostos são formados nos vazios da pasta de cimento, não gerando tensões internas. Na fase 3, os compostos expansivos já preencheram todos os vazios da pasta, esgotando sua capacidade de acomodação, é quando se inicia a geração de tensões internas no material, que são suportadas pela região inalterada da pasta de cimento. Já na quarta fase, a região antes inalterada não suporta mais as tensões de tração geradas pelos compostos expansivos e

começa o processo de fissuração.

Por fim, a solução agressiva de sulfato continua a difundir-se para o interior do material com mais intensidade devido sua entrada facilitada pelas fissuras, reagindo com os compostos hidratados da pasta de cimento e formando ainda mais etringita e gipsita na região fissurada, voltando ao início do processo de ataque, esta é a quinta etapa.

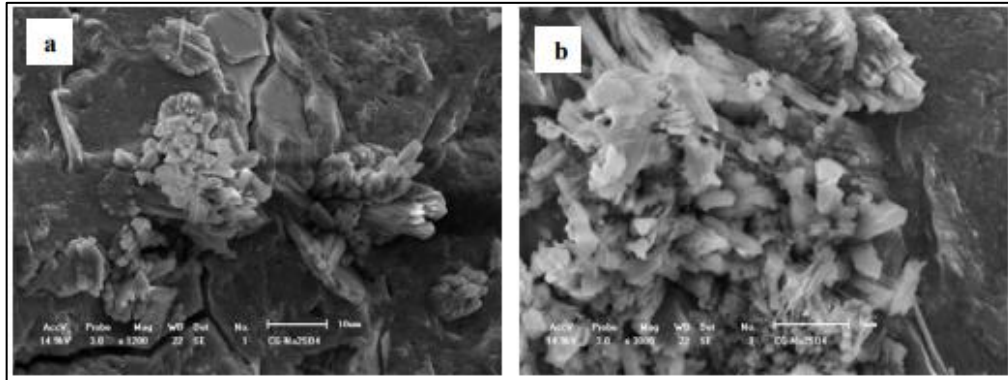


Figura 4 – Micrografias de MEV de pasta geopolímera submetida exposta a solução Na_2SO_4 (a) 1200x; (b) 3000x.
Fonte: Mauri et al. (2009)

Ao final deste ciclo, a seção do material cimentício fica dividida em quatro regiões: região desintegrada, região de depósito de produtos de ataque, região com fissuração e região sã, como mostra a Figura 5.

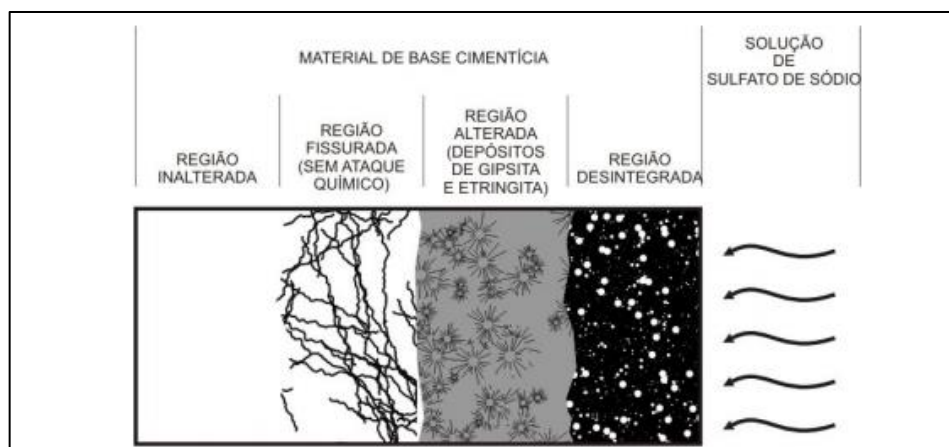


Figura 5 – Modelo de ataque em material cimentício por sulfato de sódio.
Fonte: Souza (2006)

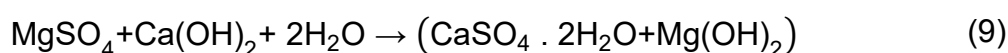
2.2.2.2 Sulfato de Magnésio (MgSO_4)

O ataque por MgSO_4 é considerado o mais agressivo dentre os sulfatos presentes na água do mar, pois pode reagir com todos os produtos do cimento

hidratado (DRIMALAS, 2007; NEVILLE, 2004). O MgSO_4 possui solubilidade 5 vezes maior que o Na_2SO_4 e, em paralelo, o SO_4^{2-} possui uma influência maior na massa molar do sulfato de magnésio, portanto, disponibilizando uma quantidade maior de íons sulfato, cerca de 6,7 vezes (valor pode ser obtido por estequiometria simples), para interação com o material cimentício (SOUZA; MEDEIROS; HOPPE FILHO, 2018).

A principal consequência da sua atuação em materiais cimentícios é a destruição do C-S-H, além de formar produtos expansivos como a gipsita e a etringita (BERTOLINI, 2010).

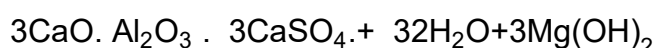
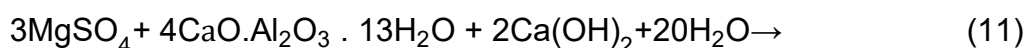
Sendo assim, o MgSO_4 pode atacar de três formas diferentes. Na primeira ocorre descalcificação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para isso, o sulfato de magnésio reage com o hidróxido de cálcio para formar a gipsita e a brucita, conforme Equação 9.



Na segunda forma de ataque ocorre a descalcificação do C-S-H, onde o sulfato de magnésio reage com o silicato de cálcio hidratado para formar a gipsita, brucita e a sílica gel, conforme Equação 10.

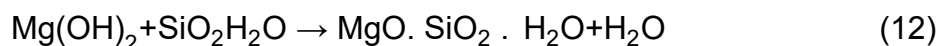


E por último, a terceira forma de ataque que se dá através da formação de etringita, onde o sulfato de magnésio reage com o aluminato de cálcio hidratado e o hidróxido de cálcio para formar a etringita e a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), conforme Equação 11.



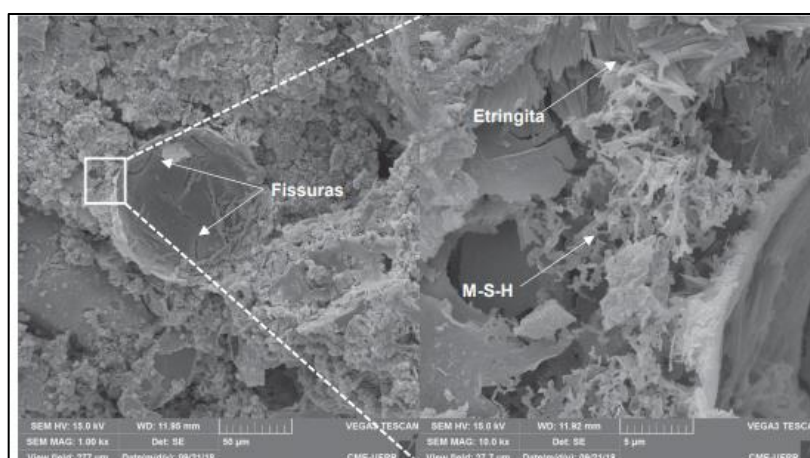
Para formação da brucita, pelo sulfato de magnésio ocorre um alto consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e redução o pH da solução de poro. Para manter a estabilidade, o C-S-H libera $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a solução que também é atacado (MEHTA; MONTEIRO, 2014; SANTHANAM *et al.*, 2001; SILVA, 2015).

Esgotado o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o MgSO_4 buscará mais cálcio, descalcificando o C-S-H (DRIMALAS, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Após formada, a brucita pode ainda reagir com a sílica gel para formar o silicato de magnésio hidratado (M-S-H) conforme Equação 12.



Por outro lado, Dyer (2014) explica que, a formação de brucita em si não é necessariamente problemática, uma vez que é formada na superfície externa do concreto e a ela é atribuída uma redução na permeabilidade. No entanto, a precipitação da brucita leva a uma redução no pH da solução de poros do concreto, que produz mais descalcificação significativa de C-S-H, levando à sua desintegração e à subsequente substituição dos íons de cálcio por magnésio, resultando em um gel de hidrato de silicato de magnésio fraco.

Pinto *et al.* (2020), que estudaram o comportamento de diferentes cimentos sob o ataque de sulfato de magnésio, comprovam por meio de microscopia eletrônica de varredura (ver Figura 6), a presença de etringita na amostra de material cimentício exposto ao ataque de MgSO_4 , assim como um início de formação de M-S-H e consequentemente a formação de fissuras.



**Figura 6 – Imagem de MEV de amostra cimentícia exposta a solução de MgSO_4 .
Fonte: Pinto *et al.* (2020)**

Em resumo, o MgSO_4 tem sua reação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), gipsita; etringita (na interação com fases aluminatos), e, também com a estrutura C-S-H, onde há a descalcificação do silicato de cálcio hidratado e formação de silicato de magnésio hidratado (M-S-H), que possui baixa capacidade de ligação e

nenhuma propriedade cimentante (ALEKSIC, 2010; METHA; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2006).

As demais reações anteriormente citadas são expansivas, portanto, prejudiciais devido à pressão interna do concreto endurecido que causa a deterioração (ISMAIL *et al.*, 2012; BAKHAREV *et al.*, 2002; BHATY; TAYLOR, 2006)

Assim, onde o sulfato de magnésio está presente em concentrações mais altas, o principal efeito é uma perda de resistência, além de expansão.

Ademais, visualmente, é possível notar o ataque por sulfato de magnésio através de uma perda de massa superficial e um arredondamento de bordas e cantos dos materiais cimentícios (DYER, 2014).

Sobre o modelo para ataque por sulfato de magnésio, diferentemente do sulfato de sódio, citado anteriormente, o ataque acontece a uma taxa continuamente crescente, como pode ser observado na Figura 7 a seguir.

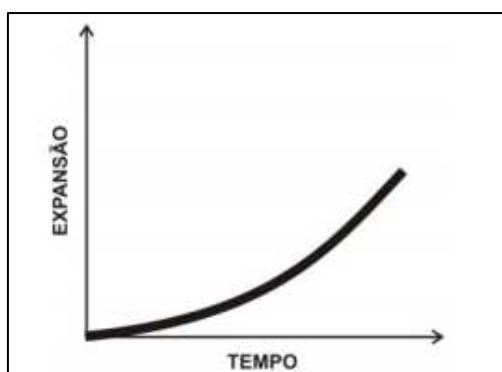


Figura 7 – Esquema de expansão de material cimentício submetido ao ataque $MgSO_4$ em função do tempo

Fonte: Santhanan; Cohen; Olek (2002)

Além disso, em concentrações mais altas de $MgSO_4$ (> 7500 mg /L $MgSO_4$), a formação de etringita não ocorre e, em vez disso, uma combinação de brucita e gipsita é formada (DYER, 2014).

Neste modelo, pelo qual ocorre o ataque pelo sulfato de magnésio, ocorrem 6 fases (SOUZA, 2006; SANTHANAN; COHEN; OLEK (2002). Na primeira fase, acontece a difusão da solução agressiva para o interior do material. Como consequência, na segunda fase forma-se uma camada de brucita na superfície do concreto, a partir da reação da solução agressiva com a portlandita da pasta de cimento hidratada.

Além deste composto, forma-se também gipsita junto a camada de brucita. Na fase 3, devido ao consumo de portlandita para formação de brucita, ocorre uma queda

no pH da pasta e, para manter este equilíbrio, o C-S-H libera portlandita aumentando novamente o pH do sistema, contribuindo para a descalcificação da estrutura. Na fase 4, após a formação de brucita, a solução agressiva penetra no interior do concreto com maior dificuldade devido a formação da brucita que é um gel impermeável.

Na fase seguinte, forma-se gipsita e etringita próximo a superfície, sob a camada de brucita, causando tensões internas e expansões nas camadas inalteradas, fissurando a região. No estágio final (fase 6), em algumas regiões a solução agressiva de sulfato, devido a ação do cátion Mg^{2+} , degrada diretamente o C-S-H, resultando em perda de resistência e desintegração da pasta.

Sendo assim a seção do material cimentício fica dividida em regiões: camada de brucita e gipsita (paralela a superfície do corpo de prova), região de depósito de produtos de ataque, regiões isoladas de descalcificação do C-S-H, formando M-S-H, região de fissuração e região sã (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002), como pode ser visto na Figura 8.

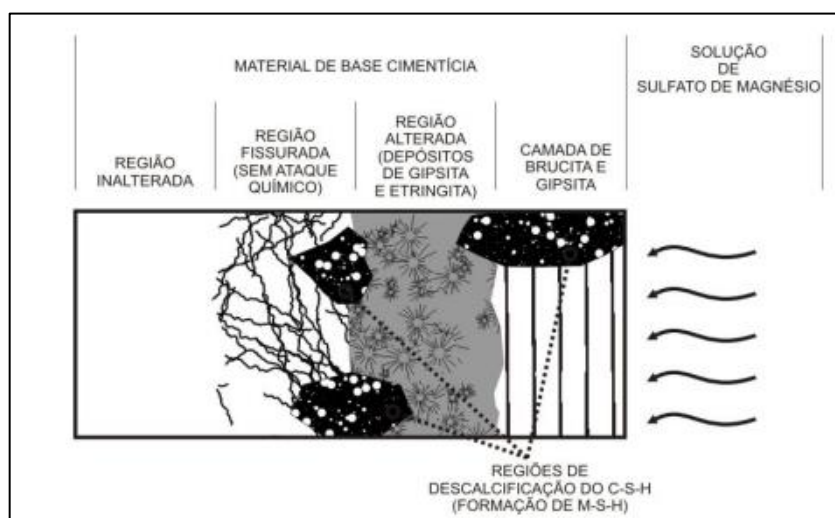


Figura 8 – Modelo de ataque em material de base cimentícia por sulfato de magnésio
Fonte: Santhanan; Cohen; Olek (2002)

Vale ressaltar que a expansão observada no ataque por sulfato de magnésio, em alguns casos, pode ser inferior a observada no ataque por sulfato de sódio, devido ao fato da camada de brucita dificultar a difusão dos íons de sulfato no interior do material cimentício, porém, pelo fato de ocorrer acentuada descalcificação do C-S-H, o ataque pelo $MgSO_4$ em geral é mais severo, com acentuada redução da resistência e desintegração da pasta de cimento, como foi observado por pesquisadores como Souza (2006) e Santhanan, Cohen e Olek (2002).

2.2.2.3 Sulfato de Magnésio e sulfato de Sódio simultaneamente

É esperado que o ataque simultâneo do sulfato de sódio e de magnésio ao cimento Portland, tenha seus efeitos deletérios somados durante o ataque, ou seja, a formação de produtos expansivos, causada pelo ataque de cada íon separado, ocorreria da mesma forma quando os agentes agressivos fossem unidos numa mesma solução, porém agora todos os efeitos deletérios juntos (HOPPE FILHO *et al.*, 2015; CESÁRIO, 2014).

Segundo Hoppe Filho *et al.* (2015), a degradação do concreto por sulfato de sódio e de magnésio ocorre a partir de suas reações químicas com os compostos hidratados do cimento Portland e que, em estágios avançados, promovem a formação de produtos expansivos que geram a sua fissuração e desagregação

Cesário (2014), constatou presença de fissuras superficiais em amostras que foram submersas em solução de sulfatos combinados, além da formação de calcita, gipsita e etringita.

Em concordância, Neville (2015) afirma que o ataque combinado por sulfatos gera no concreto uma aparência esbranquiçada particular. De início, a deterioração parte dos cantos e arestas seguida de uma fissuração progressiva e lascamento que reduzem o concreto a uma condição friável ou mesmo mole.

Além disso as principais manifestações patológicas nos materiais cimentícios atacados por sulfato de sódio e de magnésio são a alteração para coloração esbranquiçada ou marrom do concreto, e, em virtude da expansão advinda da etringita formada, possíveis corrosões do aço (no caso do concreto armado) e a desagregação e fissuração do concreto. Pode-se verificar ainda a ocorrência de amolecimento da pasta do concreto endurecido quando em casos de formação de taumasita. (CAMPOS *et al.*, 2018).

Santhanam, Cohen e Olek (2003) propuseram uma descrição do mecanismo de ataque por sulfatos de sódio e de magnésio em argamassas. Inicialmente, a partir do contato com a solução de sulfato de sódio há um período inicial de baixa expansão, o qual não é influenciado por fatores como teor de sulfato e temperatura da solução.

Em um segundo momento, inicia-se a formação de gipsita e etringita próximas à superfície, na qual é conduzida à expansão. Devido a diferença de tensões entre as regiões da superfície e do interior da amostra (quimicamente estável), são geradas fissuras internas. Assim que a solução agressiva atinge esta camada e reage com os

compostos hidratados, há novamente deposição de gipsita nas fissuras existentes e consequente expansão e formação de uma nova região de fissuras. As reações seguem progressivamente até promoverem total desintegração da amostra de argamassa.

Entretanto, ainda não foi esclarecido o complexo mecanismo das reações do ataque pelos sulfatos de sódio e magnésio juntos, após o estágio de fissuração dos concretos, uma vez que existem resultados contraditórios na literatura.

Zhao *et al.* (2021) estudaram amostras de concreto em soluções mistas de sulfato de sódio e magnésio, a concentrações de 5 e 10%, mostram claramente uma melhor integridade das amostras analisadas com ataque combinado, comparadas aos espécimes que sofreram ataques de sulfato de sódio e sulfato de magnésio separadamente. A explicação para este fenômeno, segundo os mesmo autores, é o fato dos íons de magnésio, em ambientes ricos em sulfato, bloquearem os caminhos de difusão do sulfato no concreto, o que poderia retardar significativamente o processo de difusão e a velocidade dos sulfatos.

Vale ressaltar por fim que, o teor de C₃A orienta a quantidade de etringita e monossulfato formados os quais podem resultar na formação de produtos expansivos, para tanto, esse teor pode ser um indicativo de resistência a sulfatos nos cimentos.

2.2.3 Cimentos Portland Resistente a sulfatos (RS)

No ano de 2018, a validação de cimento resistente a sulfatos (RS) teve uma modificação dentro das normativas da ABNT. A partir daquela data, para que um cimento seja resistente a sulfatos é necessário que atenda aos requisitos químicos, físicos e mecânicos estabelecidos conforme seu tipo e classe originais e apresentar expansão menor ou igual a 0,03%, aos 56 dias de idade quando ensaiado pelo método estabelecido pela ABNT NBR 13583 (ABNT, 2014; ABNT, 2018).

Quando se enquadram nestes padrões de teste, os cimentos resistentes a sulfatos, são designados pelo tipo de cimento do qual se deriva, acrescido do sufixo “RS” (ISAIA, 2011).

Em outros países, outros aspectos de controle de qualidade relacionadas à expansão, são exigidos pelas normas de padronização. Nos Estados Unidos por exemplo, a ASTM C150 especifica para o cimento V (resistente a sulfatos), expansão

máxima de 0,04% aos 14 dias e a ASTM C 1157 indica a expansão máxima de 0,05% e 0,10% em seis meses para cimentos de alta e moderada resistência aos sulfatos respectivamente.

De forma geral, os cimentos tipo RS são aqueles que suportam, ou seja, que apresentam maior resistência, perante agentes agressivos presentes nas redes de esgotos domésticos ou industriais, água do mar e alguns tipos de solos (AMBROZEWICZ, 2012; ISAIA, 2011; BOUDACHE *et al.*, 2021).

O baixo teor de C_3A , influencia positivamente na resistência a sulfatos dos cimentos, pois esta característica reduz a formação da etringita, a qual causa a degradação e expansão do material em função do maior volume ocupado pelos seus compostos resultantes. (SHANAHAN *et al.*, 2007; NEVILLE; BROOKS, 2013).

Portanto, Shanahan *et al.* (2007) e Neville e Brooks (2013) apontam que o controle do teor de C_3A melhora a resistência do concreto ao ataque por sulfatos, mas, embora reduza a quantidade de etringita, não interrompe o ataque ao $Ca(OH)_2$ ao C-S-H (TIAN *et al.*, 2000; DRIMALAS, 2007; BOUDACHE *et al.*, 2021).

Além disso, o uso de cimentos com baixo teor de C_3A , pode ser prejudicial quando a solução contém sulfato de magnésio ou ácido sulfúrico, pois neste caso, as condições de pH baixo, levam ao ataque direto do gel C-S-H. (TIAN *et al.*, 2000).

Por isso, cimentos com baixo teor de C_3A são normalmente usados em concretos expostos a moderada e severa concentrações de sulfatos, contudo, em alguns casos, cimentos com C_3A inferior a 5%, não podem impedir dano devido ao ataque por sulfato (TIAN *et al.*, 2000).

A Figura 9 mostra a formação de etringita em cimento RS tipo III, exposto ao ataque de sulfatos, onde é possível notar que em cimentos RS a morfologia da etringita tem forma de bastões, ou seja, com formato prismático, com comprimento e espessura bastante variável. Vale ressaltar que a fissuração inicial facilita a entrada dos íons de sulfato e amplia a degradação da peça cimentícia gradativamente (Pinto *et al.*, 2020).

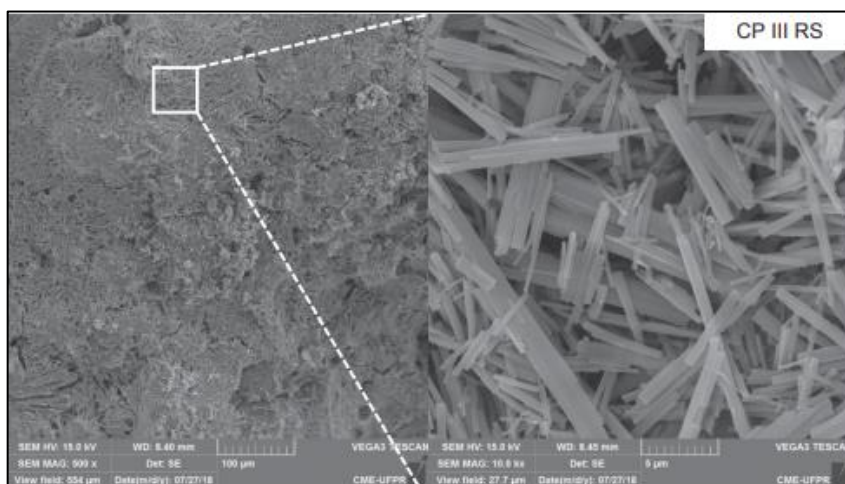


Figura 9 – Micrografia- Formação de etringita em material à base de cimento resistente a sulfatos.

Fonte: Pinto (2019).

Sendo assim, a durabilidade dos cimentos Portland RS, é devido ao efeito combinado de menor permeabilidade e da redução do teor do C_3A da pasta de cimento hidratada. Para esta menor permeabilidade do concreto é cabível a redução da relação a/c e emprego de cimentos com adições (MEHTA; MONTEIRO, 2014; BERTOLINI, 2010; SANTHANAM *et al.*, 2001; DRIMALAS, 2007).

As adições, que são materiais geralmente silicosos, são adicionadas aos concretos em quantidades variáveis (de 6% a 70%) por massa do material cimentício. As mais comuns, utilizadas em cimentos resistentes a sulfatos, são as pozolanas, escórias de alto forno e as cinzas volantes (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Drimalas (2007) aponta que a escória granulada de alto forno, com níveis de 25 a 50%, é bastante eficaz no controle do ataque por sulfatos.

Estas adições promovem um refinamento da microestrutura da pasta, reduzindo a velocidade de penetração dos sulfatos e por isso, são geralmente mais resistentes aos sulfatos em decorrência das taxas reduzidas de entrada desses agentes agressivos (ALEKSIC, 2010; BERTOLINI, 2010). Neste contexto, vale ressaltar que materiais pozolânicos e cimentantes têm um papel importante na durabilidade dos materiais cimentícios, já que reduz o hidróxido de cálcio para produzir o C-S-H que é muito eficiente em preencher espaços capilares, melhorando assim a resistência e impermeabilidade do sistema (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

No estudo realizado por Rozière *et al.* (2009) utilizando cimentos Portland convencionais e resistentes a sulfatos submetidos ao ataque por Na_2SO_4 , os resultados apontaram que o cimento com maior teor de substituição do clínquer por escória de alto-forno (62%), apresentou melhor desempenho. Segundo Cheng *et al.*

(2015), quando os cimentos contendo escórias são expostos a degradação por Na_2SO_4 , o ataque ocorre na superfície e não generalizado como o ocorre nos cimentos Portland comuns, uma vez que as escórias melhoraram a estrutura dos poros.

Em contrapartida, Souza (2006) relata que os cimentos compostos apresentaram maior suscetibilidade ao ataque por sulfatos, uma vez que possuem menor quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que é atacado primeiro, protegendo os compostos resistentes, como o C-S-H. Segundo o autor, a adição pozolânica incorporada ao cimento CP-II-Z-32 conferiu menor quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e maior quantidade de C-S-H, e possivelmente o ataque por sulfatos continua mesmo na ausência do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, consumindo o Ca^+ de outras fontes, como o C-S-H, gerando a descalcificação deste composto.

2.2.4 Mecanismos de ataque por sulfatos em cimento álcali ativado

Ainda há uma compreensão relativamente limitada do efeito da exposição ao sulfato na durabilidade dos materiais álcali ativados. Contudo, pesquisas revelaram que o fator chave que controla o mecanismo de degradação desses materiais não é o sulfato em si, mas sim, a natureza do cátion que acompanha o sulfato (BERNAL; PROVIS, 2014; ISMAIL *et al.*, 2012).

Cada cátion seja ele Ca, Na, Mg ou K, procedem de forma diferente em relação ao mecanismo e ao tipo de tensão gerada no concreto (SANTHANAM *et al.*, 2001). Mesmo assim, Mohamed (2019), Beltrame *et al.* 2002 ISMAIL *et al.* (2013), defendem que essa resistência é superior quando expostos ao Na_2SO_4 . No entanto, quando expostos aos MgSO_4 , a formação do sulfato dihidratado (gipsita) e seus efeitos são indicados como prejudiciais ao material.

Devido às diferenças nas fases químicas dos produtos hidratados, os mecanismos de ataque por sulfatos observados em CATs são distintos daqueles observados no cimento Portland (PROVIS *et al.*, 2015). Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que existem fontes facilmente acessíveis de Ca e Al em produtos à base de cimento Portland que contribuem para reduzir a descalcificação do C-S-H, no entanto, essas fontes não são tão facilmente acessíveis nos CATs à base de escória dado que o cimento álcali ativado tem poros com tamanhos menores, resultando em menor permeabilidade da pasta, que protegeria da entrada de íons de sulfato (GONG; WHITE, 2018; BAKHAREV *et al.*, 2002).

No caso dos materiais cimentícios feitos a partir de CAT o ataque de sulfato tem como alvo direto a cadeia principal (C-A-S-H) por isso o efeito do sulfato no CAT é limitado, uma vez que este cimento tem um menor teor de Ca que o OPC (GONG; WHITE, 2018).

A Tabela 2 indica alguns autores que vêm pesquisando o ataque de sulfatos em CAT bem como as concentrações de estudo consideradas.

É muito discutido na literatura que materiais álcali ativados, em geral exibem uma alta resistência a soluções de Na_2SO_4 , enquanto soluções de MgSO_4 são frequentemente deletérias, especialmente em altas concentrações (BELTRAME *et al.*, 2020; WINNEFELD *et al.*, 2020).

Nessa conjuntura, segundo Winnefeld *et al.* (2020), concretos à base de escória, à exposição ao MgSO_4 apresentam maior expansão e dano visual do que Na_2SO_4 . Isto é, à exposição ao Na_2SO_4 parece favorecer a estrutura, a evolução das fases de ligação e densificação do sistema, que é consistente com o papel conhecido do Na_2SO_4 que serve para ativar alguns cimentos híbridos e CATs de alto teor de cálcio.

Komljenovic *et al.* (2013) concluíram que o concreto feito com escória ativada por álcali exibe melhor resistência ao sulfato (sob Solução de Na_2SO_4 a 5%) em comparação com o concreto com um aglomerante da mistura de OPC + escória.

Tabela 2 – Trabalhos sobre ataque de CAT por sulfatos

Autor	Agente agressivo	Componente	Concentração (g/l)
Bakharev <i>et al.</i> (2002)	Na_2SO_4 e MgSO_4	concreto	50
El-Didamony <i>et al.</i> (2012)	Água do mar	pastas	1,45 sulfato 11,52 Sódio 1,34 Magnésio
Ismail <i>et al.</i> (2012)	Na_2SO_4 e MgSO_4	pastas	50
Komljenovic <i>et al.</i> (2013)	Na_2SO_4	argamassas e pastas	50
Stroh; Meng; Emmerling (2016)	Na_2SO_4	pastas	30 e 50
Kwasny <i>et al.</i> (2018)	Na_2SO_4 e MgSO_4	argamassas	50 e 40,24
Gong; White (2018)	Na_2SO_4 , MgSO_4 e H_2SO_4	pastas	100, 50 e 10
Winnefeld <i>et al.</i> (2020)	Na_2SO_4	concreto	50
Beltrame <i>et al.</i> (2020)	MgSO_4 e Na_2SO (separados)	argamassas e pastas	50
Li <i>et al.</i> (2021)	Na_2SO	argamassas	10 e 50

Fonte: Autoria Própria.

Por outro lado, a presença de magnésio como o cátion que acompanha ânions sulfato, leva à descalcificação das fases de gel ricas em Ca em materiais à base de CAT, promovendo a decadência das principais fases de ligação e levando à formação de fases do tipo M – S – H (gel de silicato-hidrato de magnésio- alumino) de baixa resistência e também a formação de gipsita, a qual é prejudicial ao material cimentício (GONG; WHITE, 2018; ISMAIL *et al.*, 2012, BERNAL; PROVIS, 2014).

O difratograma e a microscopia eletrônica dos estudos de Ismail *et al.* (2012), confirmam a ação deletéria do $MgSO_4$, indicando a presença de cristais de gipsita e gel de M-S-A (ver Figura 10), devido à descalcificação do gel C-S-H do aglomerante.

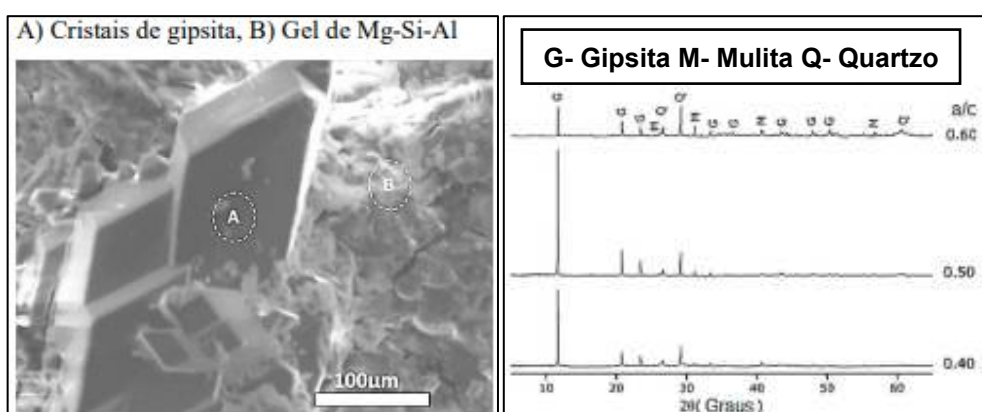


Figura 10 – DRX/MEV do cimento álcali ativado exposto ao $MgSO_4$
Fonte: ISMAIL *et al.* (2012)

Foi relatado ainda pelos autores, a presença de uma camada negra na superfície das amostras, delaminação e desintegração, confirmando que a presença do magnésio leva à descalcificação das fases ricas em Ca presentes nos materiais álcali ativados. Nesse processo, o Mg^{2+} entra na amostra e descalcifica a fase C-S-H, levando a liberação do Ca^+ , que é removido da solução para formação da gipsita.

Em estudos subsequentes, Ismail *et al.* (2013) verificaram novamente o ataque de sulfatos de sódio e magnésio em pastas de escória com ativação alcalina, e observaram extensa deterioração física nas pastas expostas a $MgSO_4$, mas não naquelas expostas a Na_2SO_4 . Isso porque a exposição o $MgSO_4$ levou a um maior grau de polimerização do gel C- (N) – A – S – H ao longo com extensa formação de gipsita, que não foi observada para as amostras expostas ao Na_2SO_4 .

A diferenciação dos danos causados pelo Na_2SO_4 e pelo $MgSO_4$, são visualmente perceptíveis. Na Figura 11, é possível verificar essa discrepância entre as pastas de CAT expostas a diferentes situações.

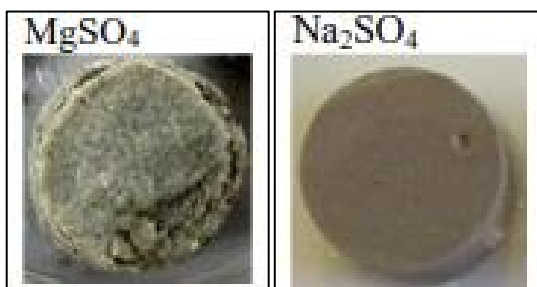


Figura 11 – Aspecto visual de pastas de CAT expostas aos sulfatos de sódio e de magnésio
Fonte: Adaptada de Ismail *et al.* (2012).

Em adição, Bernal e Provis (2014) concluíram em seus estudos que a imersão de cimentos de escória ativada por álcali em soluções de Na_2SO_4 não promovem expansão ou fissura do material, em contraste com a situação para amostras à base de cimento de Portland, onde uma expansão significativa e fissuras associadas à formação de etringita e / ou gipsita são observadas.

Sendo assim, é possível verificar que os danos causados pelo magnésio são geralmente maiores que os causados pelo sódio. Isso porque a reação com o Na_2SO_4 leva à troca iônica com os compostos Ca^{2+} durante a evolução do gel, sem qualquer reação adicional para formar a gipsita, devido a alcalinidade da solução, conferida pelo Na_2SO_4 (BELTRAME *et al.*, 2020).

O efeito do Na_2SO_4 em CATs é muito diferente do efeito em materiais feitos a partir de cimento Portland comum, onde as investigações anteriores mostraram que formação de etringita expansiva e, às vezes, a gipsita formada, levam a uma expansão macroscópica (BERNAL; PROVIS, 2014; GONG; WHITE, 2018).

Ao encontro disso, os estudos de Bernal e Provis (2014) e Gong e White, (2018) mostram a formação de duas fases no CAT sem o ataque por sulfatos. A fase de gel C- A - S - H e uma estrutura de HDL (hidróxidos duplos lamelares) semelhante à hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que são as fases típicas encontradas nas pastas de escória ativada por NaOH. Após a exposição a soluções de Na_2SO_4 essas duas fases ainda estão presentes que sugere que estas são amplamente estáveis sob ataque de Na_2SO_4 em um ambiente selado, contudo além destas duas fases há também a formação de etringita, após ataque (GONG; WHITE, 2018).

Em concordância, em seus estudos sobre ataque de sulfatos de sódio e magnésio em cimento Portland e álcali ativado, Beltrame *et al.* (2020) observaram aumento da resistência à compressão nas amostras de CAT atacadas pelo sulfato de sódio (ver Figura 12), bem como ausência de expansão e aparente deterioração. A explicação a esse fenômeno é atribuída à hidratação continuada do cimento, que

utilizou o Na_2SO_4 , como reserva para ativação alcalina ou devido à formação de produtos da reação entre o cimento e o meio sulfatado que preencheram os poros da pasta, melhorando seu desempenho mecânico.

Já na solução de MgSO_4 , as pastas de CAT apresentaram diminuição na resistência mecânica (ver Figura 12), intensa fissuração, expansão e aumento da massa das amostras.

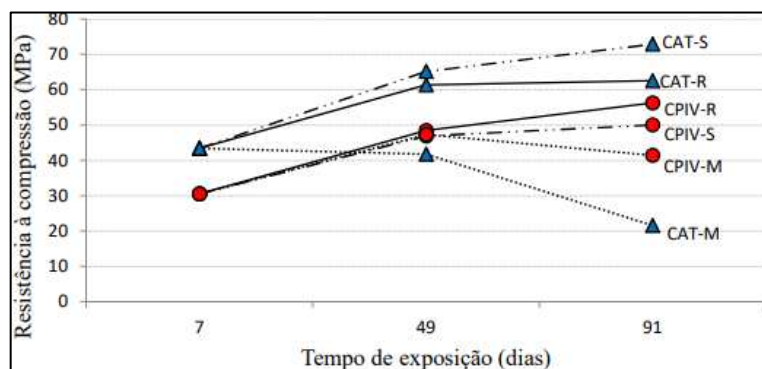


Figura 12 – Resistência a compressão das pastas expostas ao Na_2SO_4 e MgSO_4 (CAT-S: CAT sob ataque de sulfato de sódio; CAT – M: CAT sob ataque de sulfato de magnésio; CAT – R: Cimento álcali ativado de referência; CPIV – S: Cimento Portland sob ataque de sulfato de sódio; CPIV – M: Cimento Portland sob ataque de sulfato de magnésio; CPIV-R: Cimento Portland de referência).

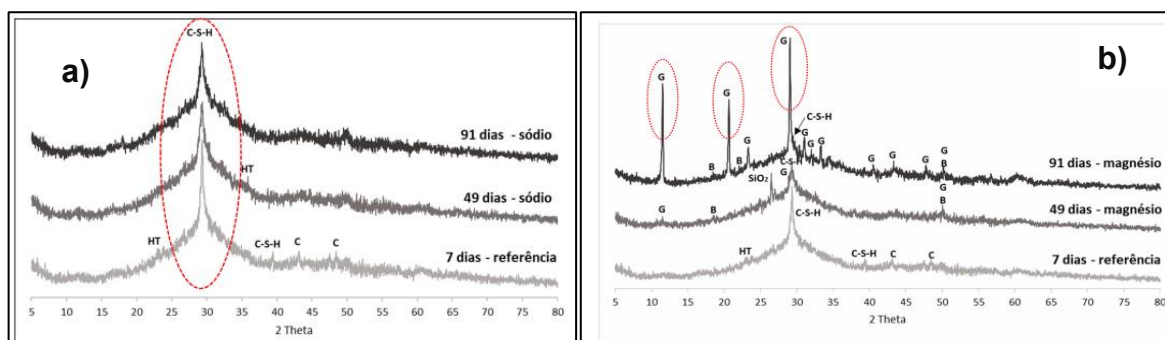
Fonte: Beltrame *et al.* (2020).

Ainda em relação a resistência à compressão, a renovação da solução de Na_2SO_4 por 12 meses pode levar a redução da resistência à compressão de aproximadamente 17% de um concreto feito a partir de escória ativada por álcali (GONG; WHITE, 2018). Os mesmos autores destacaram ainda que, o impacto da exposição a diferentes concentrações de soluções de Na_2SO_4 e MgSO_4 na estabilidade química das pastas de CAT e as fases desenvolvidas após exposição a sulfatos variam consideravelmente, dependendo do tipo e concentração da solução de sulfato.

Beltrame *et al.* (2020) mostrou nas análises de DRX a diferença entre os ataques de sulfato de sódio e de magnésio no CAT. Na Figura 13, é possível perceber, pelo difratograma das pastas de cimento álcali ativado um melhor resultado de resistência ao sulfato de sódio pelo CAT, quando comparado ao ataque por sulfato de magnésio. O que leva a este resultado é o fato de, no ataque do primeiro sulfato, o difratograma não indica a presença de produtos expansivos e a principal fase de C-S-H pode ser detectada em todas as idades, além da redução do pico de hidrocalcita, comparado ao material não exposto.

Esse resultado confirma o aspecto visual melhorado do CAT exposto ao NaSO_4 , indicado por Ismail *et al.* (2012) e mostrado na Figura 11.

Por outro lado, na solução de MgSO_4 , o difratograma do cimento álcali ativado indicou a presença de grande quantidade de cristais de gipsita. A brucita também foi identificada com picos sobreposto ao pico da gipsita (Figura 13).



**Figura 13 – a) Difratogramas da pasta de CAT a) expostas ao sulfato de sódio
b) expostas ao sulfato de magnésio
Fonte: Beltrame (2017)**

El-Didamony *et al.* (2012), estudaram os efeitos da água do mar em pastas de CAT, onde verificaram que a densidade aparente das escórias está diretamente relacionada com a resistência à compressão e dosagem do ativador.

Além disso, o estudo apontou que por ter alta concentração de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, na água marítima, há um aumento na taxa de hidratação e formação de maior quantidade de C-A-S-H o qual é depositado nos poros do material cimentício à base de CAT, aumentando a densidade aparente e contribuindo para aumento da resistência nesses cimentos até 12 meses, devido à ativação continuada pelos sais presentes na água do mar.

2.2.5 Sulfatos na água do mar

A água do mar é um ambiente sulfatado o qual é posto com frequência em contato com estruturas cimentícias. A composição química da água do mar é única se comparada a outros sistemas aquosos naturais. Seus principais atores de diferenciação são a alta concentração de solutos e a baixa diferenciação da concentração perante posição geográfica (LIBES, 2009).

Em 2007, Millero *et al.*, padronizaram a salinidade da água do mar como 35‰ (35 partes por mil). Esta estimativa vem sendo utilizada desde então, como salinidade

padrão. Para confirmar este dado, em 2008 os mesmos pesquisadores reexaminaram a composição da água do mar e obtiveram um valor de salinidade de 35,165 g / kg, o que está de acordo com a estimativa de Lyman e Fleming (1940). Sendo assim, a média global de salinidade aceita para todos os oceanos é de 35 partes por mil (LEMUS *et al.*, 2001; MORELLI, 2001; LIMA 2005; LIBES, 2009).

Embora todos os elementos presentes na tabela periódica sejam encontrados na água do mar, o sulfato, sódio e magnésio, fazem parte dos elementos mais abundantes nesse ambiente (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+), os quais têm concentrações superiores a 1 ppm.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos estudos de Millero, publicados de 1996 a 2013 sobre concentração desses íons no ambiente marinho. Estes resultados estão apresentados nas unidades de concentração comumente utilizadas e são referentes ao teor de salinidade padrão (35‰) e clorinidade 19,374‰ a 25° C e pressão atmosférica a 1 atm.

Tabela 3 – Concentrações dos íons de estudo presentes na água do mar

íon	Peso atômico (u.m.a)	g íon por kg de água do mar	g íon por Cl (‰)	Mol de íon por kg de água do mar	Mol de íon por kg de água	Mol de íon por L de água do mar
Na^+	22,9898	10,7838	0,556614	0,46907	0,48617	0,48002
Mg^{2+}	24,3051	1,2837	0,066260	0,05282	0,05474	0,05405
SO_4^{2-}	96,0632	2,7124	0,14000	0,02824	0,02926	0,02889

Fonte: Adaptado de Libes (2009), Millero (2008) e Millero (2013).

Os íons abundantes nesse cenário, estão presentes em proporções quase constantes no oceano aberto, porque suas concentrações são em grande parte, controladas por processos físicos associados ao movimento da água, como transporte por correntes, mistura por turbulência, evaporação e chuva. Por isso, esses solutos também são referidos como íons conservadores. Alguns íons, exceto os principais, podem não apresentar proporções constantes porque suas concentrações são alteradas por reações químicas que ocorrem mais rapidamente do que os processos físicos responsáveis pelo movimento da água (LIBES, 2009; MENG *et al.*, 2018).

Os íons principais constituem cerca de 99,8% da massa dos solutos dissolvidos na água do mar. O sódio e o cloreto sozinhos representam 85% (LIBES, 2009; MATSUURA, 2001), como mostra a Figura 14.

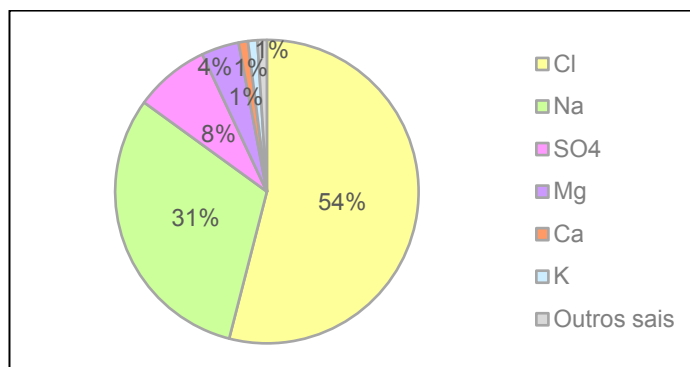


Figura 14 – Abundância relativa dos principais sais presentes na água do mar
Fonte: Adaptado de Matsuura (2001).

Verifica-se que o sulfato é o terceiro íon mais frequente nos mares, atrás apenas do cloreto (Cl⁻) e do sódio (Na⁺). O magnésio (Mg²⁺), em quarto lugar em abundância, é um dos mais agressivos ao concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2008; LIMA, 2005; PONTES, 2009; BELTRAME, 2017; TRENTIN, 2020). Estes três íons (SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺) são objetos de estudo do presente trabalho e as proporções entre si, na água do mar, são apresentadas na Tabela 4, com base nos estudos feitos por diferentes autores em lugares distintos.

Tabela 4 – Proporção dos íons Mg²⁺, SO₄²⁻, Na⁺ (em concentração)

Autor	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Referência
Biczóc (1972)	1	2	10,99	Mar do norte
Biczóc (1972)	1	1,99	7,87	Oceano Atlântico
Biczóc (1972)	1	2,23	8,42	Mar báltico
Prudêncio (1979)	1	2,32	8,10	Costa brasileira
DIN 4030 (1991)	1	2,15	8,46	Oceano atlântico
CEB, 1992	1	1,69	8,46	Oceano atlântico
CEB, 1992	1	2,4	6,6	Mar báltico
Demayo (1992)	1	-	8,64	Thondheim fiorde
Demayo (1992)	1	-	7,78	Oceano Atlântico
Libes (1992)	1	2,10	8,35	geral
CETESB L.1.007	1	2	7,87	geral
Millero <i>et al.</i> (2008)	1	2,11	8,40	geral
Libes (2009), apud Millero (1996)	1	2,11	8,40	geral
Millero (1996; 2013)	1	2,11	8,40	geral
El didamony <i>et al.</i> (2012)	1	1,08	8,60	geral

Tabela 4 – Proporção dos íons Mg^{2+} , SO_4^{4-} , Na^+ (em concentração) (Continuação)

Allahverdi; Mahdavan (2013)	1	1,92	7,13	Golfo Pérsico
Li <i>et al.</i> (2020)	1	2,79	8,61	Simulação de água do mar

Fonte: Autoria própria.

Se tratando de sulfatos, os mais agressivos à matriz dos concretos são os sulfatos de magnésio, sódio e potássio e cálcio, sendo o sódio e o magnésio os mais ativos e em maior grau (DYER, 2014; KULISCH, 2011). As características gerais destes compostos são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfato

Tipo	Cátion	Cor	Solubilidade	Origem	Agressividade
K_2SO_4	potássio	branca	baixa	Água do mar ou subterrânea	elevada
Na_2SO_4	sódio	branca	alta	Indústrias químicas, leite e água do mar	elevada
$CaSO_4$	cálcio	branca	baixa	Subterrânea, escória e em baixas concentrações em água do mar	elevada
$MgSO_4$	magnésio	branca	alta	Água do mar e subterrânea	elevada

Fonte: Adaptado de Silva Filho (1994).

Pela Tabela 5 é possível notar que todos os sulfatos citados possuem agressividade elevada, contudo, a sua solubilidade é o que os diferencia, sendo alta para sulfatos de sódio e magnésio e baixa para cálcio e potássio.

Por fim, a partir do embasamento teórico exposto nessa seção, foi desenvolvido o programa experimental que está apresentado no próximo capítulo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo de carácter experimental, o comportamento do cimento álcali ativado será comparado com o comportamento de um cimento resistente a sulfatos, o CPIV - 32 RS. A análise destes cimentos será feita perante ataque combinado de sulfato de sódio e magnésio, a fim de mensurar o comportamento de pastas dos respectivos cimentos frente a uma solução de ataque preparada em laboratório baseada nas concentrações da água do mar.

Para isso, a metodologia aplicada, tem como base o método desenvolvido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e testado por Aleksic (2010), que apontou melhorias sobre o ensaio acelerado de ataque por sulfatos proposto pela ASTM C 1012 de 2008.

A pesquisa foi dividida em 6 etapas de estudo, como mostra a Figura 15 a seguir.

Etapa 1: Definição das variáveis;

Etapa 2: Seleção, confecção e caracterização dos materiais;

Etapa 3: Confecção e caracterização das pastas;

Etapa 4: Ataque por sulfatos ($MgSO_4 + NaSO_4$);

Etapa 5: Ensaio e análises pós-ataque das pastas;

Etapa 6: Tratamento estatístico.

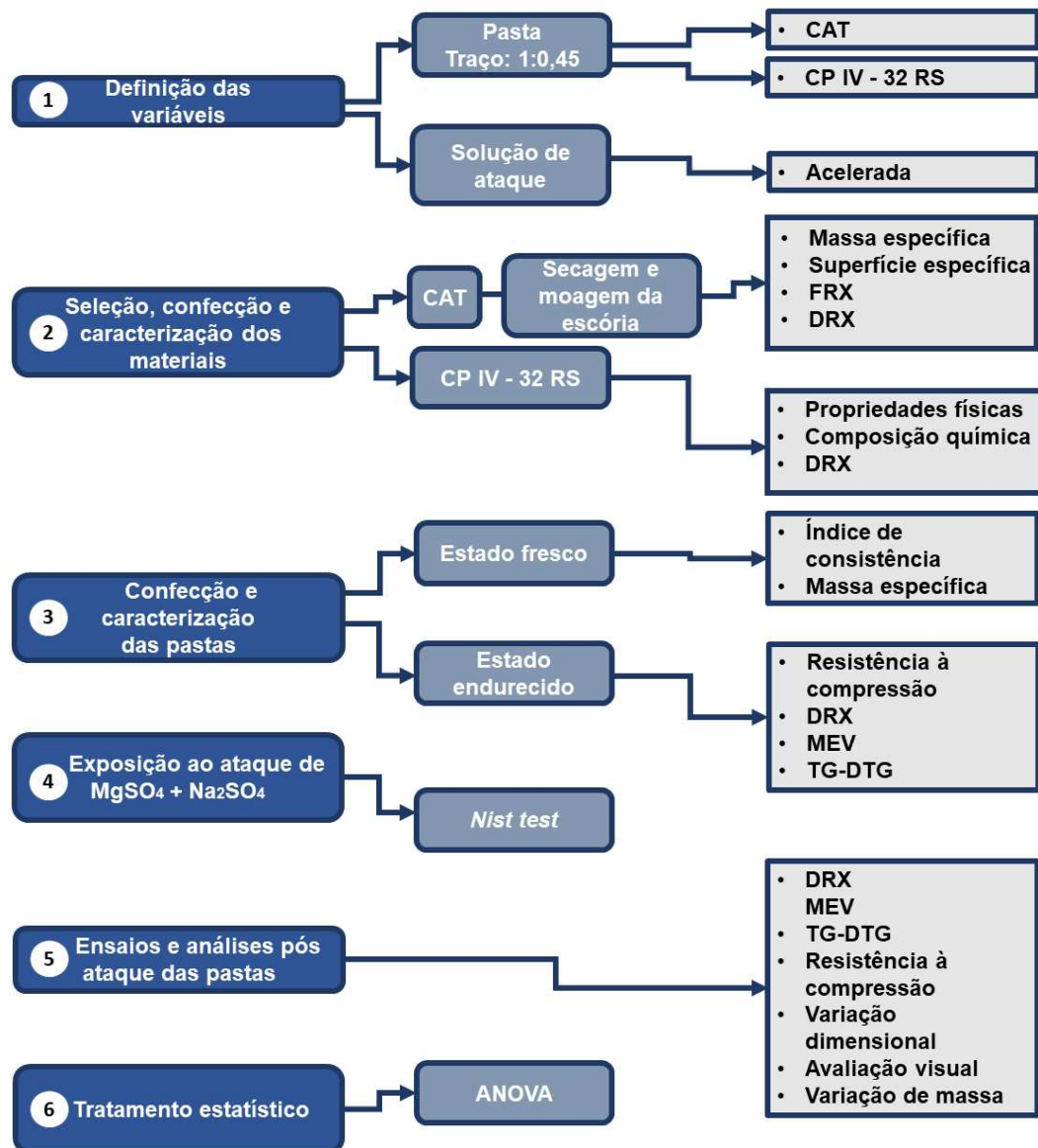


Figura 15 - Etapas do projeto
Fonte: Autoria própria.

3.1 Materiais

3.1.1 Aglomerantes

Na primeira etapa do trabalho, foram definidos os tipos de aglomerantes a serem utilizados, os quais são variáveis de estudo, sendo eles CAT e CPIV - 32 RS. A escolha do CPIV RS foi feita devido sua indicação de resistência a sulfatos pelo fabricante, o que o torna interessante para comparação com cimento álcali ativado exposto as mesmas condições, e também, a fim de comparar com os resultados de Beltrame *et al.* (2020) que utilizou o mesmo cimento, porém exposto aos sulfatos de

sódio e magnésio em soluções distintas. As características dos aglomerantes escolhidos são descritas a seguir.

3.1.1.1 Cimento álcali ativado e cimento Portland

Para produção do CAT utilizado neste estudo, foi feita a moagem de escória granulada de alto forno movido a carvão vegetal, que atua como mineral precursor, enquanto sua ativação foi feita por um ativador alcalino, o hidróxido de sódio (NaOH) com teor de pureza de 98%, em pérolas, na quantidade de 5%, conforme Langaro *et al.* (2020).

A produção do CAT iniciou-se com secagem em estufa das escórias granuladas (Figura 16) por 24 horas, com temperatura controlada de $105 \pm 2^\circ \text{C}$.



Figura 16 – Escória de alto forno granulada
Fonte: Autoria própria.

Após secagem, este material foi moído em moinho de bolas por 3 horas, marca SERVITECH, modelo CT-242, com 863 g de esferas cerâmicas, a fim de aumentar sua reatividade a partir da diminuição do módulo de finura, encaixando-se nos requisitos exigidos pela NBR 16605:2017. A Figura 17 mostra a escória após o processo de moagem.



Figura 17 – Escória de alto forno após moagem

Fonte: Autoria própria.

As propriedades físico-químicas da escória empregada são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades físicas e composição química da escória

Óxido	Teor (%)
SiO ₂	40,5
CaO	31,6
Al ₂ O ₃	14,3
MgO	7,5
Fe ₂ O ₃	1,8
MnO	1,2
TiO ₂	1,0
K ₂ O	0,9
Na ₂ O	0,2
SrO	0,1
SO ₃	0,1
BaO	0,1
ZrO ₂	0,1
P ₂ O ₅	<0,1
Perda ao fogo	0,7
CaO livre	0
Resíduo Insolúvel	0
Equivalente Alcalino	0
Massa específica (g/cm ³)	2,84
Superfície específica (cm ² /g)	4079

Fonte: Autoria própria.

A relação cálcio silício (CaO/SiO₂), que é utilizada para separar escórias em ácidas e básicas, corresponde a 0,78 na escória de estudo, portanto este material caracteriza-se como ácida pois $CaO/SiO_2 < 1$. O baixo teor de cálcio presente na escória pode favorecer a formação de C-S-H. Já o teor de Al₂O₃ é de 14,3% é considerada alta, o que pode propiciar maior formação de etringita (LOTHENBACK; GRUSKOVNJAK, 2007).

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios-X da escória. Nota-se a ausência de picos de fases cristalinas e arranjos ordenados e verifica-se ainda a formação de um halo (dentro da linha pontilhada), o que a caracteriza como um material amorfo.

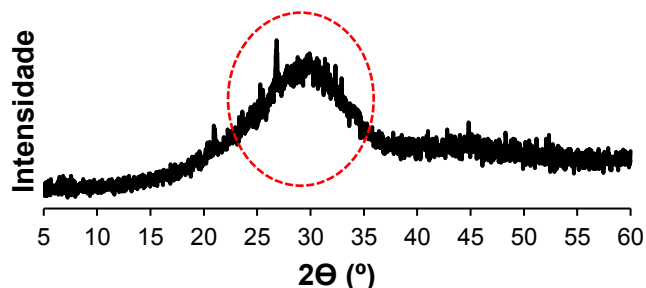


Figura 18 – Difração de raios-x escória de alto forno granulada
Fonte: Autoria própria.

3.1.1.2 Cimento CPIV - 32 RS

Para comparação dos resultados, foi utilizado no traço de referência, o cimento CPIV - 32 RS (cimento Portland tipo IV, resistente a sulfatos) da marca Itambé. Esse cimento tem como característica a presença de 15 a 50% de material pozzolânico em sua composição química.

Além disso, a resistência a meios agressivos é garantida pelo fabricante, uma vez que, em função da baixa quantidade de clínquer empregado, a quantidade de C_3A e $Ca(OH)_2$, que são os principais desencadeadores do processo de degradação, quando expostos a sulfatos, é reduzida. Sendo assim, este cimento é indicado para utilização em ambientes de ataque por sulfatos.

Para caracterização deste material, foram obtidas as propriedades físicas e a composição química do CPIV-32-RS do fabricante, as quais são apresentadas na Tabela 7.

De acordo com a NBR 16697 (2018), o limite de perda ao fogo e teor de enxofre para o cimento CPIV é de 6,5% e 4,5%, respectivamente. Desta forma, o cimento empregado para o estudo atende aos requisitos da norma.

Tabela 7 – Propriedades físicas e composição química do CPIV

Óxido	Teor (%)
SiO ₂	23,39
CaO	44,91
Al ₂ O ₃	9,89
MgO	2,1
Fe ₂ O ₃	4,18
SO ₃	2,12
Perda ao fogo	4,77
CaO livre	0,68
Resíduo Insolúvel	25,51
Equivalente Alcalino	1,2
Massa específica (g/cm ³)	2,84
Superfície específica (cm ² /g)	4259

Fonte: Autoria própria e cimentos Itambé.

Enquanto a escória apresenta halo, o cimento Portland apresenta em sua difratometria, picos característicos bem definidos dos produtos existentes na sua composição química. Na Figura 19 é apresentado o difratograma do cimento Portland IV-32-RS com os principais componentes desse aglomerante, sendo eles: C₃S (silicato tricálcico), C₂S (silicato dicálcico), sulfato de cálcio (gipsita), C₃A (aluminato tricálcico), C₄AF (ferroaluminato tetracálcico), calcita e quartzo. Os ensaios de Difração de Raio - X para ambos os aglomerantes foram realizados na Central de Análise, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus de Pato Branco.

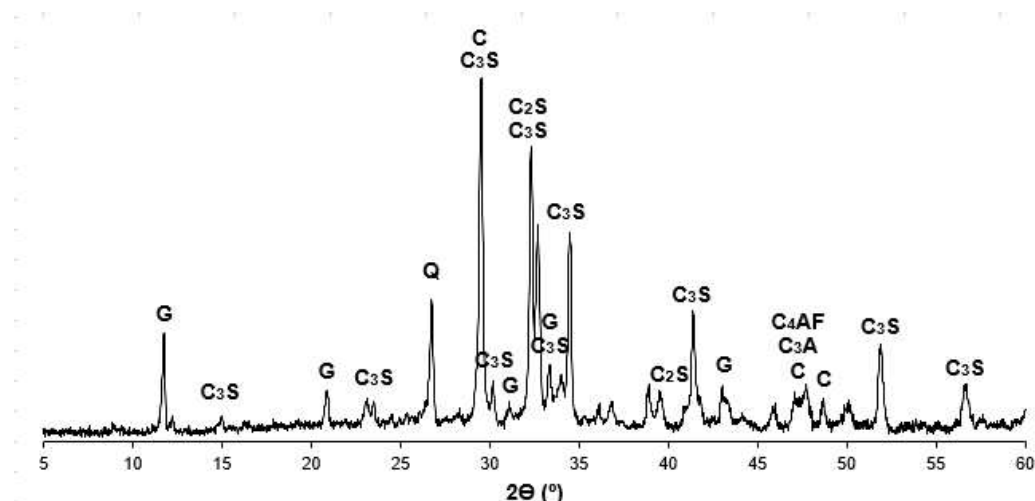


Figura 19 – Difração de raios-x CPIV 32-RS anidro. G=gipsita, Q=quartzo, C₃S=silicado tricálcico, C₂S=silicado dicálcico, C=calcita, C₃A= aluminato tricálcico e C₄AF= ferroaluminato tetracálcico)

Fonte: Autoria própria.

3.1.2 Resina epóxi

Seguindo as orientações de Aleksic (2010), foi utilizado adesivo estrutural à base de epóxi de média fluidez, também conhecido pelo termo “*compound* adesivo”, produzido e distribuído pela empresa Basf, para proteção e selagem das extremidades das miniaturas prismáticas. Essa resina garante alta resistência inicial, excelente aderência ao concreto (podendo ser aplicado em superfície úmida) além de oferecer resistência a água e meios agressivos, segundo fabricante.

3.1.3 Água para pastas e solução

Para confecção das pastas e da solução de ataque, foi utilizada água destilada. Por ser uma água mais pura que a água potável comum e pela simplicidade no processo de obtenção.

3.1.4 Solução de ataque

Além da água destilada, para preparação das soluções de ataque combinado de sulfato, magnésio e sódio, foram utilizados sulfato de magnésio granulado anidro (MgSO₄), distribuído pela empresa Alphatec, e com pureza de 98% e Hidróxido de sódio em pérolas (NaOH), com pureza de 98%, produzido pela empresa Dinâmica.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação da solução de ataque

Os íons que compuseram a solução de ataque foram SO_4^{4-} , Na^+ , Mg^{2+} (sulfato, sódio e magnésio, respectivamente) e a referência para proporção destes compósitos foi a água do mar uma vez que, o sulfato é o terceiro íon mais frequente nos mares, atrás apenas do cloreto (Cl^-), do sódio (Na^+) e o magnésio (Mg^{2+}), em quarto lugar em abundância, é um dos mais agressivos ao concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2008; LIMA, 2005; PONTES, 2009; BELTRAME *et al.*, 2020; TRENTIN, 2020).

Sendo assim, a concentração de sais utilizada nesta pesquisa, corresponde a 1: 3,95 : 8,40 (magnésio, sulfato e sódio), de concentração em massa. Tal proporção parte das quantidades mais recentes e difundidas na literatura consultada, discutidas na revisão bibliográfica do presente trabalho, proposta nos estudos e revisões de Millero (2013), no qual as quantidades de magnésio e sódio correspondem a 1: 8,40. Para a proporção de sulfato na mistura, fixou-se sua quantidade de acordo com a razão SO_4/Mg existente na molécula MgSO_4 , a qual corresponde a 1: 3,95 (magnésio: sulfato), resultando assim em uma mistura com proporção de 1: 3,95 : 8,40 (magnésio, sulfato e sódio).

A solução de íons, teve sua concentração de sais ampliada em relação a composição natural marinha, contudo, obedecendo ainda as proporções entre os íons pré-estabelecidas, pois, o aumento das concentrações é uma das formas de acelerar o ensaio e se faz necessário para que seja possível a previsão do comportamento dos cimentos em tempo hábil de pesquisa, neste caso, 91 dias.

Vale ressaltar ainda que, para o estudo acelerado do ataque de sulfatos, Aleksic (2010) propõem a formação de um ambiente acelerado com 50 g de Na_2SO_4 ou MgSO_4 por litro de água (50 g/l), por isso, a dosagem que partiu do magnésio atendeu a quantidade deste íon presente no proposto pela literatura de Aleksic (2010).

Sendo assim, para preparar o ambiente sulfatado, partiu-se do reagente sulfato de magnésio, que dentre os reativos estudados é o que apresenta maior agressividade a matriz cimentícia (BELTRAME *et al.*, 2020; TRENTIN, 2020) e, considerando que a razão entre sulfato e magnésio na molécula de MgSO_4 é de 3,95, fixou-se a quantidade de sulfato, presente no reagente e dosou-se a quantidade de íons de magnésio e sódio a partir da proporção do mar. Dessa forma foram dosados

18,54 g de MgSO_4 e adicionado 54,73 g de NaOH para atingir a dosagem de 31,46 g de Na^+ , proposta pela literatura consultada. Portanto, foram aplicadas as quantidades expressas na Tabela 8:

Tabela 8 – Quantidades de íons na solução de ataque

	Magnésio (Mg)	Sulfato (SO_4)	Sódio (Na)
Proporção	1	3,95	8,40
Concentração (g/L)	3,75	14,79	31,46

Fonte: Autoria própria.

A solução de sulfatos foi, portanto, preparada com 18,54 g/L de MgSO_4 anidro e corrigida com 54,73 g/L de NaOH para atingir o montante pré-estabelecido de sódio, desta forma, obedecendo as quantidades de sódio e magnésio propostas pelos autores que estudam a água marítima e com SO_4 fixado em 1,48%, respeitando o equilíbrio da molécula de MgSO_4 . Atingindo assim, a concentração de 50g/l dos sais de estudo, Mg, SO_4 e Na^+ .

Ademais, o volume de solução foi 4,3 vezes maior que o volume de amostras em todas as inspeções da caixa, estando de acordo como o método de Aleksic (2010), que sugere uma razão de $4 \pm 0,5$.

Sendo assim, a solução de ataque foi preparada em um recipiente de vidro, seguindo os seguintes passos: adição do total de MgSO_4 , à água destilada do total de MgSO_4 ; homogeneização com bastão de vidro até completa dissolução; adição da porção total de NaOH e homogeneização até total dissolução dos sais. A solução final é apresentada na Figura 20a.

Foram preparados recipientes distintos para as amostras de Cimento Portland e outro para o CAT. Os recipientes utilizados eram de plásticos e devidamente tampados. Além disso, foi feito o uso de espaçadores do tipo cadeirinha para promover o contato de todas as faces dos corpos de prova com a solução de forma igualitária (ver Figura 20b).

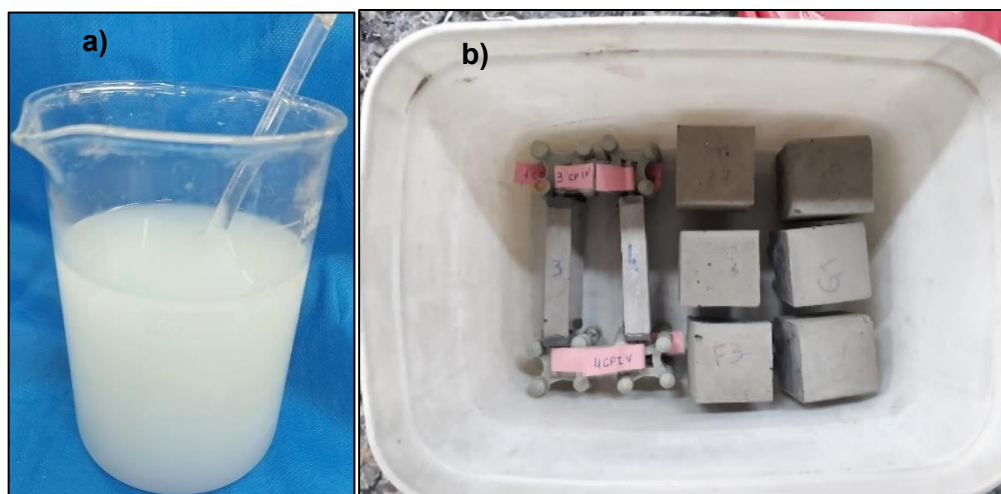


Figura 20 – a) Preparação da solução de ataque e b) Configuração dos corpos de prova no recipiente

Fonte: Autoria própria.

Os recipientes foram mantidos fechados para a não evaporação da solução e permaneceram na câmara úmida com temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Embora o período de exposição seja de 91 dias, o tempo total de ensaio e preparação das amostras foi de 98 dias.

Vale ressaltar ainda, que o pH da mistura antes da exposição foi mensurado, resultando em 9,8, caracterizando a mistura como básica. Este resultado já era esperado, embora o recomendado por Aleksic (2010) é que esteja entre 6 e 8, Beltrame *et al.* (2020) também obtiveram resultados superiores e a correção do pH poderia influenciar nos resultados (Beltrame *et al.*, 2020).

3.2.2 Preparação das pastas cimentícias

Para fins de comparação de resultados, a preparação e análise das pastas realizadas neste trabalho, têm como base os estudos de Beltrame *et al.* (2020), que aplicaram a metodologia NIST *test* de Aleksic (2010).

A quantidade total de materiais utilizados para moldagem dos corpos de prova, e para ensaios no estado fresco, está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Quantidade de materiais utilizados

	Escória (g)	CPIV - 32 RS	Ativador NaOH (g)	Água (g)	a/c
CAT	1100	-	55	495	0,45
CPIV- 32 RS	-	1100	-	495	0,45

Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, para produção das pastas de CAT, o primeiro passo após moagem das escórias, foi a completa dissolução do hidróxido de sódio com a água de amassamento, no teor de 5% em massa de escória. A solução de água com hidróxido de sódio, foi preparada no momento da utilização em todas as misturas, obedecendo a relação água/cimento do método de Aleksic (2010) de 0,45, que segundo este estudo, foi a relação que apresentou menor variabilidade nos resultados de expansão.

Para esta mistura utilizou-se recipiente e bastão de vidro. A temperatura da solução foi verificada todas as vezes antes da mistura com escória, uma vez que a reação de hidratação do NaOH é exotérmica. A solução de água e hidróxido de sódio aplicada, foi resfriada naturalmente até a temperatura de 23 ± 1 °C para então ser aplicada na escória.

Para evitar a perda de material pulverulento, seguindo as recomendações de Beltrame *et al.* (2020), a incorporação foi realizada adicionando-se a solução com o ativador sobre o cimento.

Na sequência, estes materiais foram misturados de forma manual em recipiente de vidro com espátula metálica inoxidável (ver Figura 21), não sendo utilizado agitador mecânico, como recomenda Beltrame *et al.* (2020) devido a pequena quantidade de amostra. O processo de mistura durou 240 segundos (4 minutos) divididos nas seguintes etapas:

- 1) Adição da água de amassamento ao cimento, seguida de 30 segundos de repouso;
- 2) Mistura dos materiais por 30 segundos;
- 3) 150 segundos de repouso;
- 4) Mistura da pasta por mais 30 segundos.



Figura 21 – Materiais para mistura mecânica

Fonte: Autoria própria.

Em todo trabalho foram utilizados dois tipos de moldes plásticos para pastas, o primeiro, empregado nos ensaios de resistência à compressão, cúbico de 30 x 30 x 30 mm, como mostra a Figura 22a. O segundo, um molde prismático, de 10 x 10 x 60 mm, proposto na metodologia de Aleksic (2010), para o monitoramento da variação dimensional e de massa expostos ao ataque por sulfatos (ver Figura 22b).

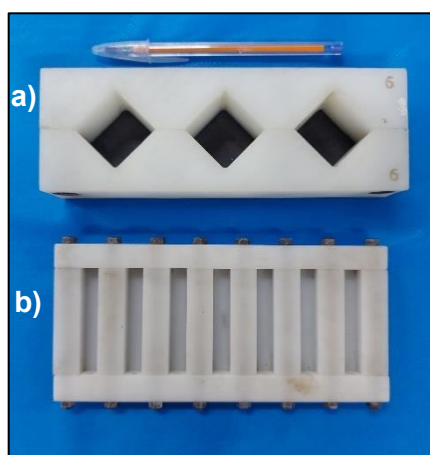


Figura 22 – Moldes dos dois tipos de corpos de prova

Fonte: Autoria própria.

3.2.3 Variação dimensional, de massa e análise visual

Para o NIST *test*, devido a capacidade do molde, foram confeccionadas 7 amostras prismáticas por vez, para cada tipo de cimento (CAT e CPIV - 32 RS), sendo utilizados 5 exemplares de cada amostra, devido à dificuldade de desmolde e consequente quebra das amostras que são relatadas também por Beltrame *et al.* (2020) e Trentin (2020).

Nesse tipo de molde, cada amostra recebeu 2 pinos metálicos em suas extremidades, que foram colocados ainda no estado fresco, para possibilitar a futura mensuração do comprimento longitudinal de cada corpo de prova. Para facilitar esse processo, o molde recebeu uma camada de desmoldante que, embora não seja sugerida pelo método original, essa prática se fez necessária tendo em vista a delicadeza das amostras.

Em seguida, a fôrma foi preenchida com a pasta e adensada. O processo de adensamento foi feito com a aplicação de 3 quedas do molde sobre a mesa, a uma distância aproximada de 3 centímetros, seguidas de 10 golpes leves com espátula em cada lateral da fôrma. Após isso, os corpos de prova foram nivelados, cobertos com

plástico fixado nas laterais do molde, para evitar a saída de água das amostras, e levados a cura.

Outra modificação no método de Aleksic foi no modo de cura. O método utiliza cura submersa em água saturada com cal, mas, segundo trabalho de Langaro *et al.* (2020), a cura imersa apresenta resultados de resistência mecânica inferiores à cura úmida nos cimentos álcali ativado, uma vez que o contato com água não é eficaz no desenvolvimento dos compostos do CAT pois solubiliza o ativador alcalino

Dessa forma, após cobrir as amostras no molde com plástico transparente, os miniprismas foram colocados dentro de um recipiente plástico devidamente tampado (ver Figura 23a), com uma lâmina d'água para manter a umidade acima de 95%. A temperatura também foi controlada na câmara úmida e se manteve ao longo de todo tempo em 23 ± 2 °C. Para evitar o contado das amostras com a água, os corpos de prova foram acomodados sobre espaçadores de plástico do tipo cadeirinha (ver Figura 23b).



Figura 23 – a) Recipientes para cura úmida; b) espaçador de plástico tipo cadeirinha

Fonte: Autoria própria.

O processo de cura durou 7 dias para ambos os cimentos, contudo, para o NIST *test*, o desmolde do CPIV foi feito após 48 horas e o desmolde do CAT nas amostras prismáticas (10 x 10 x 60 mm) no 7º dia, em virtude da delicadeza das amostras reduzidas de CAT.

Após a retirada dos corpos de prova do molde, estes foram devolvidos a cura úmida, agora sem o molde porém ainda suspensos pelos espaçadores até completarem 7 dias de cura, antes de serem submersos na solução de sulfato.

Foi aplicada, após desmoldagem, uma camada de resina epóxi, na região dos pinos das amostras destinadas ao NIST *test*, (prismáticas), a fim de melhorar a resistência nessa região, protegendo os pinos e evitando deslocamentos destes, o

que poderia prejudicar a leitura posterior do comprimento, além de proteger base e topo das miniaturas prismáticas evitando a entrada da solução pela face da base e pela face lateral ao mesmo tempo, o que poderia dobrar os resultados de expansão.

Para aplicação da resina, os componentes A (resina epóxi) e o componente B (poliamina) foram homogeneizados com uma espátula metálica e aplicados com palito de madeira nas faces menores dos corpos de prova (região de pinos) e posteriormente nas laterais a 5 mm da extremidade, como mostra a Figura 24.



Figura 24 – Aplicação de resina epóxi

Fonte: Autoria própria.

Desta forma, após o período de cura, os corpos de prova destinados ao ensaio foram totalmente submersos nos recipientes com solução de ataque e permaneceram nela por 91 dias, sendo analisadas semanalmente.

A avaliação dos corpos de prova sujeitos ao NIST *test* foi feita por meio da mensuração da variação dimensional, variação de peso e análise visual. Sendo assim, antes de passarem pelo comparador de comprimento, em todas as medições, as amostras foram pesadas e fotografadas, para análise de perda ou ganho de massa e possíveis avarias, depósitos superficiais, desprendimento de partículas, trincas, entre outras modificações visíveis nas amostras.

As avaliações foram realizadas como recomenda o método original, 5 vezes nas duas primeiras semanas de exposição e 1 vez por semana nas semanas seguintes até completarem os 91 dias de exposição a solução. Em todas as medições as soluções foram totalmente substituídas, para fins de reposição.

Para análise e medição dimensional das amostras, estas foram retiradas da exposição a sulfatos secas em papel toalha, no intuito de secar o excesso de solução da superfície e logo na sequência, pesados. Contudo, até o 5º dia de exposição as amostras foram pesadas após 5 minutos de descanso sobre o papel toalha. Essa metodologia foi substituída pois os resultados poderiam ser variados uma vez que em decorrência dos cuidados na pandemia do COVID-19, não foi possível ficar com o

laboratório totalmente fechado para controle do ambiente, variando assim a temperatura e umidade do compartimento, exceto na câmara úmida.

Após pesagem, os prismas foram acomodados no comparador de comprimento que, como mostra Figura 25, é composto por um suporte metálico ajustado para receber amostras de pequenas dimensões e um relógio de resolução de 0,001 mm.

Foi tomado o devido cuidado para que as amostras ficassem sempre na mesma posição e no mesmo sentido de rotação. A leitura padrão foi o valor observado no relógio após uma volta completa de 360 graus no comparador.



Figura 25 – Comparador de comprimento

Fonte: Autoria própria.

Desta forma, a expansão da barra foi obtida pela diferença entre o valor medido na idade correspondente e a leitura inicial da mesma barra, dividida pelo seu comprimento efetivo e multiplicado por 100 conforme Equação 13.

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

Onde:

ΔL = Expansão individual (%)

L_x = Leitura na idade x correspondente (mm)

L_i = Leitura inicial (mm)

L_g = Comprimento efetivo (entre as extremidades dos pinos internos – mm).

Para classificar as pastas cimentícias quanto à resistência aos sulfatos, foram adotados os limites de expansão para o prisma de pasta de cimento propostos no estudo de Aleksic (2010), que estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Limites de classificação à resistência à sulfatos

Equivalência de desempenho	Expansões máximas de acordo com o NIST test (%)		
	28 dias	56 dias	91 dias
Tipo II/MS equivalente	0,10	0,15	-
Tipo V/HS equivalente	0,05	0,10	-
Tipo V/HS equivalente (exposição muito severa)	-	-	0,15

Fonte: Alecsik (2010)

Vale ressaltar ainda que, segundo os critérios de Aleksic (2010), se a expansão for superior a 0,10% aos 28 dias, mas inferior a 0,15% aos 56 dias, o cimento deve ser considerado como tendo cumprido o critério equivalente ao tipo II/MS (moderada resistência a sulfatos). Se a expansão for superior a 0,05% aos 28 dias, mas inferior a 0,10% aos 56 dias, o cimento deve ser considerado como tendo cumprido o critério de equivalente do Tipo V/HS (alta resistência a sulfatos).

3.2.4 Monitoramento da resistência mecânica

As amostras destinadas aos ensaios de caracterização, eram cúbicas de 30 x 30 x 30 mm. A metodologia de preparo foi igual a metodologia dos CPs para o NIST test. O molde foi preparado com uma camada fina de desmoldante, preenchido com pasta, adensado com 3 quedas na mesa e 10 golpes leves em cada lado da fôrma, após isso foram nivelados e levados a cura, onde permaneceram por, no mínimo 7 dias.

Contudo, devido ao formato e tamanho das amostras, após 48 horas em umidade controlada de 95-100% foi possível a desmoldagem tanto das pastas de CPIV, quanto de CAT. Esses corpos de prova permaneceram também em ambiente fechado e controlado para cura úmida, nas mesmas condições citadas anteriormente.

Dado os 7 dias de idade, algumas amostras foram para ensaio de resistência à compressão, outras para solução de ataque, a fim de testar a resistência em idades posteriores, e o restante permaneceu em câmara úmida até a data de teste pré-estabelecida.

O ensaio de resistência à compressão das pastas é um ensaio complementar ao NIST *test* a fim de avaliar o comportamento ao longo do tempo, dos cimentos submetidos ao ataque por sulfatos. Para isso, foram moldados 3 corpos de prova para cada tipo de cimento e idade testada.

Os ensaios foram realizados aos 7, 28, 49 e 91 dias para caracterização das pastas sem exposição aos sulfatos. Para análise e comparação das resistências após o ataque da solução sulfatada, as amostras foram ensaiadas nas idades de 49 e 91 dias.

A utilização de corpos de provas cúbicos, segue a metodologia de outros autores que estudaram o comportamento de cimentos especiais como Trentin (2020) e Perardt (2021), o benefício é a praticidade, uma vez que não se faz necessário o capeamento das amostras. A Tabela 11, apresenta a quantidade de corpos de prova necessários para o ensaio de resistência à compressão.

Para verificação da resistência mecânica das pastas, o ensaio utilizou a prensa hidráulica EMIC (ver Figura 26), disponível no Laboratório de Materiais da UTFPR - Pato Branco. Vale ressaltar que foi utilizada uma rótula para correção, a fim de nivelar a base dos corpos de prova durante o ensaio, caso houvesse alguma distorção na superfície.

Tabela 11 – Quantidade de amostras para ensaio de resistência a compressão

Tipo de pasta	Amostra (mm)	Nº de amostras	Idades ensaiadas (dias)	Exposição
CAT		12	7, 28, 49 e 91	Cura úmida
		6	49 e 91	Solução de ataque
CPIV	30x30x30	12	7, 28, 49 e 91	Cura úmida
		6	49 e 91	Solução de ataque
Total		36	CPs para compressão	

Fonte: Autoria própria.



Figura 26 – Ensaio de resistência à compressão

Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Propriedades do estado fresco

No estado fresco foram realizados os ensaios de índice de consistência e massa específica. O ensaio de índice de consistência foi desenvolvido com base na NBR 13276 (ABNT, 2016), que descreve o procedimento para determinação do índice de consistência para argamassa, utilizando a mesa horizontal plana (*flow-table*) e o molde cônico umedecidos levemente com água.

Para isso, a pasta foi colocada no molde em 3 camadas de mesma altura, e então aplicados 15, 10 e 5 golpes uniformemente na primeira, segunda e terceira camadas respectivamente. O tronco cônico foi nivelado com régua metálica a fim de retirar o excesso de material acima da borda superior para o molde ser retirado verticalmente. Na sequência foram aplicados 30 giros na manivela na mesa no tempo aproximado de 30 segundos e dois diâmetros ortogonais foram medidos e obtidos com a média aritmética das medições (ver figura 27).



Figura 27 – Ensaio de índice de consistência

Fonte: Autoria própria.

Sobre a massa específica das pastas, vale ressaltar que esta é uma propriedade de suma importância para a pesquisa, uma vez que este parâmetro simples fornece informações úteis para avaliação das propriedades mecânicas como a sua resistência aos agentes agressivos e, em materiais porosos geralmente avalia-se a densidade aparente, dada pela relação entre a massa e o volume total do material, inclusive os poros (BERTOLINI, 2010).

Para tanto, a massa específica aparente no estado fresco foi obtida através da relação entre a quantidade de massa necessária para preenchimento de um determinado recipiente com volume conhecido conforme Equação 14. O recipiente utilizado para o ensaio é ilustrado na Figura 28.

$$\gamma_{ap} = \frac{M}{V} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde:

γ_{ap} = Massa específica aparente (g/cm³)

M = Massa da amostra (g)

V = Volume ocupado pela amostra (cm³)



Figura 28 – Ensaio de massa específica

Fonte: Autoria própria.

3.2.6 Monitoramento da absorção de água

Para o ensaio de absorção de água nas pastas, foi aplicado o método que consiste em levar as amostras à estufa, após saturadas, até atingir a massa seca

constante, a fim de retirar a água livre dos CPs. Foram utilizados 3 (três) corpos de prova cúbicos de 30 x 30 x 30 mm. A temperatura aplicada para o ensaio de absorção foi de 40 ± 2 °C, uma vez que Pinto, Macedo e Medeiros-Junior (2018) verificaram que a temperatura de secagem de (105 ± 5) °C, proposta pela NBR 9778:2009, é excessiva, promovendo mudanças na microestrutura dos corpos de prova e, conseqüentemente, influenciando na absorção de água.

Antes da secagem, as amostras foram colocadas em um recipiente com água até atingir o valor da massa saturada constante. Não foi feita a remoção do ar presente nos poros com vácuo, a fim de obter resultados mais próximo da realidade, uma vez que as amostras imersas nas soluções de sulfatos contêm ar aprisionado em parte de seus poros.

A absorção de água nas pastas foi realizada após 7 dias de cura úmida e calculada através da Equação 15 a seguir, conforme NBR 9778:2009.

$$A_m = \frac{M_{sat} - M_{sec}}{M_{sec}} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde:

A_m = Absorção em relação a massa (%)

M_{sec} = Massa da amostra seca (g)

M_{sat} = Massa da amostra saturada (g)

3.2.7 Monitoramento do calor de hidratação

A fim de verificar a cinética de hidratação do CAT, ainda no estado fresco foram caracterizadas pastas de CAT e CPIV quanto ao seu perfil de liberação de calor de hidratação.

Para isso, 20 gramas de amostra de cada mistura, com relação água/aglomerante de 0,45 foram inseridas ao calorímetro de condução isotérmica Calmetrix, modelo I-Cal 2000 (HPC) e monitoradas por 168 horas (7 dias) a partir do início da hidratação, em ambiente climatizado de 23 °C no laboratório de materiais, da Universidade Tecnológica Federal de Paraná – Pato Branco.

3.2.8 Monitoramento dos compostos expansivos

A avaliação microestrutural é de suma importância na avaliação do material uma vez que identifica eventuais reações características relacionadas com a determinação dos elementos ou dos componentes de uma mistura, especificando também as interações que seus derivados obtidos após a reação, mantêm com certos fenômenos físicos (BERTOLINI, 2010).

Embora existam muitos métodos instrumentais disponíveis que permitam analisar a composição de um material, especificando seus elementos e compostos presentes, dentre os métodos mais usuais utilizados nas pesquisas de tecnologia dos materiais para avaliação microestrutural, foram utilizadas a Difração de Raios - X (DRX), a microscopia eletrônica por varredura (MEV) e a análise termogravimétrica (TG-DTG), nas idades pré-estabelecidas de 7 e 28 dias (antes da exposição aos sulfatos) e aos 49 e 91 dias de exposição ao ataque por sulfatos, seguindo a metodologia de estudos anteriores de Beltrame *et al.* (2020) e Trentin (2020), como mostra a Tabela 12.

Para realização destes três ensaios foram utilizados os destroços dos CPs ensaiados à compressão e em todas as amostras foi feito o processo de interrupção de hidratação, antes das análises, conforme método descrito por Gruskovnjak *et al.* (2008). Processo esse, que implica em submergir as amostras fragmentadas em acetona por 2 horas, na sequência, filtrar os fragmentos no filtro de Büchner acoplado a uma bomba de vácuo (ver Figura 29) e por fim, secar por secagem em estufa, à temperatura de 40 ± 2 °C, por 24 horas.

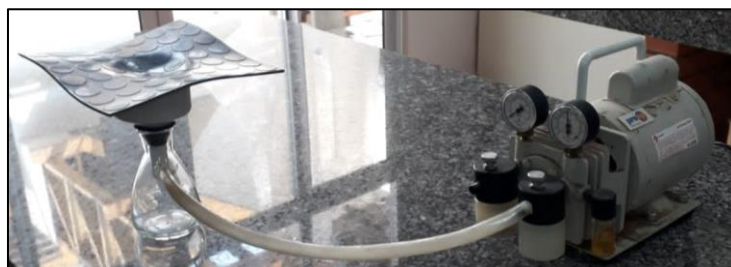


Figura 29 – Secagem das amostras no filtro de Büchner

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 – Quantidade de amostras para ensaios microestruturais

Ensaio	Tipo de pasta	Nº de amostras por idade	Idades ensaiadas (dias)	Exposição
DRX	CAT	1	7, 28	Cura úmida
		1	49, 91	Solução de ataque
	CPIV	1	7, 28	Cura úmida
		1	49, 91	Solução de ataque
TG-DTG	CAT	1	7	Cura úmida
		1	49, 91	Solução de ataque
	CPIV	1	7, 28	Cura úmida
		1	49, 91	Solução de ataque
MEV	CAT	1	7	Cura úmida
		1	49, 91	Solução de ataque
	CPIV	1	7	Cura úmida
		1	49, 91	Solução de ataque

Fonte: Autoria própria.

3.2.8.1 Difração de raio - X (DRX)

A Difração de Raios - X serve para análise mineralógica de sólidos cristalinos. Nela um mineral cristalino é exposto aos raios-X de um determinado comprimento de onda e as camadas de átomos difratam os raios e produzem um padrão de picos que é característico do mineral, sendo que a escala horizontal (ângulo de difração) fornece o espaçamento do arranjo cristalino e a escala vertical (altura do pico) fornece a intensidade do raio difratado (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Sendo assim, o preparo das amostras iniciou com a secagem e moagem manual dos destroços do corpo de prova fraturado à compressão, em granulometria passante na peneira de abertura 150 µm.

Os parâmetros utilizados no difratômetro de raios X (modelo Miniflex 600, Rigaku) da Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco foram:

- Comprimento de onda de 1,54 Å;
- Modo de análise contínuo;
- Faixa de varredura de 5° a 60° (2θ);
- Velocidade de 3° /min;
- Passo de 0,02°;
- Radiação de Cu-Kα

3.2.8.2 Análise termogravimétrica – TG/DTG

Na análise termogravimétrica é possível verificar as variações de massa sofrido por uma amostra à medida que aumenta a temperatura e com a DTG (derivada da termogravimetria) pode-se mensurar durante o aquecimento, a diferença de temperatura entre a amostra analisada e uma substância de referência, possibilitando avaliar os fenômenos endotérmicos (absorção de calor) ou exotérmicos (liberação de calor) que acompanham as transformações que caracterizam a amostra em análise (BERTOLINI, 2010).

Por essa técnica, também pode-se detectar compostos formados pelo ataque de sulfatos como: gipsita, etringita e a brucita. A preparação da amostra foi a mesma da preparação para o ensaio de DRX. Esse ensaio foi realizado com o equipamento SDT Q-600, na Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco, e no LADEMA, da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) nas seguintes condições:

- Massa de amostra de 10 mg;
- Faixa de aquecimento de 30°C a 1000°C;
- Taxa de aquecimento de 10°C/min;
- Atmosfera de N₂;
- Fluxo de gás de 100 ml/min.

3.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita com pequenos fragmentos dos corpos de prova. Pelo MEV é possível obter informações sobre a distribuição dos componentes de diferente composição química, permitindo estudar o aspecto morfológico dos materiais e as várias formas assumidas pelos compostos constituintes segundo Bertolini (2010). Através das análises de MEV acoplado com EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia), podem ser identificados compostos formados durante o ataque por sulfatos como a gipsita, a etringita e a brucita.

As análises de MEV desta pesquisa foram realizadas na Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco.

3.2.9 Análise Estatística

Os resultados de resistência à compressão das amostras e as leituras de massa e comprimento passaram por tratamento estatístico, sendo adotados os valores entre o intervalo de média somada ao desvio padrão e média subtraída do desvio padrão.

Além disso, foi realizada a avaliação estatística dos resultados das variações dimensionais e variações de massa, através da análise de variância (ANOVA), a fim de avaliar a influência destas respostas nas características deste material.

Este método consiste na comparação entre as médias dos tratamentos e constitui-se numa extensão do teste t-Student para um número qualquer, sendo que a estatística para o teste à ANOVA é calculada por meio do teste F de Fisher-Snedecor (PADOVANI, 2014).

Antes de ser aplicada a ANOVA fez-se necessária a verificação da normalidade dos dados, para isso, foi utilizado o teste de *Shapiro-Wilk*, o qual verifica a aderência dos dados experimentais à distribuição normal em pequenas amostras, e baseia-se no ajuste da distribuição acumulada em escala probabilística. Quando a normalidade não é atendida não se pode dar sequência nos cálculos com a ANOVA pois, isso significa que as respostas de ensaio não seguem uma distribuição normal. Caso isto aconteça, os dados serão tratados em escala logarítmica, a fim de encontrar a normalidade destes elementos e finalmente poder aplicar o teste ANOVA.

Os resultados da análise de variância, consideraram um nível de significância de 5%, além disso, será aplicado o teste Tukey, que permite avaliar se os dados obtidos são estatisticamente iguais ou diferentes entre si.

Estes testes serão aplicados por meio do software “STATISTICA” que pertence a Dell.

4. ANÁLISES E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões desse estudo, com análise do comportamento de dois cimentos diferentes, o cimento Portland tipo IV (CPIV) e o cimento álcali ativado (CAT), submetidos ao ataque dos sulfatos de sódio e de magnésio simultaneamente.

4.1 Caracterização física das pastas

Foram realizados ensaios de caracterização física das pastas de cimento Portland e cimento álcali ativado. No estado fresco os ensaios realizados foram: Massa específica aparente e Índice de consistência (NBR 7215:2019). No estado endurecido, as pastas foram testadas quanto a absorção de água, aos 7 dias de idade, após passarem por 7 dias de cura úmida em ambiente controlado com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 95 a 100%. Os resultados das propriedades físicas das pastas, anterior a exposição aos sulfatos, é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 – Propriedades físicas das pastas sem exposição à solução de ataque

	Estado fresco		Estado endurecido
	Índice de consistência (mm)	Massa específica aparente (g/cm ³)	Absorção de água (%)
CPIV	342,5	1,81	17,88
CAT	366,0	1,85	25,15

Fonte: Autoria própria.

Nos resultados físicos das pastas de cimento, foi possível verificar que as pastas de CAT se apresentaram 6,4 % mais fluida, além de obter uma absorção 28,9% maior que o cimento Portland. Esta maior absorção, pode ser relacionada a menor produção de compostos hidratados no CAT aos 7 dias (idade do ensaio de absorção), como pode ser visto nos resultados dos ensaios microestruturais, na seção 4.4.5, dado que o CAT, levou um tempo maior que o CPIV para produção de compostos hidratados, tempo esse superior aos 7 dias de idade, quando foram ensaiados a absorção de água. Além disso, a massa específica aparente do cimento álcali ativado foi superior ao cimento de referência, assim como no trabalho de Beltrame *et al.* (2019).

Durante o ensaio de absorção, os corpos de prova à base de CAT apresentaram fissuração e desintegração, mesmo com a temperatura de secagem reduzida para 40 ± 2 °C, como orienta Pinto, Macedo e Medeiros-Junior (2018). Esse resultado pode ser visto na Figura 30.



Figura 30 – Condições físicas das amostras de CAT após ensaio de absorção de água

Fonte: Autoria própria.

Embora tenha ocorrido a desintegração dos corpos de prova de CAT, foi tomado o devido cuidado para não perder partes da amostra, pesando-as com auxílio de cadinhos. O uso de corpos de prova de tamanho reduzido é indicado por Beltrame *et al.* (2020), que testou amostras para absorção em vários formatos, uma vez que gera menor desintegração.

Segundo Deventer *et al.* (2014) e Beltrame *et al.* (2020), a fragmentação do CAT está associada a dessecação severa do gel C-S-H, mesmo em temperaturas reduzidas a 40 °C. Hailong e Rodlinska (2016) complementam que, a incorporação de cátions alcalinos reduz a regularidade de empilhamento das camadas, tornando o material cimentício mais suscetível ao colapso e redistribuição por secagem, devido à ação química e física. Já nas amostras de CPIV essa ocorrência não foi detectada.

4.2 Caracterização mecânica das pastas

No ensaio de resistência à compressão, as pastas de cimento álcali ativado apresentaram desempenho mecânico superior ao cimento Portland em todas as idades, com diferença de 26,1% aos 7 dias, 35,1% aos 28 dias, 30,4% aos 49 dias e 24,2% aos 91, como pode ser visto na Figura 31. Os valores das leituras, bem como o ajuste estatísticos desse ensaio estão descritos no apêndice A.

É possível observar ainda, no gráfico da Figura 31, uma tendência linear de aumento das resistências de ambos os tipos de cimento, com valores da resistência à compressão do CAT significativamente maiores que do CPIV.

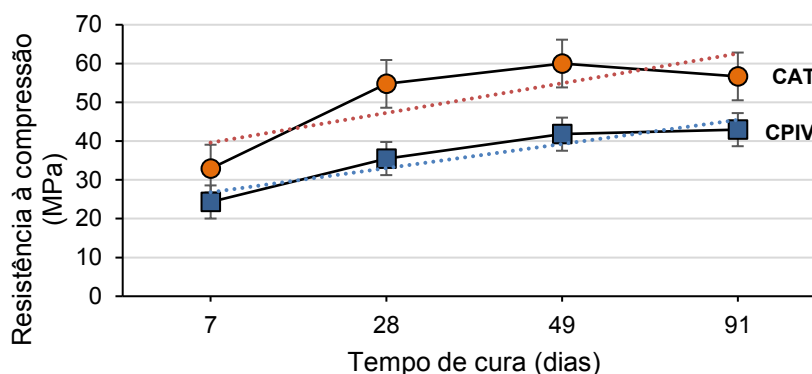


Figura 31 – Resistência à compressão das pastas sem exposição aos sulfatos

Fonte: Autoria própria.

A superação dos resultados de resistência mecânica do CAT sobre o CPIV, era esperada. Assim como o crescimento progressivo das resistências das pastas com o aumento da idade, como mostram as linhas de tendência, tracejadas na Figura 31. Contudo, percebe-se que aos 49 dias de idade, as pastas de CAT sem ataque de sulfatos, superaram o valor de resistência das pastas do mesmo cimento aos 91 dias, em 5,53%.

Essa ocorrência pode ser atribuída a pequenos erros acumulados, como contaminação e falha no adensamento, uma vez que a barra de erros ampara este valor, indicando um coeficiente de variação possível de 8,22% para observação do CAT aos 49 dias, o maior coeficiente de variação do conjunto amostral (ver apêndice A). Ao encontro disso, a linha de tendência do conjunto de dados de resistência à compressão do cimento álcali ativado, indica um crescimento gradual dessa propriedade nas pastas de CAT com o aumento da idade.

A resistência inicial maior do CAT e aumento lento após 7 dias também era um resultado esperado, uma vez que estes comportamentos são típicos dos cimentos álcali ativados (PROVIS, 2018; BELTRAME *et al.*, 2020). Esses resultados podem ser atribuídos aos diferentes mecanismos de hidratação e componentes reativos do CAT (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2006).

De encontro a isso, Komljenovic *et al.* (2013) e Noushini *et al.* (2021) explicam que as escórias álcali ativadas possuem poros menores, assim, o aumento da resistência continuada foi provavelmente resultado da redução da porosidade, devido à hidratação do cimento, formando o gel de silicato de cálcio hidratado modificado com alumínio (C–A–S–H).

Verificou-se ainda que, os dois cimentos atendem a ASTM C1012, pois apresentaram resistência à compressão superior a 20 MPa já aos 7 dias antes da exposição aos sulfatos (32,91 MPa para o CAT e de 24,31 MPa para o CPIV).

4.3 Calor de hidratação

A Figura 32 apresenta o calor de hidratação total liberado pelas pastas durante os 7 primeiros dias de hidratação. Nesse gráfico, observa-se a distinção da curva da pasta de CAT em comparação ao CPIV, o qual liberou menor calor durante todo período.

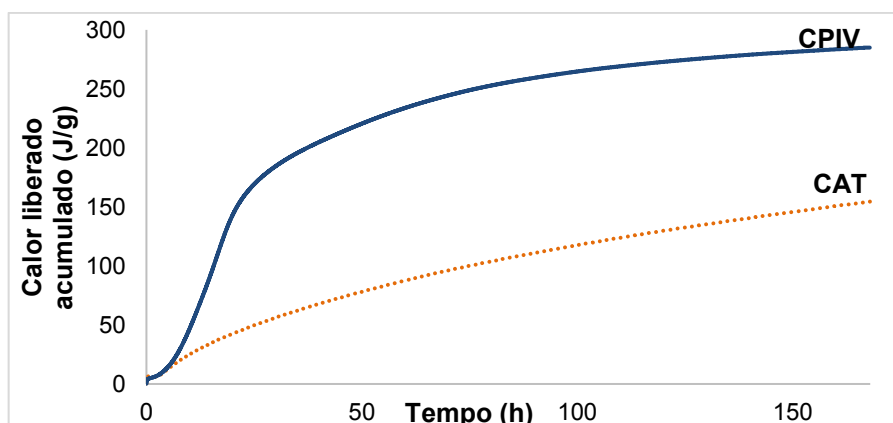


Figura 32 – Calor de hidratação total liberado das pastas de CAT e CPIV até 7 dias

Fonte: Autoria própria.

Em concordância, ao analisar a taxa de liberação desse calor, (Figura 33) verificou-se que as curvas possuem grandes variações nas primeiras 40 horas.

O primeiro pico do CAT, observado na análise, corresponde àquele que ocorre no instante da mistura do ativador com escória, ele corresponde a dissolução inicial da escória. A taxa de liberação de calor é alta, devido à elevação do pH e da temperatura na mistura inicial.

O segundo período, entre o pico inicial e o segundo pico, chamado de período de indução é caracterizado, de forma geral por uma baixa taxa de calor liberado que é consequência de um período de baixa reatividade.

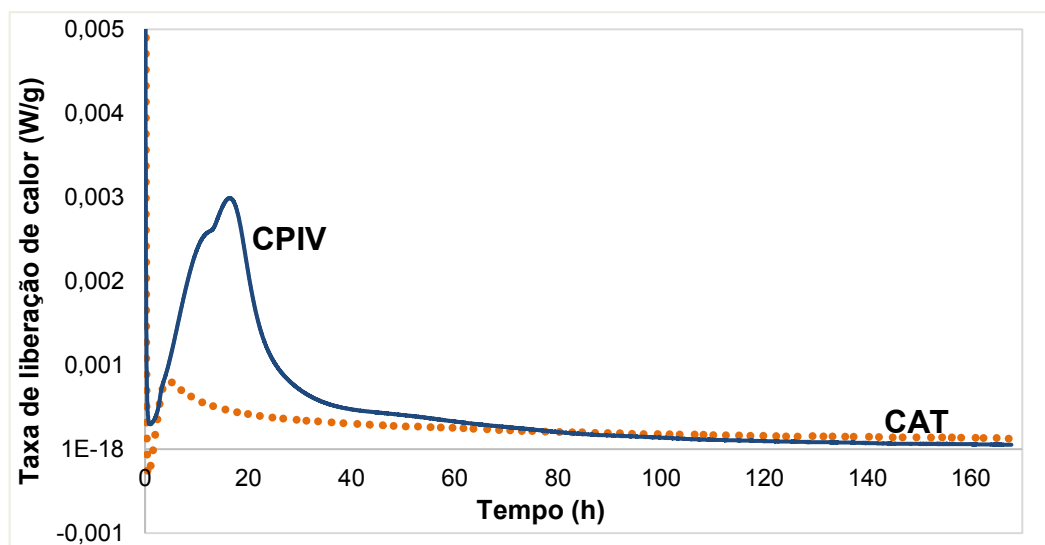


Figura 33 – Calor de hidratação total liberado das pastas de CAT e CPIV até 7 dias

Fonte: Autoria própria.

O segundo pico, representa a maior taxa de calor liberada durante a reação dos cimentos. Essa taxa é alta, devido à elevação do pH e da temperatura na mistura inicial, foi o período de enorme reatividade, que resultam na grande precipitação dos produtos hidratados, formando os principais compostos como o C-S-H.

Por fim, quando as pastas entram no estágio final, a fase de aceleração seguida da desaceleração, que é quando o material entra no estágio final da hidratação. Posterior a desaceleração, as amostras entram num estágio de baixa reatividade, porém com ganho de resistência. (LANGARO *et al.*, 2020).

Enquanto a pasta de CAT teve seu pico máximo de liberação de calor em torno das 4 horas, o CPIV, teve seu pico mais tardio, em torno de 17 horas após o início do ensaio, a rápida liberação de calor do CAT é confirmada por Wang, Wang e Huang (2020) e Langaro *et al.* (2020).

A Tabela 14 apresenta os dados de tempo de pega, período de indução e os valores de calor total liberado para cada mistura, extraídos dos gráficos já apresentados.

Após o período de monitoramento, a pasta de CPIV teve um valor de calor de hidratação acumulado 45,61% maior que a pasta de CAT. Sendo assim, é possível dizer que a amostra de referência, é a mistura com maior formação de produtos hidratados até essa idade

Tabela 14 – Dados de tempo de pega, período de indução e calor liberado das pastas submetidas ao calorímetro

	TEMPO DE PEGA		INDUÇÃO			CALOR LIBERADO (J)	
	INÍCIO	FIM	INÍCIO	FIM	DURAÇÃO	PICO PRINCIPAL	TOTAL
CAT	60min	4h 40min	20min	50min	30min	149	155
CPIV	75min	17h 30min	30min	60min	30min	221	285

Fonte: Autoria própria.

Quanto ao tempo de início de pega, o CPIV iniciou pouco depois do CAT e terminou 12h e 50min depois. Depois de 60 horas de hidratação, ambas as pastas apresentam uma quantidade similar de calor. Mesmo assim, o tempo de início de pega do CAT é considerado rápido e é comprovado pelos estudos de Wang, Wang e Huang (2020). No cenário de ambientes sulfatadas, a pega rápida do cimento álcali ativado se torna interessante para impedir a entrada precoce dessas substâncias no interior da matriz cimentícia, já nas primeiras horas após concretagem.

Contudo, Neville (2014) afirma que a alta liberação de calor nos concretos pode ser prejudicial uma vez que após realizar a reação de hidratação, que é exotérmica, a matriz cimentícia resfria e devido à alta diferença de temperatura pode vir a fissurar.

4.4 Avaliação do efeito combinado no ataque das pastas de cimento.

Essa seção compreende os principais resultados, nos quais, as pastas tanto de cimento álcali ativado quanto de cimento Portland resistente a sulfatos, apresentaram ao serem expostas ao ataque combinado de sulfatos de sódio e de magnésio. Paralelo aos resultados descritos foi feita, em cada item da seção uma análise que compara estes resultados com os obtidos por Beltrame *et al.* (2020), que analisaram o ataque isolado dos sulfatos nos mesmos cimentos dessa pesquisa.

4.4.1 Aspecto visual das pastas após imersão na solução

Em paralelo ao ensaio de variação dimensional e de massa, as amostras tanto de cimento álcali ativado (CAT) quanto de cimento Portland (CPIV) foram inspecionadas visualmente. O aspecto dos corpos de prova aos 91 dias é ilustrado na Figura 34.

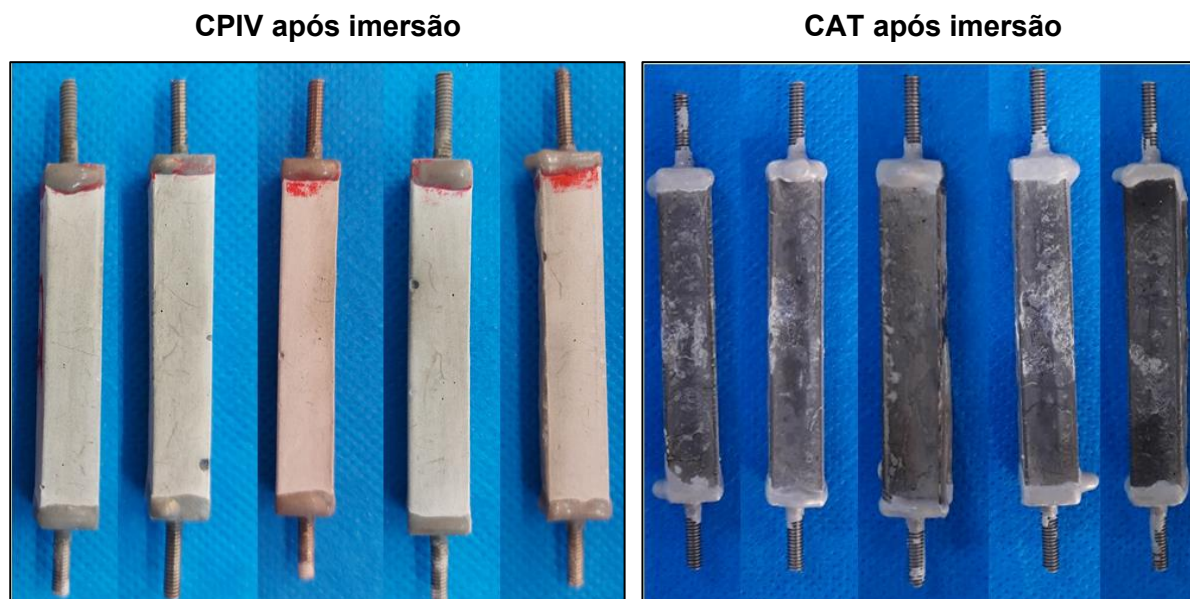


Figura 34 - Aspecto físico das amostras após 91 dias de imersão na solução de ataque
Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise visual dos corpos de prova, foi possível verificar além da fissuração, o acúmulo de precipitados esbranquiçados na superfície dos corpos de prova de CAT ao final do processo de ataque, indicando a formação de Brucita, que é o produto do ataque do $MgSO_4$ ao $Ca(OH)_2$ do CAT.

De acordo com a literatura, este é o aspecto de um material cimentício atacado por sulfatos (NEVILLE, BROOKS 2013, DYLER, 2014) e é um resultado esperado, uma vez que o CAT se mostra extremamente sensível ao íon de magnésio, como tratado na revisão bibliográfica deste trabalho. Contudo, as amostras de cimento álcali ativado não ficaram com aspecto enegrecido, tampouco soltaram lascas como previsto por Beltrame *et al.* (2020) e Ismail *et al.* (2012) no estudo isolado do ataque por sulfato de magnésio ao CAT.

Por outro lado, os corpos de prova de Cimento Portland tipo IV, além de não desenvolverem as deposições de tom claro, tiveram fissuras de tamanho menor aos 91 dias de exposição. Essa característica pôde ser verificada, uma vez que as fissuras nos corpos de prova de CPIV têm coloração mais clara e com aspecto superficial, enquanto as fissuras do CAT possibilitam a visualização de camadas mais profundas do corpo de prova, resultando em uma abertura com coloração escura.

Contudo, embora maiores, a quantidade de fissuras por cm^2 de amostra, foi menor no CAT. Estas características podem ser examinadas na Figura 35, que compara a aparência das fissuras dos diferentes cimentos.

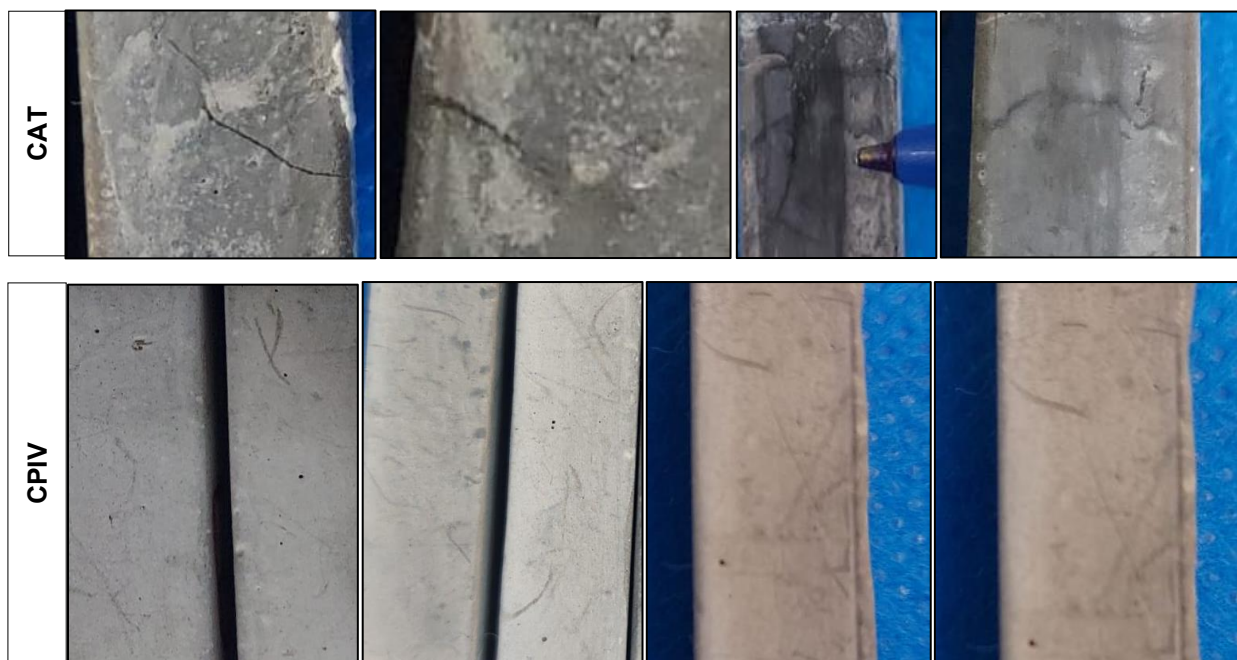


Figura 35 – Diferença entre fissuras das amostras

Fonte: Autoria própria.

Por isso, observou-se uma modificação no aspecto visual das amostras tanto de CAT quanto de CPIV após 91 dias de exposição a solução agressiva, contudo não houve degradação severa, tampouco lascamentos ou mudança de cor. Essa ideia é reforçada pela Figura 36 a qual ilustra o aspecto antes e após o ataque da solução de sulfatos aos corpos de prova.

O processo de deterioração visível das amostras, teve início no 5º dia de exposição, tanto para as amostras de CAT, quanto para as de CPIV. Porém, a resposta visível entre as amostras de cada cimento foi diferente. Os corpos de prova à base de cimento Portland apresentaram um desvio do eixo (“empenamento”) (Figura 37), esse resultado é confirmado pela avaliação da expansão por meio do relógio de medição, no qual detectou-se uma redução do comprimento livre dos corpos de até 0,013% (ver Figura 38 e Apêndice B).

Essa diminuição do comprimento do prisma, devido ao desvio do eixo, pode ter influenciado nos resultados da variação de comprimento das amostras, dando falsa indicação de retração. Enquanto isso, as amostras de CAT, ao 5º dia de exposição, apresentaram fissuras nas extremidades dos prismas, como pode ser visto na Figura 36.

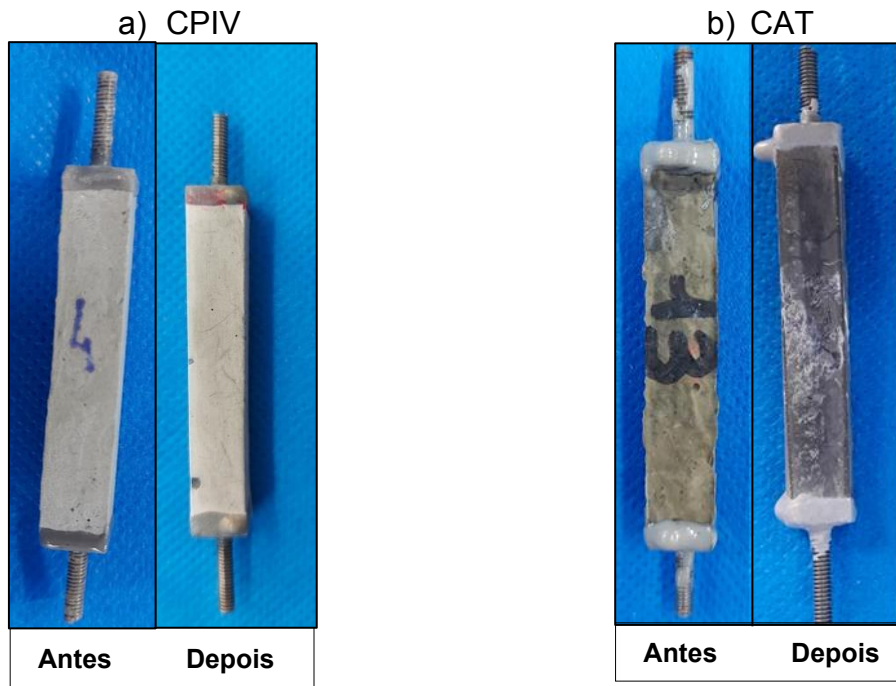


Figura 36 - Antes e depois de 91 dias de exposição das amostras

Fonte: Autoria própria.



Figura 37 – Empenamento e fissuração das amostras

Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que as amostras cúbicas de dimensão 3 x 3 x 3 cm, que também estavam expostas ao ataque de sulfatos não apresentaram alterações visuais. Isso pode ter ocorrido devido a maior dimensão das amostras que dificulta a penetração dos íons no interior da matriz cimentícia.

A fissuração superficial ocorrida nas amostras de CAT já na primeira semana, pode ser atribuída a ação direta do sulfato de magnésio, que quando estudado de forma isolada por Beltrame *et al.* (2020), apresentou fissuras nas extremidades das amostras também nas idades iniciais, ao contrário do Na_2SO_4 , que tem potencial para

melhorar o processo de hidratação do CAT uma vez que serve como ativador alcalino deste tipo de aglomerante (ISMAIL *et al.*, 2012; BELTRAME *et al.*, 2020). Além disso, essas fissuras contribuíram para a entrada da solução de ataque no interior da matriz cimentícia intensificando a ação dos íons de sulfato, sódio e magnésio aos componentes do cimento, corroborando para a formação dos compósitos esbranquiçados.

Nos resultados de Beltrame *et al.* (2020), houve desvio do eixo na segunda semana, nas amostras de CAT, quando atacadas apenas por sulfato de magnésio. Pode-se sugerir então, que no atual estudo, a presença do sulfato de sódio na mistura impediu o empenamento das amostras de CAT, devido ao sódio servir como reserva alcalina para o CAT, possibilitando assim maior hidratação deste cimento.

4.4.2 Análise do ataque combinado pelos íons da solução

As pastas de cimento Portland tipo IV e cimento álcali ativado, foram expostas ao ataque de sulfato, sódio e magnésio por 91 dias, iniciando aos 7 dias de idade e cura úmida. Na Figura 38 são apresentadas as médias semanais da variação dimensional as amostras analisadas, partindo da leitura inicial do comprimento.

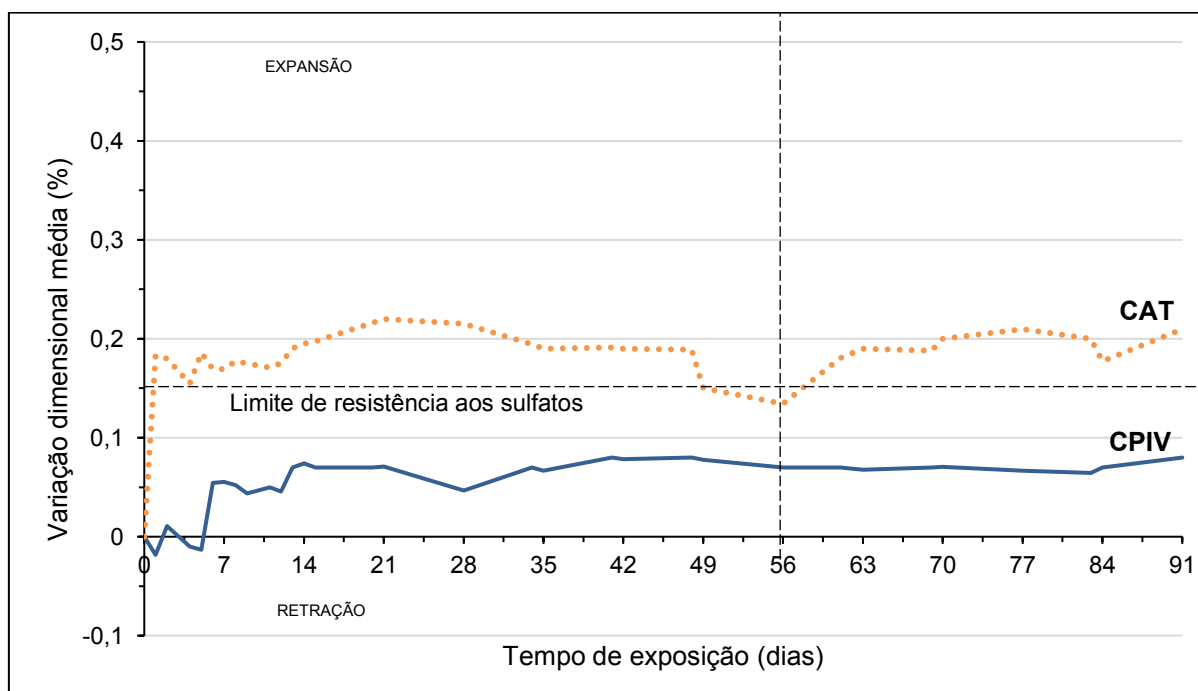


Figura 38 – Comportamento dimensional das pastas de CAT e CPIV expostas a solução de ataque.

Fonte: Autoria própria.

É possível notar, pelo gráfico da figura 38 que a expansão do CPIV foi inferior a expansão do CAT durante todo o tempo de exposição, mantendo-se sempre inferior a 0,15% durante as observações, incluindo aos 56 dias, parâmetro o qual é utilizado, segundo a metodologia de Aleksic (2010), para classificar os cimentos como altamente resistentes a sulfatos.

Por outro lado, o cimento álcali ativado, embora tenha tido expansão inferior a 0,15% aos 56 dias de exposição, apresentou-se com expansão superior a 0,15% já no 5 dia de ensaio e essa superioridade se manteve praticamente durante todo o processo, comportamento o qual, classifica o CAT como não resistente a sulfatos de sódio e de magnésio combinados.

Logo no primeiro dia de análise dimensional, o comportamento do cimento álcali ativado e do cimento Portland tipo IV foi diferente. O CAT apresentou expansão, enquanto o CPI V, retração. O comportamento de retração do CPIV perdurou até o 5º dia de imersão na solução sulfatada, assim como pode ser visto, na inspeção visual, o empenamento da amostra desse cimento o que leva a uma falsa retração.

Este fenômeno está associado a deformações físicas não visíveis macroscopicamente, uma vez que não há relatos na literatura de que o sulfato de sódio ou de magnésio sirvam como ativadores cimentícios do cimento Portland. A partir do 5º dia, o CPIV apenas expandiu.

Já o cimento álcali ativado, teve comportamento expansivo durante todo tempo de análise. Foi possível perceber, através da variação do comprimento das amostras, que a expansão do cimento álcali ativado foi de até 93, 8% maior que a expansão do CPIV.

Esse fenômeno inicial do CAT pode ter sido ocasionado pela entrada de solução de água nos poros das amostras, já que estes foram curados sem imersão em água e ao contrário dos prismas de CPIV receberam cura apenas superficial, pois permaneceram no molde durante os 7 dias de cura, e também, pelas fissuras observadas logo no início da exposição dos espécimes das bordas próximas a resina, que facilitaram a entrada de solução para o interior da matriz de cimento nos dias seguintes (ISAIA, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Além disso, é possível denotar que a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, subproduto da hidratação dos silicatos (C_2S e C_3S) no CPIV, tenha contribuído para evitar danos maiores. Segundo Bakharev *et al.* (2002), a oferta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandita) nos cimentos Portland contribui para redução da descalcificação do C-S-H, sendo assim

as composições com menores teores de Portlandita, estão mais passíveis de um grau de ataque mais severo (SOUZA, 2016).

Ademais, apenas com a análise visual e dimensional, já é possível verificar a formação de produtos expansivos no interior das amostras de CAT, visto a formação de camadas esbranquiçadas nos corpos de prova do cimento em questão, o que leva a crer que estes compostos sejam expansivos.

Em concordância com os resultados observados, Souza (2016) verificou em seus estudos que a exposição do cimento Portland aos sulfatos ocasiona expansão, contudo, as composições com maiores teores de aluminatos, neste caso o CAT, estão mais suscetíveis ao ataque por sulfatos.

Nos estudos de ataque por sulfatos isolados sobre CPIV e CAT, feito por Beltrame *et al.* (2020), o CAT se mostrou mais resistente ao Na_2SO_4 quando comparado ao CPIV, porém altamente sensível ao MgSO_4 . Nesse mesmo estudo, no ataque por Na_2SO_4 a expansão do CAT foi sempre menor que a do CPIV e inclusive houve períodos de retração dos prismas, devido a hidratação continuada do CAT na presença do Na_2SO_4 que serve como ativador alcalino (ISMAIL *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2006).

Contudo, na presença do MgSO_4 , a expansão do CAT foi maior que a expansão do CPIV chegando até a perda de amostras, devido ao desprendimento de lascas dos prismas. Com esse comparativo, é possível verificar que na presente pesquisa, embora o CAT tenha apresentado maior expansão que o CPIV no ataque combinado de sulfatos, o sulfato de sódio contribuiu ainda para amenizar o efeito do magnésio, nocivo ao CAT, evitando enegrecimento, desprendimento de partículas e grandes fissuras causadas por este cátion ocorridas nos estudos de Beltrame *et al.* (2020) e Ismail *et al.* (2012).

A análise estatística comparativa entre as médias da variação dimensional das pastas de CAT e CPIV, durante o período de exposição aos sulfatos (de 0 a 91 dias), indicaram diferença significativa para o nível de significância de 5% em ambos os cimentos.

4.4.3 Análise da variação de massa das pastas expostas à solução de ataque

A variação de massa dos corpos de prova de cimento Portland e de cimento álcali ativado também foi monitorada durante a exposição aos sulfatos, por 91 dias, o resultado é ilustrado na Figura 39.

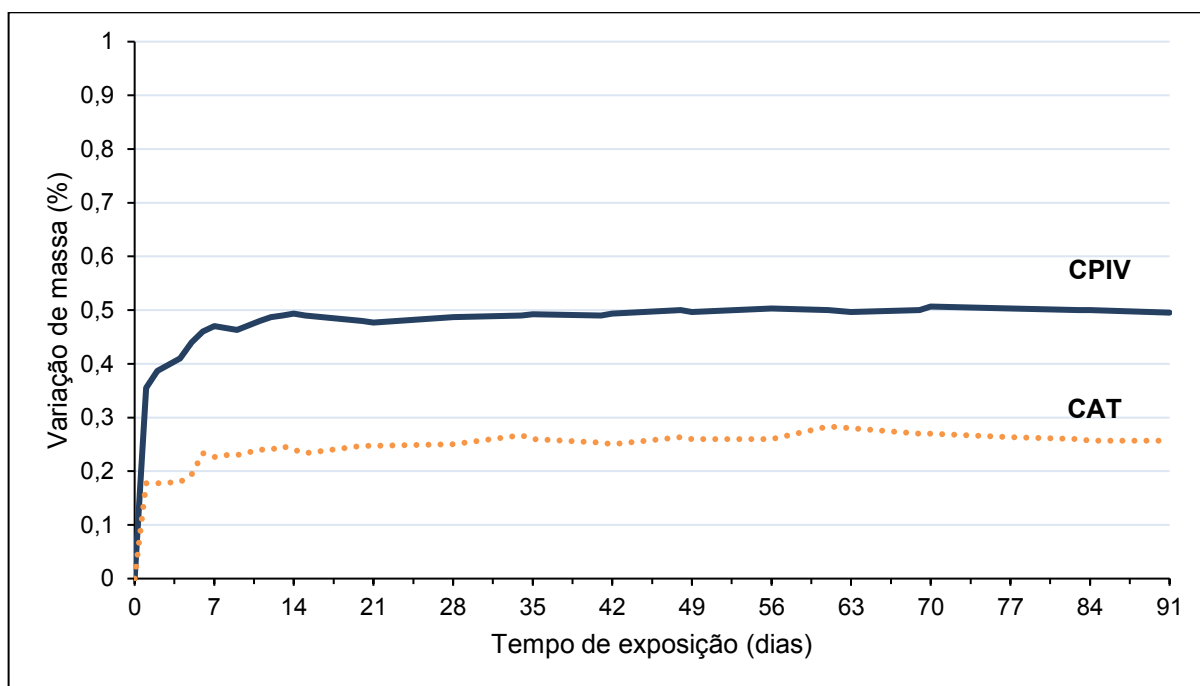


Figura 39 –Variação de massa das amostras expostas ao ataque da solução sulfatada.
Fonte: Autoria própria.

Percebeu-se que os prismas de ambos os cimentos tiveram acréscimo de massa em seu peso inicial (Figura 39). Contudo, é notável que o aumento de massa das amostras de CPIV foi aproximadamente o dobro do acréscimo ocorrido nos prismas de CAT.

Porém, ambas as variações são inferiores a 1%, o que é considerado por Aleksic (2010), um indicativo de resistência a sulfatos. O ganho de massa pode ser atribuído à absorção do sulfato e do magnésio em produtos reagidos e/ou formação de brucita, gesso ou outro magnésio e/ou sulfato (YE; CHEN; HUAND, 2019), visto que os cimento Portland apresenta formação de poros maiores que o CAT, facilitando a absorção de solução, além de terem tipo maior fissuração nos primeiros dias de exposição.

A fissuração de ambas as amostras ao longo do tempo, possivelmente contribuiu para a entrada de solução no interior da matriz cimentícia, aumentando

também o peso das amostras. Portanto, a incorporação da solução é possivelmente a formação de compósitos, como cristais de gipsita conforme relatado por Bakharev *et al.* (2002) e Ismail *et al.* (2012), podem ser a razão do aumento de massa nos prismas.

Embora não tenha ocorrido grande expansão nos espécimes de CPIV, há fortes indícios de que a estrutura destas pastas tenha sido alterada, principalmente após a segunda semana de expansão (9º dia) devido ao seu grande aumento de massa a partir dessa data. Este resultado também foi observado por Beltrame *et al.* (2020), que atribuíram esta resposta a ação do sulfato de magnésio.

O menor aumento de massa do CAT comparado ao CPIV, pode ter ocorrido devido a lixiviação do ativador alcalino na solução permitindo a entrada de solução no sistema ou pela hidratação continuada do cimento álcali ativado e fechamento de poros pelos produtos hidratados, o que também ocasionaria expansão, mediante a ação do sulfato de sódio como ativador alcalino, bloqueando a entrada da solução na rede de poros, essa hipótese é reforçada pelo fato dos materiais cimentícios à base de CAT possuírem poros menores e, conseqüentemente, menor permeabilidade, ou seja, menor penetração de íons agressivos, em comparação ao cimento Portland, como é reconhecido na literatura.

Assim, verifica-se que os resultados da análise visual, de expansão dimensional e de massa, estão coerentes entre si.

A análise estatística comparativa entre as médias da variação de massa das pastas de CAT e CPIV, durante o período de exposição aos sulfatos (de 0 a 91 dias), indicaram diferença significativa para o nível de significância de 5% em ambos os cimento e normalidade segundo teste de *Shapiro-Wilk*.

4.4.4 Resistência à compressão das pastas após ataque por sulfatos

A resistência à compressão das pastas de CAT e CPIV foram obtidas aos 7, 49 e 91 dias (sem exposição aos sulfatos) e aos 49 e 91 dias após a exposição aos sulfatos de sódio e de magnésio. Os resultados estão apresentados na Figura 40.

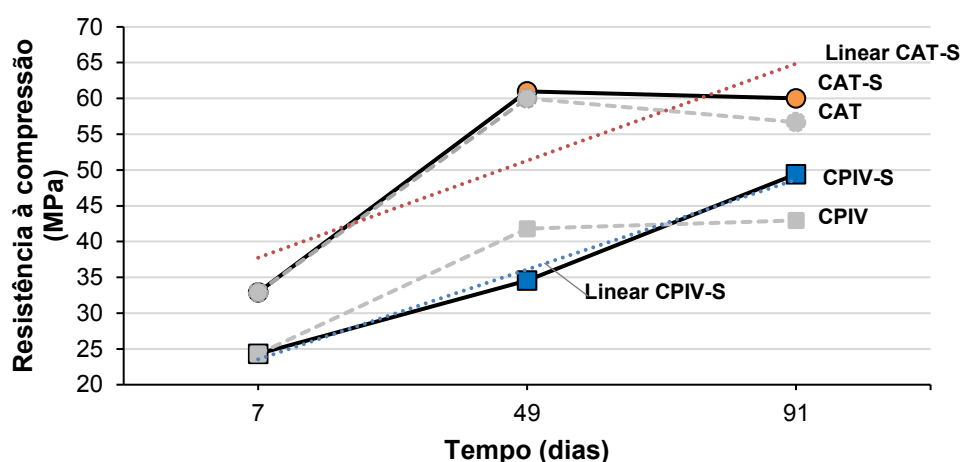


Figura 40 – Resistência à compressão das pastas expostas aos sulfatos

Fonte: Autoria própria.

É possível notar que os cimentos álcali ativados, mesmo os expostos aos sulfatos, apresentaram resistência mecânica superior ao CPIV em todas as idades, tanto na cura úmida quanto na solução de ataque. Essa diferença atingiu 43,3%, nas resistências aos 49 dias, sob exposição à solução de ataque.

O aumento da resistência mecânica tanto no CAT quanto no CPIV, após serem expostos aos íons de sulfato, indica a provável formação de compostos hidratados, como o C-S-H e o C-A-S-H no caso das escórias, que fortaleceram a matriz cimentícia ao longo do tempo, quanto a resistência mecânica.

Nas amostras de CAT, a resistência à compressão dos cubos expostos aos sulfatos, aumentou 46%, do 7º dia de cura úmida para o 49º de exposição e aos 91 dias se manteve. Esse resultado está coerente com o estudo de Bakharev *et al.* (2002), pois o aumento da resistência à compressão dos concretos com cimento álcali ativado, foi atribuído a hidratação contínua na presença dos sulfatos de sódio que serviu como ativador alcalino na matriz cimentícia, o que segundo Komljenovic *et al.* (2013), resulta na menor permeabilidade, devido ao preenchimento dos poros com gel C-S-H, impedindo parcialmente os agentes agressivos penetrantes.

Dessa forma, o aumento da resistência mecânica do CAT, pode ser atribuída a dois fatores, a redução da porosidade, devido à formação de produtos da reação entre o cimento e o meio sulfatado ou ainda a reação de ativação alcalina devido o sulfato de sódio.

Ao analisar o ataque do sulfato de sódio e de magnésio separadamente sobre o CAT, Beltrame *et. al.*, (2019) concluíram que o sulfato de magnésio foi benéfico para

resistência mecânica, aumentando seu valor ao passar do tempo e o efeito no CPIV, foi totalmente deletério, desintegrando as amostras. Sendo assim, é possível constatar que as substâncias agindo juntas o sulfato de sódio impediu a redução da resistência mecânica pelo Magnésio, propiciando a hidratação contínua do cimento, fechando parcialmente os poros, dificultando o acesso do magnésio, o qual é ligeiramente maior que o sódio, à matriz cimentícia.

O cimento Portland, também apresentou aumento da resistência mecânica, mesmo exposto à solução de ataque, ultrapassando as pastas CPIV sem ataque, em 15,1%, aos 91 dias. Embora no trabalho de Beltrame *et al.* (2019), o ataque tanto pelo sulfato de sódio, quanto pelo sulfato de magnésio, tenha gerado queda na resistência mecânica das pastas de CPIV, os trabalhos recentes de Zao *et al.* (2021) indicam que o magnésio nos ambientes sulfatados, retarda a degradação causada por ataque de sulfatos, aumentando a capacidade de resistência do concreto à fissuração.

O aumento da resistência à compressão de ambos os cimentos, condiz com o aumento de massa apresentado pelas amostras, indicando densificação da matriz cimentícia, com compostos hidratados, que contribuem na resistência mecânica do concreto. Sendo assim, esses resultados indicam que, possivelmente, os cimentos de CAT e CPIV sofreram alterações microestruturais após serem expostos aos sulfatos de sódio.

4.4.5 Análise microestrutural das pastas expostas a solução de ataque

As análises microestruturais das pastas de cimento álcali ativado e cimento Portland foram realizadas nas idades de 7 dias (antes da exposição) e aos 49 e 91 dias de exposição aos sulfatos de sódio e de magnésio combinados. As avaliações foram obtidas por intermédio dos ensaios de difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Os resultados estão apresentados de acordo com o tipo de cimento (CAT e CPIV).

4.4.5.1 Difração de Raios-X

A Figura 41 apresenta o difratograma das pastas de cimento Portland expostas a solução de ataque após 49 e 91 dias.

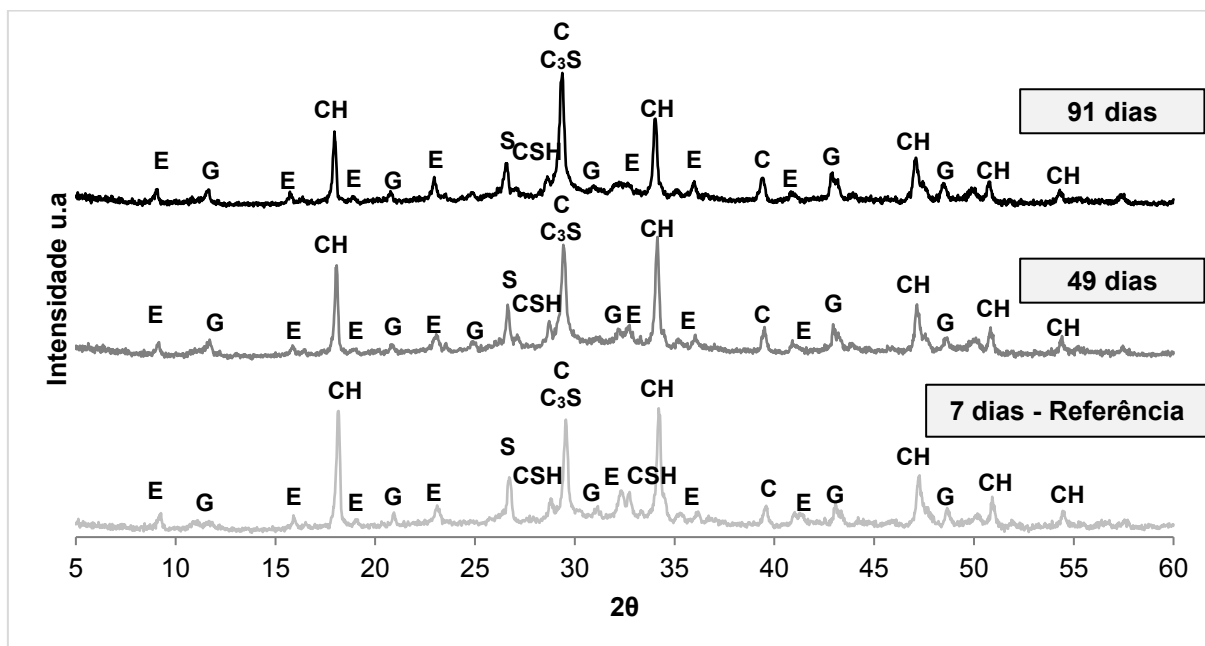


Figura 41 – Difratoograma da pasta CPIV exposta ao ataque combinado de sulfatos. (G=gipsita, E= etringita, C_3S =silicado tricálcico, C=calcita, CH=hidróxido de cálcio, CSH=silicato de cálcio hidratado)

Fonte: Autoria própria.

Nota-se, pelo difratograma, uma redução da intensidade dos picos de hidróxido de cálcio, como fica evidente nos picos próximos a 18° , 33° e 48° 2θ . Associada a diminuição do CH, está o aumento da etringita, que cresceu consideravelmente dos 49 dias de exposição para os 91 dias.

Houve ainda um aumento nos picos da gipsita, porém em menor intensidade comparados com os picos da etringita. Esses resultados são compatíveis com os dados da literatura e Beltrame *et al.* (2020) a qual explica que neste estágio, a formação da gipsita e da etringita é de natureza expansiva, devido aos cristais serem formados nos poros das pastas endurecidas, ocasionando tensões internas que confirmam a expansão e aumento de massa.

O aumento da etringita foi atribuído ao consumo dos aluminatos de cálcio hidratado (C_3AH_6) presentes na composição química do cimento estudado, originados pela hidratação do C_3A . Quanto a menor expansão do cimento Portland, em relação ao CAT, de acordo com Souza (2016), a redução da relação C_3A/C_4AF do CPIV amortiza o processo de expansão quando exposto ao Na_2SO_4 , pois a produção de etringita a partir do C_4AF ocorre em períodos de tempo muito superior ao do C_3A .

A presença desses produtos expansivos justifica as fissuras observadas nas amostras do CPIV, principalmente com a presença da etringita. Segundo Mehta e Monteiro (2014), a solução de sulfato de sódio reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar a gipsita, enquanto a reação com o C_3AH_6 resulta na formação de etringita.

Nota-se que mesmo o cimento Portland sendo caracterizado como resistente a sulfatos, devido a incorporação de maior quantidade de materiais suplementares (pozolânicos) e redução do C_3A na composição química desses cimentos, houve ainda produção significativa de produtos expansivos nas pastas desse cimento. Em contrapartida, Bakharev *et al.* (2002) explica que em cimentos resistentes a sulfatos com baixo teor de C_3A , a formação desses componentes é mínima.

É possível verificar ainda que o pico de C-S-H, em torno de $37^\circ 2\theta$ foi extinto na exposição das pastas de CPIV aos sulfatos. Isso pode ser atribuído ao fato do MgSO_4 reagir primeiramente com o hidróxido de cálcio, e após esgotado, ocorre a descalcificação do C-S-H para formação da gipsita e essa oferta adicional do hidróxido de cálcio nos cimentos Portland contribui para reduzir a descalcificação do C-S-H no ataque por sulfatos (BAKHAREV *et al.*, 2002).

Segundo KOMLJENOVIC *et al.* (2013) a etringita é estável a um pH de 11,5, instável ao pH de 10 e altamente instável a um pH de 6 e, à medida que o pH é reduzido, a etringita se decompõem e o produto de reação dominante é a gipsita. Assim, como a etringita parece ser o produto dominante até o final dos ensaios, é provável que a mistura de sulfatos não reduziu o pH consideravelmente para decompor a etringita, o que justifica o pequeno aumento da gipsita e a pequena redução do pico de C-S-H. Por outro lado, há relatos de que o ataque é retardado pelo bloqueio dos poros devido à deposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ juntamente com a gipsita (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A calcita também foi visualizada nestas amostras, em torno de $40^\circ 2\theta$, assim como nos resultados de Beltrame *et al.* (2020), para o ataque de CPIV por MgSO_4 . Portanto, é notável que o ataque combinado por sulfatos ao cimento Portland tipo IV é atenuado, quando comparado ao ataque dos sulfatos separadamente.

Em relação ao difratograma do cimento álcali ativado, a Figura 42 apresenta os resultados das pastas deste cimento, expostas a solução de ataque após 49 e 91 dias.

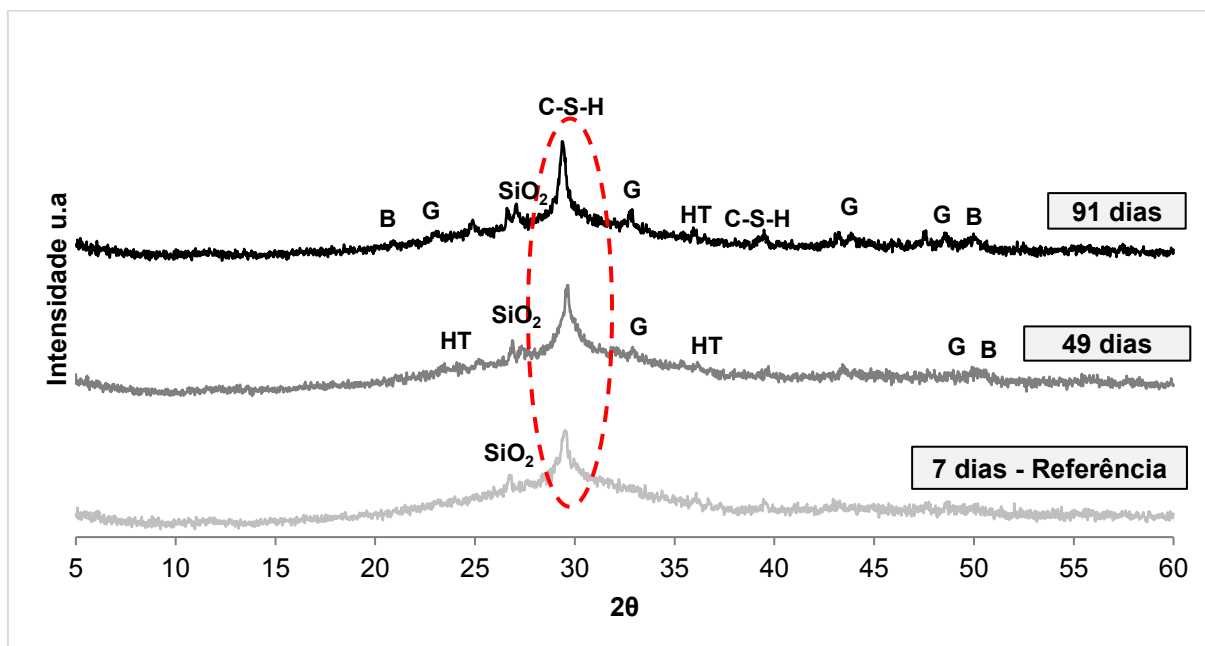


Figura 42 – Difratograma da pasta CAT exposta ao ataque combinado de sulfatos. (G=gipsita, HT=hidrotalcita, B=brucita, C-S-H= silicato de cálcio hidratado, SiO₂=Micro sílica)

Fonte: Autoria própria.

A partir deste ensaio, verificou-se que a intensidade do principal pico de C-S-H dos cimentos álcali ativados estão próximos a $29,72^\circ 2\theta$, resultado que está de acordo com os estudos de Frare e Angulski (2020). Além disso, a hidrotalcita foi localizada próximo de $23,26^\circ$ e $35,88^\circ 2\theta$ aos 49 dias de idade e 42 de exposição. Essas fases também foram identificadas por Langaro *et al.* (2020), com pico de C-S-H localizado próximo de $29-30^\circ 2\theta$ e 95 hidrotalcita de 23° e $35^\circ 2\theta$.

Na figura 42 fica evidente que o pico do C-S-H apresentou maior cristalinidade após a exposição a solução de ataque, indicando que os sulfatos não afetaram essa estrutura durante a exposição.

Esse resultado confirma o aspecto visual verificado nas amostras com aumento de peso, formação de precipitados esbranquiçados e aumento da resistência à compressão obtida após a exposição.

O aumento dos picos de C-S-H dos cimentos álcali ativados foi relatado também por Ismail *et al.* (2012), que expôs suas amostras ao ataque de sulfato de sódio, o que evidencia a melhora da resistência mecânica devido a esse sulfato em específico.

De acordo com Komljenovic *et al.* (2013), quando o cimento de escória álcali ativado é exposto ao Na₂SO₄, o conteúdo de sódio da solução é diminuído

intensamente nos 30 dias iniciais, podendo ter sido absorvido parcialmente pelo C-S-H. Isso justificaria a pequena incidência de produtos expansivos como a gipsita e etringita, principalmente até os 42 dias de exposição, uma vez que o Ca e o Al podem estar ligados quimicamente ao C-S-H, isto é, indisponível para reação com os sulfatos.

Diferentemente do trabalho de Beltrame *et al.* (2020) que indicou grande quantidade de cristais de gipsita no cimento álcali ativado atacado por $MgSO_4$, e redução significativa do pico principal de C-S-H, o estudo do ataque combinado deste sulfato com o sulfato de sódio atenuou estes resultados expansivos, evitando a formação em grande escala desses produtos.

A brucita foi identificada com picos relativamente baixos próximos de $21,0^\circ$ e em torno de $51,0^\circ$, este último nas duas idades, 49 e 91 dias, como já era previsto na literatura de Dyeler (2014).

A presença da brucita reduz o pH da solução de poro e para manter a estabilidade do sistema, é provável que o C-S-H tenha liberado Ca para a solução, descalcificando-o. Há relatos também de que, se o pH é reduzido intensamente, os íons de magnésio podem ser incorporados ao C-S-H, substituindo os íons Ca por íons Mg, formando o M-S-H, que está associado à baixa resistência (ALEKSIC, 2010; DRIMALAS, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2014; SANTHANAM *et al.*, 2001; SILVA, 2015; SOUZA, 2006), isso explica o fato da resistência mecânica das pastas de CAT, aos 91 dias de idade, após ataque, não ter aumentado.

Assim, essa análise confirma que a gipsita foi o principal produto responsável pela estagnação da resistência mecânica das amostras após 49 dias e formação de precipitados esbranquiçados.

Em todas as idades foi observado um pico crescente em torno de $27,0^\circ$ 2θ atribuído ao gel de sílica, a micro sílica, que pode ter sido originado como subproduto da reação entre o $MgSO_4$ e o C-S-H. Sabe-se que quando se mistura água com o cimento formam-se vários compostos, entre eles os silicatos hidratados de cálcio (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (C-H). O C-S-H é o composto que dá resistência ao concreto.

Além disso, a formação de dióxido de silício (SiO_2) pode ter auxiliado no aumento da resistência mecânica das pastas de CAT, uma vez que, segundo Bomfim *et al.* (2021) a presença de Sílica na mistura gera uma reação química com o C-H formando mais C-S-H, que é responsável pelo aumento de resistência no concreto.

Ademais, devido a dimensão da sílica, que é 100 a 150 vezes mais fina que o cimento, esta pode ter preenchido os vazios criados pela água livre na mistura cimento + água. Sendo assim, a impermeabilidade aumenta muito porque a sílica reduz o número e o tamanho dos poros capilares que permitiriam a infiltração dos agentes externos agressivos (BOMFIM *et al.*, 2021).

No DRX do CAT não foi constatado a presença da etringita. É provável que o Al participe na formação de géis tipo C-A-S-H, por conseguinte menos disponível para formação da etringita e pelas escórias apresentarem alto teor de alumínio, que não estão disponíveis para as reações por estarem incorporados nos géis de hidrotalcita ou no C-S-H (BAKHAREV *et al.*, 2002; ISMAIL *et al.*, 2012). A formação da gipsita e ausência de etringita nos cimentos álcali ativados expostos ao ataque por sulfatos também foi indicado por Bakharev *et al.* (2002) e Beltrame *et al.* (2020).

4.4.5.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A partir das análises térmicas (TG/DTG) foi possível identificar os produtos formados pela exposição das amostras aos sulfatos de sódio e de magnésio, e correlacionar com os resultados do DRX.

Os ensaios foram realizados nas pastas de CAT e CPIV aos 7 dias de idade para referência, antes da exposição aos sulfatos e aos 49 e 91 dias expostas aos sulfatos.

Na Figura 43 são apresentadas as análises do DTG do cimento CPIV resistente a sulfatos exposto a solução de ataque após 49 e 91 dias, onde CPIV é o cimento Portland referência, exposto a cura úmida por 7 dias e 49CPIV – S e 91CPIV – S são cimento Portland aos 49 e 91 dias de idade respectivamente, expostos a solução de ataque.

É possível perceber, pela intensidade dos picos, que a quantidade de C-S-H após 49 e 91 dias na solução sulfatada foram menores que o mesmo pico na amostra de referência. Nota-se ainda que a partir de 49 dias, a intensidade do pico do C-S-H reduziu, enquanto a intensidade do pico da gipsita aumentou (decomposição da gipsita observada em torno de 120°C). Este resultado está de acordo com Beltrame *et al.* (2020) que observaram um aumento da gipsita no cimento Portland resistente a sulfatos exposto ao NaSO₄. Segundo Bakharev *et al.* (2002) e Ismail *et al.* (2012), a

gipsita começa a se decompor entre 110°C e 150°C e a precipitação desse produto pode estar associada com a descalcificação do C-S-H. Assim, com esses resultados parece evidente que ocorreu a descalcificação do C-S-H e formação da gipsita como produto da reação com os sulfatos.

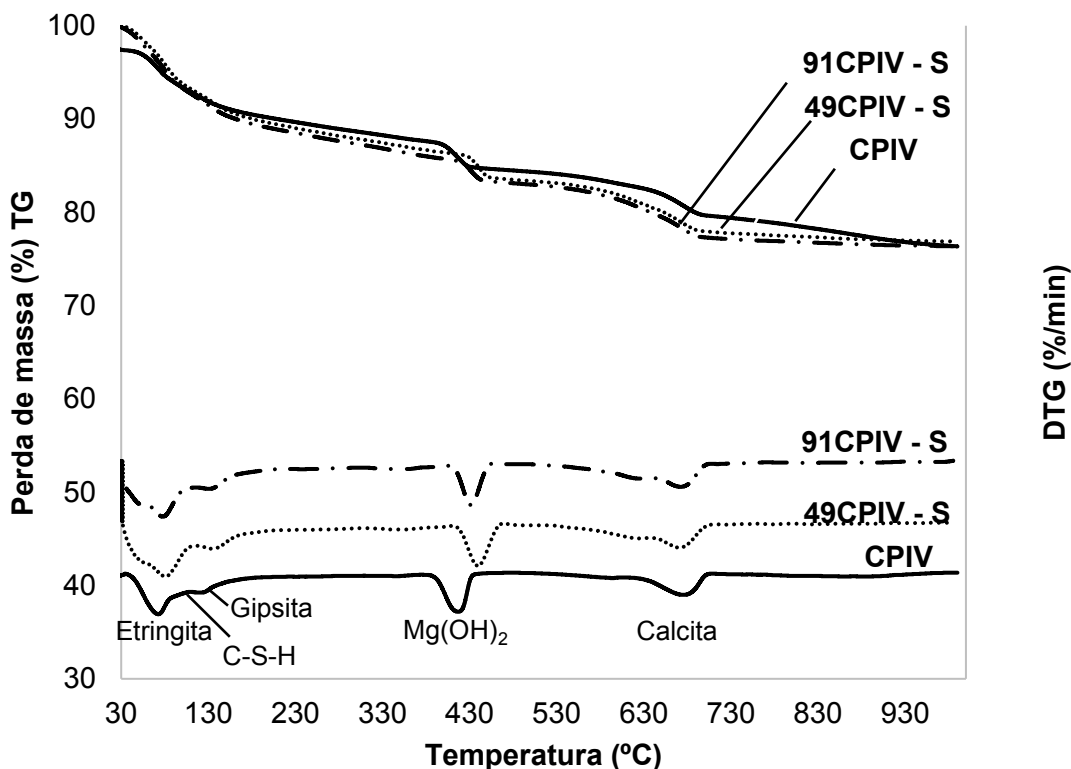


Figura 43 – TG/DTG da pasta de CPIV exposta à solução de ataque.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se ainda que a presença do CaCO_3 (calcita) também foi reduzida após a exposição, o que indica que a calcita, por conter Ca^+ em sua composição, pode ser suscetível ao ataque por sulfato, principalmente pelo de magnésio (BELTRAME *et al.*, 2020).

Já as amostras de cimento álcali ativado nas análises do DTG (Figura 44), indicaram picos de aumento de massa da estrutura de C-S-H (50°C), ao longo do período de exposição. Esse aumento de intensidade em relação a referência confirma a hipótese da hidratação continuada, indicando que a formação do C-S-H continua na presença dos sulfatos de sódio, podendo de fato, ser utilizado como ativador alcalino, assim como confirmou Beltrame *et al.* (2020).

Esse resultado vai ao encontro dos resultados apresentados no DRX, uma vez que, devido a ativação alcalina constante no CAT, produziu-se no interior da pasta

mais pontes de C-S-H. Além disso, assim como no ensaio anterior, as amostras de CAT não apresentaram formação de etringita. Esses resultados estão coerentes com os valores obtidos por Langaro *et al.* (2020) confirmando que a estrutura do silicato de cálcio hidratado não foi afetada negativamente pela solução no CAT.

Ademais, diferentemente do CPIV, nota-se a formação moderada de Brucita, a qual não foi indicada por Beltrame *et al.* (2020) no ataque ao CAT. Contudo, a formação desse composto é prevista na literatura por Mehta e Monteiro (2014), devido ao ataque do sulfato de magnésio. Para a produção de Brucita, a qual pôde ser identificada no ensaio de difratometria de raios-X, há consumo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e redução o pH da solução de poro. Isso justifica a diminuição do pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na curva DTG dos 49 para os 91 dias de exposição do CAT, idade na qual houve aumento na produção de Brucita indicados no ensaio de DRX (SILVA, 2015).

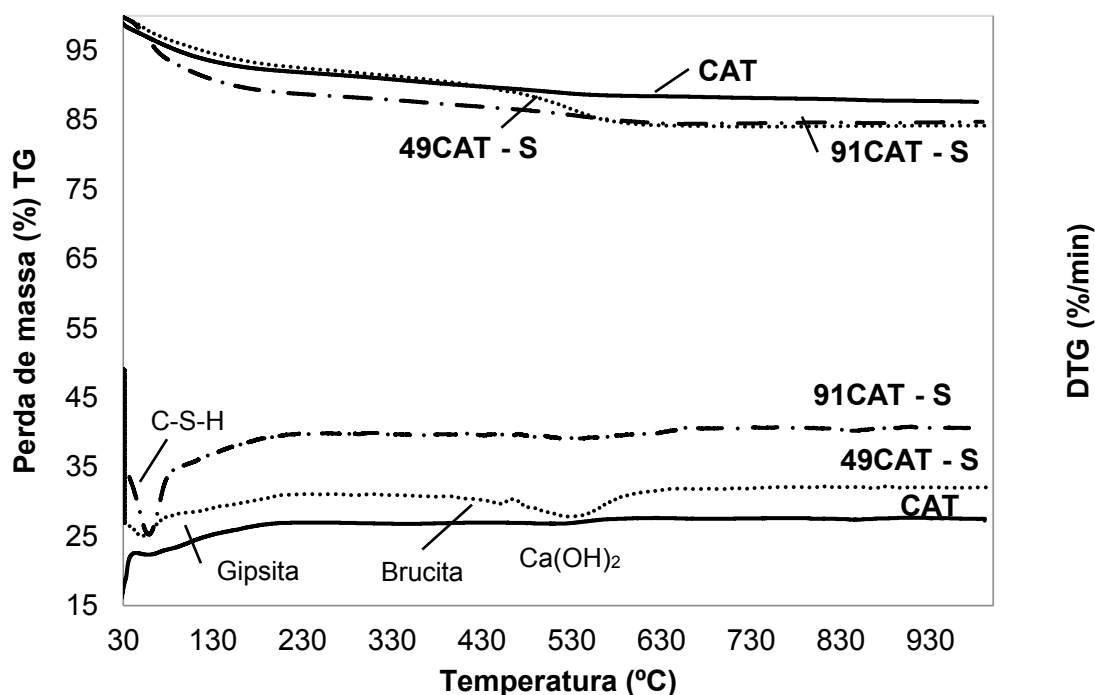


Figura 44 – TG/DTG da pasta de CAT exposta à solução de ataque.

Fonte: Autoria própria.

4.4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises microestruturais das pastas de cimento álcali ativado e cimento Portland foram realizadas nas idades de 7 dias (antes da exposição) e aos 49 e 91 dias de exposição aos sulfatos de sódio e de magnésio combinados. As avaliações

foram obtidas perante ensaios de difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Os resultados estão apresentados de acordo com o tipo de cimento (CAT e CPIV).

As análises por microscopia eletrônica foram realizadas com o objetivo de avaliar o aspecto estrutural das amostras antes e depois do ataque por sulfatos. A Figura 43 ilustra as imagens por microscopia eletrônica de varredura do CAT e do CPIV aos 49 e 91 dias de exposição e aos 7 dias sem exposição aos sulfatos.

É possível observar, antes da exposição a solução de ataque, a porosidade do CAT, aos 7 dias de idade, quando comparado ao CPIV, o qual se mostra pela imagem bem menos poroso. Esse fato está de acordo com o estudo de Beltrame *et al.* (2020) a qual evidencia a porosidade das pastas de CAT.

Observa-se que após a exposição do CAT, com 49 dias, este cimento se mostra bem menos poroso que aos 7 dias de referência. Isso evidencia a formação de produtos de hidratação os quais preencheram os poros e foram responsáveis pelo aumento da resistência mecânica vista no ensaio de compressão e o aumento de silicato de cálcio hidratado, apresentado no difratograma de raios-X.

Contudo, as fissuras que aparecem aos 49 dias podem ser atribuídas a formação de brucita e gipsita até então inexistentes no sistema, a esses precipitados de origem expansiva foi atribuído o surgimento de fissuras, o qual é diminuído após mais tempo de exposição.

Além disso, tanto poros quanto fissuras, da estrutura dos cimentos álcali ativados, parecem ser reduzidas com o tempo de exposição. Esse resultado confirma as análises do DRX, já que foi identificado o aumento de C-S-H ao longo do tempo de exposição, bem como aumento da SiO_2 e inexistência de etringita, a qual seria expansiva e foi encontrada em pesquisas de Beltrame *et al.* (2020) e Ismail *et al.* (2012). Tanto o aumento de géis de silicato de cálcio hidratado quanto o aumento de gipsita, contribuíram para o fechamento dos poros das pastas de CAT bem como o preenchimento parcial das fissuras, como pode ser vista na imagem, aos 91 dias de exposição.

Sendo assim, a melhoria observada no aspecto estrutural dessas amostras, pode ter sido ocasionada pela hidratação contínua e preenchimento dos poros com produtos de hidratação por meio da ativação proporcionada pelo Na_2SO_4 , a qual já é conhecida e difundida na literatura (BELTRAME *et al.*, 2020; ISMAIL *et al.*, 2012).

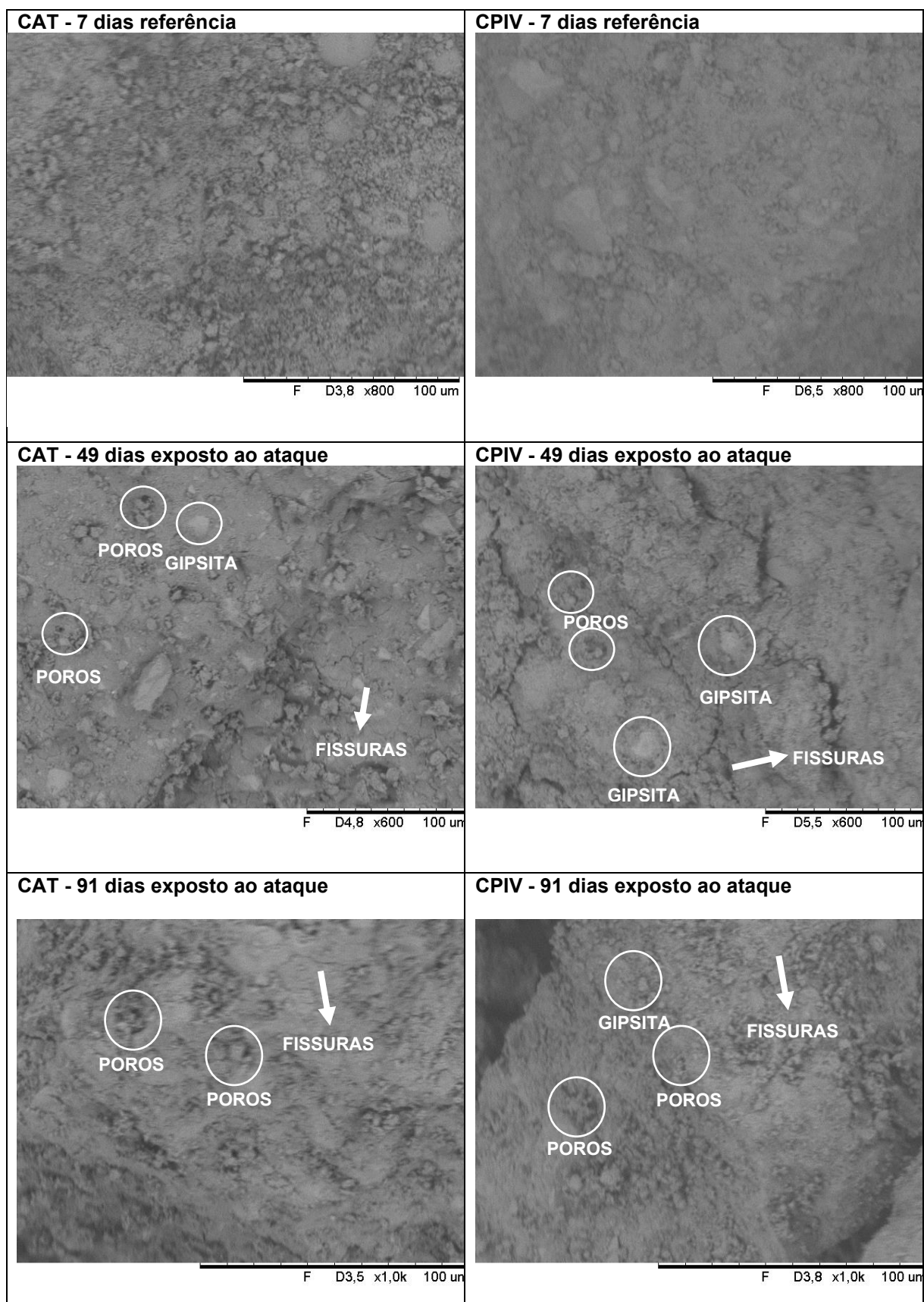


Figura 455 – MEV das pastas expostas ao ataque combinado de sulfatos

Fonte: Autoria própria.

Quanto ao CPIV, pode ser atribuída a presença de gipsita nas duas idades de exposição algumas fissuras e poros na matriz cimentícia. Esse resultado confirma a alteração (aumento) no pico da etringita observado na análise da DRX após exposição aos sulfatos.

Indica-se também que as fissuras do CPIV também foram diminuídas com o aumento do tempo de exposição, esse acontecimento vai ao encontro do aumento da resistência mecânica encontrada no ensaio de compressão aos 91 dias após exposição das pastas de CPIV ao sulfato o que é previsto também na literatura de Zhao *et al.* (2021) os quais verificaram claramente o melhoramento da integridade das amostras após serem expostas ao sulfato de magnésio.

A Tabela 15 apresenta o resumo dos resultados apresentados nesse capítulo.

Tabela 15 – Resumo dos resultados

Ensaio	Cimento	
	CPIV	CAT
Propriedades físicas	Cinza claro Menor porosidade fluidez Menor absorção	Cinza escuro maior porosidade fluidez maior absorção
Características mecânicas	Resistência à compressão crescente Menor que resistência do CAT em todas as idades	Resistência à compressão crescente Maior que resistência do CPIV em todas as idades
Calor de hidratação	Maior calor liberado	Menor calor liberado
Aspecto visual após ataque	Fissuras finas em todo corpo de prova Leve abaulamento no sentido longitudinal	Manchas esbranquiçadas Fissuras próximas aos pinos
Variação dimensional	Houve variação crescente, menor que a do CAT	Houve variação crescente
Variação de massa	Houve aumento de massa	Houve aumento de massa, menor que a do CPIV
Resistente a sulfatos (Aleksic, 2010)	Sim	Não
Resistência a compressão após o ataque por sulfatos	Crescente	Crescente
DRX	Formação de Gipsita e etringita aumento do C ₃ S Diminuição do CH e C-S-H com a exposição	Formação de Gipsita e Brucita Aumento de C-S-H Isenção de etringita
TG	Formação da Gipsita e etringita	Formação de Gipsita e Brucita Aumento do C-S-H
MEV	Formação de Gipsita Aumento da porosidade aos 49 dias Diminuição da porosidade aos 91 dias	Formação de Gipsita Diminuição da porosidade após exposição e diminuição de fissuras

Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo avaliar o comportamento cimento álcali ativado, em ambientes com ataque simultâneo de sulfatos, uma vez que, analisou tanto o comportamento do CAT quanto do CPIV sobre o teste acelerado NIST *test*, atrelado as avaliações complementares de análise visual, variação de peso e resistência mecânica.

No desenvolvimento do trabalho verificou-se que a avaliação com testes complementares ao NIST *test* (resistência mecânica, variação de massa e análises microestruturais) é importante para analisar de forma mais abrangente o ataque por sulfatos em pastas cimentícias, dado que apenas a variação dimensional pode ser insuficiente para uma previsão comportamental confiável ao ataque por sulfatos a longo prazo.

Ao comparar o comportamento do cimento álcali ativado com o comportamento do cimento Portland tipo IV resistente a sulfatos, constatou-se que a exposição destes aglomerantes ao ataque combinado de sulfatos não diminui sua resistência mecânica e ainda pode aumentá-la, devido a disponibilidade de ativador alcalino constante (N_2SO_4) para o CAT e a disponibilidade de Magnésio para o CPIV, que como demonstrado nos resultados, foi capaz de aumentar a resistência mecânica desse cimento.

Houve produção de compostos expansivos, verificadas nos ensaios de DRX e TG/DTG, tanto nas pastas de CAT (brucita e gipsita) quanto nas de CPIV (gipsita e etringita), contudo estes precipitados não diminuíram a resistência mecânica, mas sim, auxiliaram no fechamento de poros e fissuras de ambas as pastas. Concluiu-se então que, tanto brucita, etringita quanto gipsita não reduzem a resistência mecânica quando produzidas em quantidade moderada nas pastas.

Em relação ao aspecto dos corpos de prova, a fissuração das pastas de CAT antecedeu a fissuração das pastas de CPIV e este fato pode estar atrelado a produção de produtos expansivos em idades precoces do CAT, uma vez que este apresenta baixa resistência nos primeiros dias, o que indica que essas mesmas fissuras podem ser preenchidas posteriormente, total ou parcialmente por produtos formados a partir dos sulfatos.

Em relação ao CAT, o efeito deletério do sulfato de magnésio apontado por Beltrame *et al.* (2020) nesse tipo de cimento, foi atenuado pela presença de sulfato de

sódio, o qual, a partir dos resultados obtidos, se mostrou um ativador alcalino durante o processo de exposição, contribuindo para a formação de géis de silicato de cálcio hidratado, os quais são responsáveis pela resistência mecânica.

Ademais, diferentemente do trabalho de Beltrame *et al.* (2020), os corpos de prova de cimento de CAT não apresentaram aspecto escurecido, desprendimento de partículas, tampouco produção de etringita tardia. Pelo contrário, tiveram aumento de massa, o que retrata que o ataque combinado de sulfatos nos cimentos álcali ativados, tende a trazer efeitos não nocivos à resistência mecânica das pastas até os 91 dias de exposição acelerada.

Contudo, perante a metodologia NIST *test* (ALEKSIC, 2010), as amostras de CAT demonstraram aumento de massa e comprimento, cuja expansão superou o limite permitido de 0,15% aos 56 dias, indicando a não resistência a combinação dos sulfatos de sódio e de magnésio. Já o CPIV teve sua resistência ao ataque combinado de sulfatos confirmada pelo NIST *test*, apresentando uma expansão inferior a 0,1% em todas as idade analisadas, assim como aumento de massa constante e aumento de resistência mecânica.

Por fim, foram identificados os mecanismos de degradação do CAT quando exposto a uma solução única de íons de sulfato, o qual teve produção moderada de gipsita (sem grandes picos) e pequena formação de brucita. Tais produtos contribuíram para preenchimento de poros da pasta e aumento da resistência mecânica. Já o CPIV em comparação, apresentou picos de etringita e gipsita que também não diminuíram a resistência mecânica das pastas desse cimento.

Foi possível portanto, denotar por meio desse estudo que há diferença do ataque pelo sulfato de magnésio e sódio isolado, quando comparado ao ataque simultâneo. Contudo, se faz necessário novas pesquisas, para avaliar a influência do teor de magnésio nos resultados de ataque combinado por sulfatos nesses cimentos.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

Para dar sequência em pesquisas complementares a esta, abordada nesse trabalho, recomenda-se:

- Estudar o ataque por sulfatos em pastas de CAT sobre diferentes temperaturas por meio do NIST *test*.

- Verificar o comportamento do CAT, mediante NIST *test* com diferentes dosagens dos sulfatos de sódio e de magnésio.
- Analisar o comportamento do CAT sob ensaio acelerado por um período superior a 91 dias.

REFERÊNCIAS

ACI – American Concrete Institute. **ACI 318-2014**: Building Code Requirements for Structural Concrete. Farmington Hills, 2014. 520 p.

AIKEN, T. A, SHA, W., KWASNY, J., SOUTSOS M. N. Resistance of geopolymer and Portland cement based systems to silage effluent attack, **Cement. Concrete Research**. 92 (2017) 56–65.

AL-AKHRAS, N. M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. **Cement and Concrete Research**. v. 36, p. 1727-1734, 2006.

Allahverdi, A., Mahdavan, M. Durability performance of RFCC spent catalyst-blended portland cement paste exposed to sea water attack. **Ceramics - Silikaty**. 57. 305-312, 2013.

AL-DULAIJAN, S. U. *et al.* Performance of plain and blended cements exposed to high sulphate concentrations. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 4, p. 167–175, 1 out. 2007.

ALEKSIC, M. **Development and Standardization of the NIST Rapid Sulphate Resistance Test**. 2010. 192 f. Dissertation (Master of Science in Applied Sciences) - University of Toronto, Toronto, 2010.

AMBROZEWICZ, Paulo Henrique Laporte. *Materiais de construção: Normas, Especificações, Aplicação e Ensaios de Laboratório*. São Paulo: Pini, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150**: Standard Specification for Portland Cement. United States, 2007.

_____. **ASTM C1012**: Standard Test Method for Length change of Hydraulic – Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. United States, 2004.

_____. **ASTM C1157**: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement. United States, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto — procedimento. Rio de Janeiro, 2014. 238 p.

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

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

_____. **NBR 16605**: Cimento Portland e Outros Materiais em Pó – Determinação da Massa Específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 166372**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR NM 23**: Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa.

AZIZ, I. H. Strength development of solely ground granulated blast furnace slag geopolymers. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 250, p. 118720, 2020.

BAKHAREV, T., SANJAYAN, J. Gnananandan; CHENG, Yi-Bing. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, N.32, pp.211-216, 2002.

BARBOSA, F. R., CARVALHO, J. R.; COSTA e SILVA, A. J.; FRANCO, A. P. G.; MOTA, J. M. F. Corrosão de armadura em estruturas de concreto armado devido ao ataque de íons cloreto. **54º Congresso Brasileiro do Concreto**. Maceió, 2012.

BATTAGIN, A. F. Cuidados ao construir em áreas litorâneas. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland **ABCP**, 2019.

BAUER, Falcão. Materiais de construção básicos. 5 ed. LTC, **Rio de Janeiro**: 2013.

BEHFARNIA, K.; ROSTAMI, M. An assessment on parameters affecting the carbonation of alkali-activated slag concrete. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 157, p. 1–9, 2017.

BELTRAME, N. A. M. **Comportamento do cimento álcali ativado em ambientes sulfatados**. 2017. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

BELTRAME, N. A. M.; PERARDT, M.; ANGULSKI DA LUZ, C.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Comparativo dos métodos de avaliação de ataque por Na₂SO₄ em cimento álcali ativado e cimento Portland. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, Edição especial 4º SPPC, 2019.

BELTRAME, N. A. M.; PERARDT, M.; ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, D.; Alkali activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal: Resistance to attack by sodium and magnesium sulfates. **Cement and Concrete Research**. v. 238, 117710, 2020.

BEN HABA, M.; SAOUT, G. Le.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cement and Concrete Research**, N.41, pp.301-310, 2011.

BERTOLINI, Luca. Materiais de construção: patologia, reabilitação, prevenção. Trad. Leda Maria Marques Dias Beck. São Paulo: **Oficina de textos**, 2010. p. 13-43.

BICZÓK, I. Corrosion y protección del hormigón. Tradução Emilio J. Dócon Asensi. Bilbao, Ediciones Urno, 1972.

BHATTY, Javed I. TAYLOR, Peter C. Sulfate resistance of concrete using blended cements or supplementary cementitious materials. **Portland Cement Association**, R&D Serial N.º 2916a, p. 21, 2006.

BOUDACHE, S. *et al.* Towards common specifications for low- and high-expansion cement-based materials exposed to external sulphate attacks. **Construction and Building Materials**, v. 294, p. 123586, 2021.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS 4027**: Specification for sulfate-resisting Portland cement. British Standards Institution, 1996.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS 8110**: Code of practice for structural use of concrete. London; 1997.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS 8500-1**: CONCRETE SPECIFICATION, PERFORMANCE, PRODUCTION AND CONFORMITY. London, 2016.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION **BS EN 206**: Concrete—Specification, Performance, Production and Conformity, BSI Standards Publication, London, 2013.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and concrete research**. 2011, 41, 1208– 1223.

CAMPOS A., LOPEZ CM., BLANCO A, AGUADO A. Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam. **Construction and Building Materials**. 2018; 166: 668 – 683.

CARMONA-QUIROGA, P. M., MARTÍNEZ-RAMÍREZ S, BLANCO-VARELA M.T, LOTHENBACH, B. Thermodynamic modeling of sulfate-resistant cements with addition of barium compounds **In**: International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 2013.

CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE. **Getting The Numbers Right**. 2018. Disponível em: <https://gccassociation.org/gnr/>. Acessado em: 02 abr. 2021.

COMITÉ EURO – INTERNATIONAL DU BÉTON. Durability of concrete structures design guide. **Bulletin D' INFORMAÇÃO 183**. Lausanne: Thomas Telford, 1992.

COMPANHIA de TECNOLOGIA de SANEAMENTO AMBIENTAL do ESTADO de SÃO PAULO. Agressividade do Meio ao Concreto. **CETESB L1 007**. São Paulo, CETESB, 1995

CHEN, W., BROUWERS, H.J.H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *J Mater Sci* **42**, 428–443 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2>.

CHENG, Yu; SUN, Wei; SCRIVENER, Karen. Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution. **Cement and Concrete Research**, N.72, pp.37-47, 2015.

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

COUTINHO, J. S. Ataque por sulfatos. Durabilidade – FEUP, **Porto**, Portugal, 2001.

DAVIDOVITS, J., Geopolymer Chemistry and Applications, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, **France**, 2008.

DEMAYO A. Elements in sea water. In: **Lide DR, editor**. CRC handbook of chemistry and physics. U.S.A: CRC Press; 1992. p. 14–0

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN-4030 Part. 1 (1991). Assessment of water, soil and gases for their aggressiveness to concrete: principles and limiting values.

DING, Q.; YANG, J.; HOU, D.; ZHANG, G. Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: An experimental and molecular dynamics study. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 601-611, 2018.

DITTMAR, W. Report on the scientific results of the exploring voyage of HMS Challenger. **Physics and Chemistry** 1, 1–251. London (1884).

DRIMALAS, T. **Laboratory and field evaluations of external sulfate attack**. 2007. 187 f. Dissertation (Doutorado em filosofia) - The University of Texas at Austin, Austin, 2007.

DYER, T. Concrete Durability. Boca Raton: **CRC Press**, 2014.

EL-DIDAMONY, Hamdy; AMER, Ahmed A.; ELA-ZIZ, Hamdy Abd. Properties and durability of álcali-activated slag pastes immersed in sea water. **Sciverse ScienceDirect, Ceramics International**, N.38, pp.3773-3780, 2012.

FENG, P.; LIU, J.; SHE, W.; HONG, J. A model investigation of the mechanisms of external sulfate attack on Portland cement binders. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 629-642, 2018.

FERRARIS, C.; STUTZMAN, P.; PELTZ, M.; WINPIGLER, J. Developing a more rapid test to assess sulfate resistance of hydraulic cements. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 110, p. 529-540, 2005.

FERRARIS, C., STUTZMAN, P. AND PELTZ, M. (2018), Performance Testing of Hydraulic Cements: Measuring Sulfate Resistance, **Journal of Research** (NIST JRES), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, <https://doi.org/10.6028/jres.123.010>. Acessado em: 09 de fev. de 2021.

FRARE, A.; DA LUZ, C. Activated alkali cements: effect of thermal curing on the development of mechanical strength. **Matéria (Rio de Janeiro)** [online]. 2020, v. 25,

n. 1 [Accessed 16 August 2022], e-12547. Available from:
<<https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0872>>. Epub 06 Apr 2020. ISSN
1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0872>.

GARCIA, C. C. **Incidências patológicas no subsistema estrutura de edifícios habitacionais na região de São Carlos/SP**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

GOMIDES, M.J.; CARASEK, H.; CASCUDO, O. Ataque por sulfatos ao concreto compactado com rolo (CCR). In: 44º Congresso Brasileiro do Concreto – Ibracon, Belo Horizonte, 16p., 2002.

GONG K, WHITE C. E. Nanoscale Chemical Degradation Mechanisms of Sulfate Attack in Alkali-activated Slag. **The Journal of Physical Chemistry C** 2018, 122 (11), 5992-6004.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; HOLZER, L.; FIGI, R.; WINNEFELD, F. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. In: *Advances in Cement Research*, N.18, pp.119-128, 2006.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; FIGI, R.; KO, S.C.; ADLER, M.; MADER, U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. **Cement and Concrete Research**, N.38, pp.983-992, 2008.

HAILONG, Y.; RADLINSKA, A. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag. In: **Cement and Concrete Research**, N. 88, pp.126–135, 2016.

HE, P. *et al.* Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO₂-cured concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 80–88, 2016.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F. de; PEREIRA, E.; PORTELA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, v. 61, p. 168-177, 2015.

IRASSAR, E. F. Sulphate attack and sulphate resistant cements. In: **Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing**, Índia, p. 595-629, 2002.

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

ISAÍÁ, G. C.(ed), *Concreto: Ensino, pesquisa e realizações* – São Paulo: IBRACON, 2005.

ISAIA, G. C. *Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1. ed. São Paulo, IBRACON, 2011. 2v. p. 1026-1027.

ISMAIL, I; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; HAMDAN, S., DEVENTER, J. S.J. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure. **Materials and Structures**, N.46, pp. 361-373, 2012.

ISMAIL, I.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; HAMDAN, S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure. **Materials and Structures**. 2013, 46, 361–373

JUENGER, M.C.G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J.L.; IDEKER, J.H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, N.41, pp.1232-1243, 2011.

KAYYALI, O. A. Porosity and Compressive Strength of Cement Paste in Sulphate Solution. **Cement and Concrete Research**., v. 19, 1989.

KOLANI, B., BUFFO-LACARRIÈRE, L., SELLIER, A., ESCADEILLAS, G., BOUTILLON, L., AND LINGER, L. (2012). “Hydration of slag-blended cements.” **Cement and Concrete Composites**, 34(9), 1009–1018.

KOMLJENOVIC, M.; BASCAREVIC, Z.; MARJANOVIC, N. External sulfate attack on alkali-activated slag. **Construction and Building Materials**, N.49, pp.31-39, 2013.

KULISCH, D. **Ataque por sulfatos em estruturas de concreto**. 109 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

KWASNY J, AIKEN TA, SOUTSOS MN, MCINTOSH JA, CLELAND DJ (2018) Sulfate and acid resistance of lithomarge-based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials** .166:537–553

LANGARO, E. *et al*. Use of slag (gbfs) generated in charcoal blast furnace as raw material in alkali-activated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Springer**, p. 1–9, 2020.

LANGARO, E. A. **Cimento álcali ativado a partir da valorização da escória de alto forno a carvão vegetal**. 2016. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, PR.

LAWRENCE, C. D. Sulphate Attack on Concrete. **Magazine of Concrete Research**., n.153, Dec. 1990.

LEMUS, J. L. C.; GARCÍA, M. P. T.; FRÍAS, M. El océano y sus recursos, II. Las ciencias del mar: **Oceanografía geológica y oceanografía química/ 3ª ed.** -México, 2001.

LI, Q., LI, X., YANG, K., ZHU, X., GEVAUDAN, J., YANG, C., & BASHEER, M. (2020). The long-term failure mechanisms of alkali-activated slag mortar exposed to wet-dry cycles of sodium sulphate. **Cement and Concrete Composites**, 103893.

LIBES, Susan. Introduction to Marine Biogeochemistry. ed. 2, Elsevier, 2009.

LIMA, M. G. Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2005.

LOTTHENBACH, B.; GRUSKOVNJAK, A. Hydration of alkali-activated slag: Thermodynamic modelling. **Adv. Cem. Res.** 2007, 19, 81–92.

LUUKKONEN, T., ABDOLLAHNEJAD, Z., YLINIEMI, J., KINNUNEN, P., ILLIKAINEN, M. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, 103, 21-34, 2018.

LYMAN J. FLEMING R.H. (1940) Composition of sea water. **Journal of marine Research**, 3, 134-146.

MATSUURA, T. Progress in membrane science and technology for seawater desalination — a review. **Desalination**, v. 134, n. 1, p. 47–54, 2001.

MATTOS, P. M. F. **Patologia estrutural em duas obras da UFPB e soluções de recuperação e reforço**. 143 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

MAES, M., BELIE, N. Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate. **Cement and Concrete Composites** 53:59–72, 2014.

MASLEHUDDIN, M. Special Issue on Concrete Durability. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, 2003.

MCTI – **Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação**. Terceira comunicação nacional do Brasil à convenção - Quadro das Nações Unidas sobre mudança do clima. Brasil, 2020.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Variação da absorção de água por imersão do concreto sob diferentes temperaturas de ensaio. In: 3 Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto Armado, São Carlos. **DEGRADA**, v. 1. p. 1-14, 2018.

METHA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014. p. 166-175, 338-340.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Microestrutura, propriedade e materiais. 1ª edição. IBRACON. São Paulo/SP, 2008.

MENG, F., ZHANG, Y., GALAMAY, A.R., BUKOWSKI, K., NI, P., XING, E., JI, L., 2018. Ordovician seawater composition: evidence from fluid inclusions in halite. **Geological Quarterly**, 62 (2): 344–352, doi: 10.7306/gq.1409

MILLERO, F.K., 1996. Chemical Oceanography. 2. ed. New York: CRC Press, 469 p.

MILLERO F. J, FEISTEL R, WRIGHT D. G., MCDUGALL T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale, **Deep-Sea Research**. I, 55, 50-72

MILLERO, F. J. Chemical Oceanography. 4 ed. New York: CRC Press, 2013.

MONTEIRO, P.; KURTIS, K. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 987–993, 1 jul. 2003.

MORELLI, F. & LIMA, M. G. Caracterização da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto. **In anais: SEMENGO**, 2004, Rio Grande. Rio Grande, FURG, 2004.

MULLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanism. In: **Cement and Concrete Research**, N.52, pp.208-215, 2013.

Nascimento, F. B. C do. (2015). CORROSÃO EM ARMADURAS DE CONCRETO. **Caderno De Graduação** - Ciências Exatas E Tecnológicas - UNIT - ALAGOAS, 3(1), 177–188. ISSN IMPRESSO 1980-1777 ISSN ELETRÔNICO 2357-9919

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

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Editora Ltda, 2016. Tradução de: Ruy Alberto Cremonini.

NEVILLE, A. M; BROOKS, J. J. Tecnologia do concreto. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. p. 28-29.

NOUSHINI, A., NGUYEN, Q.D. & CASTEL, A. Assessing alkali-activated concrete performance in chloride environments using NT Build 492. **Mater Struct** 54, 57 (2021). <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01652-7>.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PADOVANI, C. R. Delineamento de Experimentos. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2014. 128 p.

PEREIRA, Eduardo. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concreto nas primeiras idades**. 2015. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

PERARDT, M. **Melhoramento da resistência à carbonatação do cimento álcali ativado por meio de adições sob condições naturais e aceleradas de ensaio**. 2020. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.

PINTO, S. R. **Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado e de cimentos Portland: ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos**. 2019. 199 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

PINTO, S. R.; MACEDO, A. L. A.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of preconditioning temperature on the water absorption of concrete. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 3, n. 3, p. 1-10, 2018.

PINTO, S. R.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; ANGULSKI DA LUZ, C.; HOMRICH, J. T. O. Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado: estudo da literatura. **Revista técnico científica do CREA-PR**, p. 1-12, 2018.

PINTO, S. R.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; ANGULSKI DA LUZ, C. Durability of supersulfated and portland cements mortars to sodium and magnesium sulfate attack. **Cement and concrete Research**, v 136, 106172, 2020.

PONTES, V.C. **Efeitos dos sulfatos na degradação do concreto**. 2019. 127 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

POSSAN, E. Captura de CO₂ em materiais cimentícios. **Concreto e construções-IBRACON**. v. 95 p. 60–66. Jul-set 2019.

PROVIS, J., L., PALOMO, A.; SHI, C., Advances in understanding alkaliactivated materials. **Cement and Concrete Research**, N.78, pp.110-125, 2015.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 114, p. 40–48, 2018.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related álcali activated materials. **Annual Review of Material Research**. 2014, 44, 299–327.

PRUDÊNCIO, W.J. - Durabilidade das Estruturas de Concreto em Água do Mar. In: **Colóquio sobre Patologia do Concreto e Recuperação das Estruturas**. Ibracon. São Paulo, 1979.

RASHAD, A. M.; BAI, Y.; BASHEER, P. A. M.; MILESTONE, N. B.; COLLIER, N. C. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. **Cement and Concrete Composites**, N.37, pp.20-29, 2012.

ROCHA. I. Corrosão em estruturas de concreto armado. Revista Especialize On-line **IPOG**, v. 1, n.10, p 1-26, 2015

ROZIÈRE, E. LOUKILI, A. EL HACHEM, R. GRONDIN, F. Durability of concrete exposed to leaching and external sulfate attacks. **Cement and Concrete Research**, N.39, pp.1188- 1198, 2009.

SANTHANAM M.; COHEN, M.D.; OLEK, J. Sulfate attack research – whither now? In: **Cement and Concrete Research**, N.31, pp.845-851, 2001.

SANTHANAM, M., M. D. Cohen, and J. Olek. Mechanism of sulphate attack: A fresh look – Part 1. Summary of experimental results. **Cement and Concrete Research**, v. 32, pp. 915–921, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 341-346, 2003.

SANTOS, L. B. A indústria de cimento no Brasil: origens, consolidação e internacionalização. *Sociedade & Natureza* [online]. 2011, v. 23, n. 1. pp. 77-94. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1982-45132011000100007>>. Acessado em 10 nov. 2020.

SCHMALZ, M. C. Common-Ownership Concentration and Corporate Conduct, 2018. **Annual Review of Financial Economics**, Vol. 10, 2018, CESifo Working Paper Series N. 6908, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3046829>

SHANAHAN, N.; ZAYED, A. Cement composition and sulfate attack - Part I. In: **Cement and Concrete Research**, N.37, pp.618-623, 2007.

SHI, C.; KRIVENKO, Pavel V. ROY, Della. Alkali-Activated Cements and concretes. ed. USA: Taylor & Francis e-Library, 2006. p.375. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?isbn=0203390679>. Acessado em: 21 mai. 2020.

SHI, C. JIMÉZES, A.F; PALOMO, A. **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative or Portland cement**. In: *Cement and Concrete Research*, N.41, pp.750-763, 2011.

SILVA, F. G. S. **Estudo do uso de resíduo catalítico do refino de petróleo na construção civil**. 2015. 215 p. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente). Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA. SNIC, Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Relatório anual 2013. Rio de Janeiro. Disponível em: Acessado em: 21 jan. 2021.

SILVA FILHO, L.C.P. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. 1994. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

SOUZA, D. J. de, MEDEIROS, M. H. F., HOPPE, J. Evaluation of the SR Portland cement against sodium and magnesium sulfate attack: a physical and comparative analysis of mortars. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais** [online]. 2018, v. 11, n. 05 pp. 1053-1075. Available from: <<https://doi.org/10.1590/S1983-41952018000500009>>.

SOUZA, R. B. de. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. 2006. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and micro structure analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 666-678, 2011.

STROH J, MENG B, EMMERLING F (2016) Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate–chloride attack investigated by synchrotron XRD. **Solid State Sci** 56:29–44

TAYLOR, M.G. Novel cements: low energy, low carbon cements. Mineral Products Association – MPA. **Cement Fact Sheet** 12. 2013. Disponível em: < http://cement.mineralproducts.org/documents/FS_12_Novel_cements_low_energy_low_carbon_cements.pdf>. Acessado em: 23 abr. 2021.

TIAN, B.; COHEN, M.D. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?. **Cement and Concrete Research**, N.30, pp.117-123, 2000.

THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; CHEN, J. J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. **Journal of physical chemistry. C**. 2009, 113, 4327–4334

TRENTIN, P. O. **Comportamento do cimento supersulfatado (CSS) exposto ao ataque por sulfatos de origem externa**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2020.

TRIPATHY, S. K.; DASU, J.; MURTHY, Y. R.; KAPURE, G.; PAL, A. R. Utilization perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, p. 121354, 2020.

WANG, D.; WANG, Q.; HUANG, Z. New insights into the early reaction of NaOH-activated slag in the presence of caso. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 198, p. 108207, 2020.

WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 561–571, 1995.

WEI, J.; CEN, K. Empirical assessing cement CO₂ emissions based on China's economic and social development during 2001-2030. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 200-211, 2019.

WINNEFELD, F., GLUTH, G. J. G., BERNAL, S. A, BIGNOZZI, M. C, CARABBA, L, CHITHIRAPUTHIRAN, S, DEHGHAN, A, DOLENEC, S, DOMBROWSKI-DAUBE, K., DUBEY, A. DUCMAN D, JIN, Y., PETERSON K., STEPHAN, D., PORVIS, J. L. RILEM TC 247-DTA round robin test: sulfate resistance, alkali-silica reaction and freeze–thaw resistance of alkali-activated concretes. **Materials and Structures** 53, 140 (2020). <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01562-0>.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Technology Roadmap: LowCarbon Transition in the Cement Industry*. 2018. Disponível em: < <https://www.wbcds.org/Sector-Projects/Cement-Sustainability-Initiative/Resources/Technology-Roadmap-Low-Carbon-Transition-in-the-Cement-Industry>>

ZHANG, J.; SHI, C.; ZHANG, Z.; OU, Z. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 152, p. 598–613, 2017.

ZHAO, G., MENGZHEN G., JIFEI C., JINGPEI L., LONGFEI X. Partially-Exposed Cast-in-Situ Concrete Degradation Induced by Internal-External Sulfate and Magnesium Multiple Coupled Attack. **Construction and Building Materials**. v. 294, 2021.

APÊNDICE A

A seguir são apresentados os resultados de resistência mecânica obtidos neste estudo:

Tabela 16 – Resistência à compressão das pastas de CPIV sem exposição aos sulfatos

Idade (dias)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Valores adotados (MPa)*	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
7	23,09	25,52	2,07	23,09	24,31	1,22	5,00
	28,17			-			
	25,52			25,52			
28	35,92	35,92	0,82	35,92	35,51	0,41	1,17
	37,09			-			
	35,09			35,09			
49	40,70	40,7	2,61	40,7	41,79	1,09	2,60
	42,87			-			
	-			-			
91	41,6	45,28	3,47	41,60	42,96	1,36	3,15
	49,94			-			
	44,31			44,31			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 17 – Resistência à compressão das pastas de CAT sem exposição aos sulfatos

Idade (dias)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Valores adotados (MPa)*	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
7	33,23	32,59	3,94	33,23	32,91	0,32	0,97
	32,59			32,59			
	24,58			-			
28	55,2	55,2	2,07	55,2	54,76	0,45	0,81
	57,65			-			
	54,31			54,31			
49	64,93	64,93	4,29	64,93	60,00	4,93	8,22
	55,9			-			
	65,07			55,07			
91	54,02	59,64	4,74	54,02	56,68	2,66	4,69
	65,56			-			
	59,34			59,34			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 18 – Resistência à compressão das pastas de CPIV expostas a solução de ataque

Idade (dias)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Valores adotados (MPa)*	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
49	43,91	35,34	4,44	-	34,58	0,77	2,21
	33,81			33,81			
	35,34			35,34			
91	47,6	43,18	4,75	47,6	49,43	1,83	3,69
	51,25			51,25			
	30,68			-			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 19 – Resistência à compressão das pastas de CAT expostas a solução de ataque

Idade (dias)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Valores adotados (MPa)*	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
49	59,28	59,28	3,13	59,28	60,99	1,71	2,80
	55,04			-			
	62,69			62,69			
91	60,87	61,24	1,85	60,87	60,03	0,84	1,41
	63,67			-			
	59,18			59,18			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

APÊNDICE B

A seguir são apresentadas as leituras de variação de comprimento e de massa dos corpos de prova desse estudo, bem como o tratamento estatístico aplicado.

Tabela 20 – Leituras de massa das amostras de CPIV após ataque de solução

	ID amostra	5	6	8	9	10
Dias	LEITURA INICIAL	13,94	13,17	13,79	13,15	13,32
1°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,30	13,50	14,14	13,53	13,70
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,36	0,33	0,35	0,38	0,38
2°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,34	13,52	14,18	13,53	13,71
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,40	0,35	0,39	0,38	0,39
5°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,39	13,56	14,23	13,60	13,71
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,45	0,39	0,44	0,45	0,39
6°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,42	13,61	14,25	13,67	13,70
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,48	0,44	0,46	0,52	0,38
7°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,41	13,59	14,27	13,62	13,79
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,47	0,42	0,48	0,47	0,47
8°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,40	13,58	14,26	13,63	13,79
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,46	0,41	0,47	0,48	0,47
9°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,41	13,58	14,25	13,63	13,78
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,47	0,41	0,46	0,48	0,46
12°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,43	13,61	14,26	13,67	13,82
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,49	0,44	0,47	0,52	0,50
14°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,43	13,59	14,28	13,64	13,82
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,49	0,42	0,49	0,49	0,50
21°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,42	13,60	14,26	13,65	13,80
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,48	0,43	0,47	0,50	0,48
28°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,43	13,61	14,27	13,64	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,49	0,44	0,48	0,49	0,49

Tabela 20 – Leituras de massa das amostras de CPIV após ataque de solução (continuação)

35°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,44	13,60	14,27	13,65	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,50	0,43	0,48	0,50	0,49
42°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,44	13,61	14,28	13,66	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,50	0,44	0,49	0,51	0,49
49°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,46	13,61	14,28	13,66	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,52	0,44	0,49	0,51	0,49
56°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,44	13,62	14,29	13,66	13,82
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,50	0,45	0,50	0,51	0,50
63°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,46	13,62	14,28	13,66	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,52	0,45	0,49	0,51	0,49
70°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,45	13,62	14,29	13,67	13,82
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,51	0,45	0,50	0,52	0,50
77°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,46	13,62	14,29	13,69	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,52	0,45	0,50	0,54	0,49
83°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,44	13,61	14,29	13,66	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,50	0,44	0,50	0,51	0,49
91°	CPIV	5	6	8	9	10
	LEITURA ATUAL	14,44	13,62	14,30	13,66	13,81
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,50	0,45	0,51	0,51	0,49

Tabela 21 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CPIV

Média (g)	Desvio P.	Intervalos		Valores usados	Média Final (g)	Desvio P.	Coef. De variação (%)																																																																																																																										
0,36	0,02	0,34	0,38	0,36	0,36	0,00	1,41																																																																																																																										
				0,35				0,38	0,02	0,36	0,40	0,39	0,39	0,00	1,22	0,38	0,39	0,42	0,03	0,40	0,45	0,44	0,44	0,00	0,00	0,44	0,46	0,05	0,41	0,50	0,48	0,46	0,02	3,55	0,44	0,46	0,46	0,02	0,44	0,48	0,47	0,47	0,00	0,00	0,47	0,47	0,46	0,02	0,43	0,48	0,46	0,47	0,00	1,01	0,47	0,47	0,46	0,02	0,43	0,48	0,47	0,46	0,00	1,02	0,46	0,46	0,48	0,03	0,46	0,51	0,49	0,49	0,01	2,56	0,47	0,50	0,48	0,03	0,45	0,51	0,49	0,49	0,00	0,96	0,49	0,50	0,47	0,02	0,45	0,50	0,48	0,48	0,00	0,99	0,47	0,48	0,48	0,02	0,46	0,50	0,49	0,49	0,00	0,97	0,48	0,49	0,48	0,03	0,45	0,51	0,50	0,49	0,01	1,68	0,48	0,50	0,49	0,02	0,46	0,51	0,50	0,49	0,00	0,96	0,49	0,49	0,49	0,03	0,46
0,38	0,02	0,36	0,40	0,39	0,39	0,00	1,22																																																																																																																										
				0,38																																																																																																																													
				0,39																																																																																																																													
0,42	0,03	0,40	0,45	0,44	0,44	0,00	0,00																																																																																																																										
				0,44																																																																																																																													
0,46	0,05	0,41	0,50	0,48	0,46	0,02	3,55																																																																																																																										
				0,44																																																																																																																													
				0,46																																																																																																																													
0,46	0,02	0,44	0,48	0,47	0,47	0,00	0,00																																																																																																																										
				0,47																																																																																																																													
				0,47																																																																																																																													
0,46	0,02	0,43	0,48	0,46	0,47	0,00	1,01																																																																																																																										
				0,47																																																																																																																													
				0,47																																																																																																																													
0,46	0,02	0,43	0,48	0,47	0,46	0,00	1,02																																																																																																																										
				0,46																																																																																																																													
				0,46																																																																																																																													
0,48	0,03	0,46	0,51	0,49	0,49	0,01	2,56																																																																																																																										
				0,47																																																																																																																													
				0,50																																																																																																																													
0,48	0,03	0,45	0,51	0,49	0,49	0,00	0,96																																																																																																																										
				0,49																																																																																																																													
				0,50																																																																																																																													
0,47	0,02	0,45	0,50	0,48	0,48	0,00	0,99																																																																																																																										
				0,47																																																																																																																													
				0,48																																																																																																																													
0,48	0,02	0,46	0,50	0,49	0,49	0,00	0,97																																																																																																																										
				0,48																																																																																																																													
				0,49																																																																																																																													
0,48	0,03	0,45	0,51	0,50	0,49	0,01	1,68																																																																																																																										
				0,48																																																																																																																													
				0,50																																																																																																																													
0,49	0,02	0,46	0,51	0,50	0,49	0,00	0,96																																																																																																																										
				0,49																																																																																																																													
				0,49																																																																																																																													
0,49	0,03	0,46	0,52	0,49	0,50	0,01	1,90																																																																																																																										
				0,51																																																																																																																													
				0,49																																																																																																																													

**Tabela 21 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CPIV
(continuação)**

0,49	0,02	0,47	0,51	0,50	0,50	0,00	0,94
				0,51			
				0,50			
0,49	0,02	0,47	0,52	0,49	0,50	0,01	1,90
				0,51			
				0,49			
0,50	0,02	0,47	0,52	0,50	0,51	0,01	1,86
				0,52			
				0,50			
0,50	0,03	0,47	0,53	0,52	0,50	0,01	2,48
				0,50			
				0,49			
0,49	0,02	0,46	0,51	0,50	0,50	0,01	1,41
				0,51			
				0,50			
0,49	0,02	0,47	0,51	0,50	0,50	0,00	1,01
				0,49			
				-			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 22– Leituras de expansão das amostras de CPIV após ataque de solução

	CP IV	5	6	8	9	10
EXPANSÃO	9,066	6,391	6,923	6,895	6,288	8,038
Dias	LEITURA INICIAL	-2,675	-2,143	-2,171	-2,778	-1,028
1°	CP IV	5	6	8	9	10
	9,043	6,357	6,907	6,857	6,254	8,022
	LEITURA ATUAL	-2,686	-2,136	-2,186	-2,789	-1,021
	LA - LI	-0,011	0,007	-0,015	-0,011	0,007
	COMPR. EFETIVO	59,989	60,007	59,985	59,989	60,007
	EXPANSÃO (%)	-0,018	0,012	-0,025	-0,018	0,012
2°	CP IV	5	6	8	9	10
	9,055	6,371	6,922	6,873	6,283	8,034
	LEITURA ATUAL	-2,684	-2,133	-2,182	-2,772	-1,021
	LA - LI	-0,009	0,010	-0,011	0,006	0,007
	COMPR. EFETIVO	59,991	60,010	59,989	60,006	60,007
	EXPANSÃO (%)	-0,015	0,017	-0,018	0,010	0,012
5°	CP IV	5	6	8	9	10
	9,059	6,372	6,926	6,869	6,277	8,042
	LEITURA ATUAL	-2,687	-2,133	-2,190	-2,782	-1,017
	LA - LI	-0,012	0,010	-0,019	-0,004	0,011
	COMPR. EFETIVO	59,988	60,010	59,981	59,996	60,011
	EXPANSÃO (%)	-0,020	0,017	-0,032	-0,007	0,018
6°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,933	2,282	2,827	2,754	2,203	3,942
	LEITURA ATUAL	-2,651	-2,106	-2,179	-2,730	-0,991
	LA - LI	0,024	0,037	-0,008	0,048	0,037
	COMPR. EFETIVO	60,024	60,037	59,992	60,048	60,037
	EXPANSÃO (%)	0,040	0,062	-0,013	0,080	0,062
7°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,938	2,288	2,832	2,786	2,208	3,948
	LEITURA ATUAL	-2,650	-2,106	-2,152	-2,730	-0,990
	LA - LI	0,025	0,037	0,019	0,048	0,038
	COMPR. EFETIVO	60,025	60,037	60,019	60,048	60,038
	EXPANSÃO (%)	0,042	0,062	0,032	0,080	0,063
8°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,938	2,290	2,828	2,780	2,205	3,944
	LEITURA ATUAL	-2,648	-2,110	-2,158	-2,733	-0,994
	LA - LI	0,027	0,033	0,013	0,045	0,034
	COMPR. EFETIVO	60,027	60,033	60,013	60,045	60,034
	EXPANSÃO (%)	0,045	0,055	0,022	0,075	0,057

Tabela 22– Leituras de expansão das amostras de CPIV após ataque de solução (continuação)

9°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,950	2,294	2,834	2,791	2,217	3,955
	LEITURA ATUAL	-2,656	-2,116	-2,159	-2,733	-0,995
	LA - LI	0,019	0,027	0,012	0,045	0,033
	COMPR. EFETIVO	60,019	60,027	60,012	60,045	60,033
	EXPANSÃO (%)	0,032	0,045	0,020	0,075	0,055
12°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,901	2,247	2,792	2,744	2,168	3,918
	LEITURA ATUAL	-2,654	-2,109	-2,157	-2,733	-0,983
	LA - LI	0,021	0,034	0,014	0,045	0,045
	COMPR. EFETIVO	60,021	60,034	60,014	60,045	60,045
	EXPANSÃO (%)	0,035	0,057	0,023	0,075	0,075
14°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,919	2,270	2,816	2,771	2,197	3,940
	LEITURA ATUAL	-2,649	-2,103	-2,148	-2,722	-0,979
	LA - LI	0,026	0,040	0,023	0,056	0,049
	COMPR. EFETIVO	60,026	60,040	60,023	60,056	60,049
	EXPANSÃO (%)	0,043	0,067	0,038	0,093	0,082
21°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,892	2,250	2,791	2,749	2,176	3,917
	LEITURA ATUAL	-2,642	-2,101	-2,143	-2,716	-0,975
	LA - LI	0,033	0,042	0,028	0,062	0,053
	COMPR. EFETIVO	60,033	60,042	60,028	60,062	60,053
	EXPANSÃO (%)	0,055	0,070	0,047	0,103	0,088
28°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,916	2,259	2,803	2,768	2,254	3,929
	LEITURA ATUAL	-2,657	-2,113	-2,148	-2,662	-0,987
	LA - LI	0,018	0,030	0,023	0,116	0,041
	COMPR. EFETIVO	60,018	60,030	60,023	60,116	60,041
	EXPANSÃO (%)	0,030	0,050	0,038	0,193	0,068
35°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,708	2,067	2,603	2,557	1,993	3,728
	LEITURA ATUAL	-2,641	-2,105	-2,151	-2,715	-0,980
	LA - LI	0,034	0,038	0,020	0,063	0,048
	COMPR. EFETIVO	60,034	60,038	60,020	60,063	60,048
	EXPANSÃO (%)	0,057	0,063	0,033	0,105	0,080
42°	CP IV	5	6	8	9	10
	6,120	3,490	4,023	3,982	3,419	5,142
	LEITURA ATUAL	-2,630	-2,097	-2,138	-2,701	-0,978
	LA - LI	0,045	0,046	0,033	0,077	0,050
	COMPR. EFETIVO	60,045	60,046	60,033	60,077	60,050
	EXPANSÃO (%)	0,075	0,077	0,055	0,128	0,083

Tabela 22 – Leituras de expansão das amostras de CPIV após ataque de solução (continuação)

49°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,462	1,829	2,362	2,314	1,749	3,489
	LEITURA ATUAL	-2,633	-2,100	-2,148	-2,713	-0,973
	LA - LI	0,042	0,043	0,023	0,065	0,055
	COMPR. EFETIVO	60,042	60,043	60,023	60,065	60,055
	EXPANSÃO (%)	0,070	0,072	0,038	0,108	0,092
56°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,833	2,192	2,727	2,692	2,125	3,860
	LEITURA ATUAL	-2,641	-2,106	-2,141	-2,708	-0,973
	LA - LI	0,034	0,037	0,030	0,070	0,055
	COMPR. EFETIVO	60,034	60,037	60,030	60,070	60,055
	EXPANSÃO (%)	0,057	0,062	0,050	0,117	0,092
63°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,778	2,138	2,673	2,629	2,065	3,799
	LEITURA ATUAL	-2,640	-2,105	-2,149	-2,713	-0,979
	LA - LI	0,035	0,038	0,022	0,065	0,049
	COMPR. EFETIVO	60,035	60,038	60,022	60,065	60,049
	EXPANSÃO (%)	0,058	0,063	0,037	0,108	0,082
70°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,629	1,988	2,530	2,473	1,911	3,650
	LEITURA ATUAL	-2,641	-2,099	-2,156	-2,718	-0,979
	LA - LI	0,034	0,044	0,015	0,060	0,049
	COMPR. EFETIVO	60,034	60,044	60,015	60,060	60,049
	EXPANSÃO (%)	0,057	0,073	0,025	0,100	0,082
77°	CP IV	5	6	8	9	10
	5,555	2,916	3,444	3,412	2,848	4,579
	LEITURA ATUAL	-2,639	-2,111	-2,143	-2,707	-0,976
	LA - LI	0,036	0,032	0,028	0,071	0,052
	COMPR. EFETIVO	60,036	60,032	60,028	60,071	60,052
	EXPANSÃO (%)	0,060	0,053	0,047	0,118	0,087
83°	CP IV	5	6	8	9	10
	4,881	2,236	2,772	2,732	2,169	3,905
	LEITURA ATUAL	-2,645	-2,109	-2,149	-2,712	-0,976
	LA - LI	0,030	0,034	0,022	0,066	0,052
	COMPR. EFETIVO	60,030	60,034	60,022	60,066	60,052
	EXPANSÃO (%)	0,050	0,057	0,037	0,110	0,087
91°	CP IV	5	6	8	9	10
	6,568	3,931	4,472	4,426	3,862	5,599
	LEITURA ATUAL	-2,637	-2,096	-2,142	-2,706	-0,969
	LA - LI	0,038	0,047	0,029	0,072	0,059
	COMPR. EFETIVO	60,038	60,047	60,029	60,072	60,059
	EXPANSÃO (%)	0,063	0,078	0,048	0,120	0,098

Tabela 23– Tratamento estatístico sobre as leituras de expansão das amostras de CPIV

Média	Desvio P.	Intervalos		Valores usados	Média Final	Desvio P	Coef. De variação																																																																																																																																		
-0,008	0,02	-0,024	0,008	-0,018	-0,018337	0,00	0,00																																																																																																																																		
				-0,018				0,001	0,01	-0,014	0,016	0,010	0,01083215	0,00083	7,69	0,012	-0,005	0,02	-0,024	0,015	-0,020	-0,01333556	0,00667	50,01	-0,007	0,046	0,03	0,014	0,078	0,040	0,05441378	0,0102	18,75	0,062	0,062	0,056	0,02	0,039	0,073	0,042	0,05552374	0,00983	17,71	0,062	0,063	0,051	0,02	0,033	0,068	0,045	0,0521947	0,00515	9,86	0,055	0,057	0,045	0,02	0,026	0,064	0,032	0,04386872	0,00955	21,77	0,045	0,055	0,053	0,02	0,032	0,074	0,035	0,04581116	0,01082	23,63	0,057	0,065	0,02	0,043	0,086	0,067	0,07411114	0,00749	10,10	0,082	0,073	0,02	0,052	0,093	0,055	0,07105873	0,01361	19,16	0,070	0,088	0,076	0,06	0,016	0,136	0,030	0,04664283	0,01437	30,81	0,050	0,038	0,068	0,068	0,02	0,044	0,092	0,057	0,06662129	0,0098	14,71	0,063	0,080	0,084	0,02	0,059	0,108	0,075	0,07827189	0,00359	4,59	0,077	0,083	0,076	0,02	0,052	0,099	0,070	0,07771636	0,00983	12,65	0,072	0,092	0,075	0,03	0,050
0,001	0,01	-0,014	0,016	0,010	0,01083215	0,00083	7,69																																																																																																																																		
				0,012				-0,005	0,02	-0,024	0,015	-0,020	-0,01333556	0,00667	50,01	-0,007	0,046	0,03	0,014	0,078	0,040	0,05441378	0,0102	18,75	0,062					0,062				0,056	0,02					0,039				0,073	0,042					0,05552374				0,00983	17,71					0,062				0,063	0,051	0,02	0,033	0,068	0,045	0,0521947	0,00515	9,86	0,055	0,057	0,045	0,02	0,026	0,064	0,032	0,04386872	0,00955	21,77	0,045					0,055				0,053	0,02					0,032				0,074	0,035	0,04581116					0,01082				23,63	0,057					0,065				0,02	0,043					0,086				0,067	0,07411114			
-0,005	0,02	-0,024	0,015	-0,020	-0,01333556	0,00667	50,01																																																																																																																																		
				-0,007				0,046	0,03	0,014	0,078	0,040	0,05441378	0,0102	18,75	0,062					0,062				0,056	0,02	0,039	0,073	0,042	0,05552374	0,00983	17,71	0,062			0,063	0,051	0,02	0,033		0,068	0,045	0,0521947		0,00515	9,86	0,055	0,057	0,045		0,02	0,026	0,064			0,032	0,04386872	0,00955	21,77	0,045	0,055	0,053	0,02	0,032					0,074				0,035	0,04581116					0,01082				23,63	0,057	0,065	0,02	0,043	0,086	0,067	0,07411114	0,00749	10,10	0,082	0,073	0,02	0,052	0,093	0,055	0,07105873	0,01361	19,16	0,070	0,088	0,076	0,06	0,016	0,136	0,030	0,04664283	0,01437	30,81	0,050	0,038	0,068	0,068	0,02	0,044	0,092	0,057	0,06662129	0,0098	14,71	0,063	0,080	0,084	0,02	0,059	0,108	0,075	0,07827189	0,00359	4,59	0,077	0,083	0,076	0,02	0,052
0,046	0,03	0,014	0,078	0,040	0,05441378	0,0102	18,75																																																																																																																																		
				0,062																																																																																																																																					
				0,062																																																																																																																																					
0,056	0,02	0,039	0,073	0,042	0,05552374	0,00983	17,71																																																																																																																																		
				0,062																																																																																																																																					
				0,063																																																																																																																																					
0,051	0,02	0,033	0,068	0,045	0,0521947	0,00515	9,86																																																																																																																																		
				0,055																																																																																																																																					
				0,057																																																																																																																																					
0,045	0,02	0,026	0,064	0,032	0,04386872	0,00955	21,77																																																																																																																																		
				0,045																																																																																																																																					
				0,055																																																																																																																																					
0,053	0,02	0,032	0,074	0,035	0,04581116	0,01082	23,63																																																																																																																																		
				0,057																																																																																																																																					
0,065	0,02	0,043	0,086	0,067	0,07411114	0,00749	10,10																																																																																																																																		
				0,082																																																																																																																																					
0,073	0,02	0,052	0,093	0,055	0,07105873	0,01361	19,16																																																																																																																																		
				0,070																																																																																																																																					
				0,088																																																																																																																																					
0,076	0,06	0,016	0,136	0,030	0,04664283	0,01437	30,81																																																																																																																																		
				0,050																																																																																																																																					
				0,038																																																																																																																																					
				0,068																																																																																																																																					
0,068	0,02	0,044	0,092	0,057	0,06662129	0,0098	14,71																																																																																																																																		
				0,063																																																																																																																																					
				0,080																																																																																																																																					
0,084	0,02	0,059	0,108	0,075	0,07827189	0,00359	4,59																																																																																																																																		
				0,077																																																																																																																																					
				0,083																																																																																																																																					
0,076	0,02	0,052	0,099	0,070	0,07771636	0,00983	12,65																																																																																																																																		
				0,072																																																																																																																																					
				0,092																																																																																																																																					
0,075	0,03	0,050	0,100	0,057	0,06994865	0,01543	22,06																																																																																																																																		
				0,062																																																																																																																																					
				0,092																																																																																																																																					

**Tabela 23 – Tratamento estatístico sobre as leituras de expansão das amostras de CPIV
(continuação)**

0,070	0,02	0,046	0,094	0,058	0,06773087	0,01002	14,79
				0,063			
				0,082			
0,067	0,03	0,042	0,093	0,057	0,07050473	0,01038	14,72
				0,073			
				0,082			
0,073	0,03	0,047	0,099	0,060	0,06662018	0,01438	21,59
				0,053			
				0,087			
0,068	0,03	0,041	0,095	0,050	0,0644004	0,01593	24,73
				0,057			
				0,087			
0,082	0,03	0,056	0,107	0,063	0,079934	0,01431	17,91
				0,078			
				0,098			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 24– Leituras de massa das amostras de CAT após ataque de solução

	CAT	14	16	17	18	19
PESO	LEITURA INICIAL	13,58	13,78	14,50	13,87	13,98
1°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,76	13,95	14,68	14,05	14,14
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,18	0,17	0,18	0,18	0,16
4°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,77	13,95	14,69	14,06	14,15
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,19	0,17	0,19	0,19	0,17
5°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,77	13,96	14,71	14,08	14,16
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,19	0,18	0,21	0,21	0,18
6°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,81	13,99	14,73	14,11	14,20
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,23	0,21	0,23	0,24	0,22
7°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,81	13,99	14,73	14,10	14,20
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,23	0,21	0,23	0,23	0,22
8°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,82	14,00	14,74	14,10	14,21
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,24	0,22	0,24	0,23	0,23
11°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,82	14,00	14,74	14,12	14,22
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,24	0,22	0,24	0,25	0,24
12°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,82	14,00	14,75	14,11	14,21
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,24	0,22	0,25	0,24	0,23
13°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,82	14,05	14,77	14,13	14,22
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,24	0,27	0,27	0,26	0,24
14°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,81	14,01	14,75	14,13	14,22
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,23	0,23	0,25	0,26	0,24
15°	CP V-ARI RS	5	6	7	8	9
	LEITURA ATUAL	13,82	14,01	14,76	14,11	14,21
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,24	0,23	0,26	0,24	0,23
20°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,83	14,01	14,75	14,13	14,29
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,25	0,23	0,25	0,26	0,31

Tabela 24 – Leituras de massa das amostras de CAT após ataque de solução (continuação)

28°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,81	14,02	14,76	14,13	14,23
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,23	0,24	0,26	0,26	0,25
34°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,84	14,02	14,77	14,14	14,25
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,26	0,24	0,27	0,27	0,27
41°	CP V-ARI RS	5	6	7	8	9
	LEITURA ATUAL	13,83	14,01	14,78	14,14	14,22
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,25	0,23	0,28	0,27	0,24
48°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,84	14,02	14,76	14,14	14,24
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,26	0,24	0,26	0,27	0,26
56°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,84	14,03	14,77	14,13	14,23
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,26	0,25	0,27	0,26	0,25
61°	CP V-ARI RS	5	6	7	8	9
	LEITURA ATUAL	13,86	14,04	14,79	14,16	14,26
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,28	0,26	0,29	0,29	0,28
69°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,84	14,03	14,78	14,14	14,25
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,26	0,25	0,28	0,27	0,27
77°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,87	14,03	14,77	14,14	14,23
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,29	0,25	0,27	0,27	0,25
84°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,83	14,02	14,77	14,14	14,23
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,25	0,24	0,27	0,27	0,25
91°	CAT	14	16	17	18	19
	LEITURA ATUAL	13,84	14,02	14,78	14,13	14,23
	VARIAÇÃO MASSA (g)	0,26	0,24	0,28	0,26	0,25

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 25 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CAT

Média	Desvio P.	Intervalos		Valores usados	Média Final	Desvio P	Coef. De variação
0,17	0,01	0,17	0,18	0,18	0,18	0,00	2,44
				0,18			
				0,18			
				0,17			
0,18	0,01	0,17	0,19	0,19	0,18	0,01	5,56
				0,19			
				0,17			
0,19	0,01	0,18	0,21	0,19	0,19	0,01	6,45
				0,21			
				0,18			
0,23	0,01	0,22	0,24	0,23	0,23	0,00	2,02
				0,23			
				0,24			
0,22	0,01	0,22	0,23	0,23	0,23	0,00	2,08
				0,23			
				0,22			
0,23	0,01	0,22	0,24	0,24	0,23	0,01	3,55
				0,23			
				0,22			
0,24	0,01	0,23	0,25	0,24	0,24	0,00	0,00
				0,24			
				0,24			
0,24	0,01	0,23	0,25	0,24	0,24	0,01	3,40
				0,25			
				0,23			
0,26	0,01	0,24	0,27	0,24	0,25	0,01	3,82
				0,26			
				0,24			
0,24	0,01	0,23	0,25	0,24	0,24	0,01	3,40
				0,23			
				0,25			
0,24	0,01	0,23	0,25	0,24	0,23	0,00	2,02
				0,23			
				0,23			
0,26	0,03	0,23	0,29	0,25	0,25	0,01	4,40
				0,25			
				0,26			
0,25	0,01	0,24	0,26	0,24	0,25	0,01	3,27
				0,26			
				0,25			

Tabela 26 – Tratamento estatístico sobre as leituras de massa das amostras de CAT

0,26	0,01	0,25	0,27	0,26	0,27	0,00	1,77
				0,27			
				0,27			
0,25	0,02	0,24	0,27	0,25	0,25	0,01	4,92
				0,27			
				0,24			
0,26	0,01	0,25	0,27	0,26	0,26	0,00	1,79
				0,27			
				0,26			
0,26	0,01	0,25	0,27	0,27	0,26	0,01	3,14
				0,26			
				0,25			
0,28	0,01	0,27	0,29	0,28	0,28	0,00	1,66
				0,29			
				0,28			
0,27	0,01	0,26	0,28	0,28	0,27	0,01	3,02
				0,27			
				0,26			
0,27	0,01	0,25	0,28	0,27	0,26	0,00	0,00
				0,27			
				0,25			
0,26	0,01	0,24	0,27	0,25	0,26	0,00	0,00
				0,25			
				0,27			
0,26	0,01	0,24	0,27	0,26	0,26	0,00	0,00
				0,26			
				0,25			

* Valores adotados correspondem ao intervalo de (média+ desvio padrão) e (média - desvio padrão)

Tabela 27 – Leituras de expansão das amostras de CAT após ataque de solução

	CAT	14	16	17	18	19
EXPANSÃO	4,890	2,23	2,3	2,327	2,067	3,622
	LEITURA INICIAL	-2,660	-2,590	-2,563	-2,823	-1,268
1°	CAT	14	16	17	18	19
	4,905	2,325	2,424	2,455	2,194	3,743
	LEITURA ATUAL	-2,580	-2,481	-2,450	-2,711	-1,162
	LA - LI	0,080	0,109	0,113	0,112	0,106
	COMPR. EFETIVO	60,080	60,109	60,113	60,112	60,106
	EXPANSÃO (%)	0,133	0,181	0,188	0,186	0,176
4°	CAT	14	16	17	18	19
	4,933	2,345	2,432	2,464	2,206	3,771
	LEITURA ATUAL	-2,588	-2,501	-2,469	-2,727	-1,162
	LA - LI	0,072	0,089	0,094	0,096	0,106
	COMPR. EFETIVO	60,072	60,089	60,094	60,096	60,106
	EXPANSÃO (%)	0,120	0,148	0,156	0,160	0,176
5°	CAT	14	16	17	18	19
	4,916	2,345	2,444	2,464	2,216	3,754
	LEITURA ATUAL	-2,571	-2,472	-2,452	-2,700	-1,162
	LA - LI	0,089	0,118	0,111	0,123	0,106
	COMPR. EFETIVO	60,089	60,118	60,111	60,123	60,106
	EXPANSÃO (%)	0,148	0,196	0,185	0,205	0,176
6°	CAT	14	16	17	18	19
	4,902	2,321	2,420	2,443	2,194	3,728
	LEITURA ATUAL	-2,581	-2,482	-2,459	-2,708	-1,174
	LA - LI	0,079	0,108	0,104	0,115	0,094
	COMPR. EFETIVO	60,079	60,108	60,104	60,115	60,094
	EXPANSÃO (%)	0,131	0,180	0,173	0,191	0,156
7°	CAT	14	16	17	18	19
	4,902	2,317	2,420	2,443	2,193	3,727
	LEITURA ATUAL	-2,585	-2,482	-2,459	-2,709	-1,175
	LA - LI	0,075	0,108	0,104	0,114	0,093
	COMPR. EFETIVO	60,075	60,108	60,104	60,114	60,093
	EXPANSÃO (%)	0,125	0,180	0,173	0,190	0,155

**Tabela 27 – Leituras de expansão das amostras de CAT após ataque de solução
(continuação)**

8°	CP IV	5	6	7	8	9
	4,898	2,315	2,426	2,440	2,192	3,728
	LEITURA ATUAL	-2,583	-2,472	-2,458	-2,706	-1,170
	LA – LI	0,077	0,118	0,105	0,117	0,098
	COMPR. EFETIVO	60,077	60,118	60,105	60,117	60,098
	EXPANSÃO (%)	0,128	0,196	0,175	0,195	0,163
11°	CAT	14	16	17	18	19
	4,900	2,319	2,420	2,438	2,194	3,729
	LEITURA ATUAL	-2,581	-2,480	-2,462	-2,706	-1,171
	LA – LI	0,079	0,110	0,101	0,117	0,097
	COMPR. EFETIVO	60,079	60,110	60,101	60,117	60,097
	EXPANSÃO (%)	0,131	0,183	0,168	0,195	0,161
12°	CAT	14	16	17	18	19
	4,897	2,329	2,416	2,444	2,188	3,726
	LEITURA ATUAL	-2,568	-2,481	-2,453	-2,709	-1,171
	LA – LI	0,092	0,109	0,110	0,114	0,097
	COMPR. EFETIVO	60,092	60,109	60,110	60,114	60,097
	EXPANSÃO (%)	0,153	0,181	0,183	0,190	0,161
13°	CAT	14	16	17	18	19
	4,708	2,142	2,249	2,259	2,011	3,543
	LEITURA ATUAL	-2,566	-2,459	-2,449	-2,697	-1,165
	LA – LI	0,094	0,131	0,114	0,126	0,103
	COMPR. EFETIVO	60,094	60,131	60,114	60,126	60,103
	EXPANSÃO (%)	0,156	0,218	0,190	0,210	0,171
14°	CP IV	5	6	7	8	9
	4,708	2,151	2,252	2,267	2,009	3,546
	LEITURA ATUAL	-2,557	-2,456	-2,441	-2,699	-1,162
	LA – LI	0,103	0,134	0,122	0,124	0,106
	COMPR. EFETIVO	60,103	60,134	60,122	60,124	60,106
	EXPANSÃO (%)	0,171	0,223	0,203	0,206	0,176
15°	CAT	14	16	17	18	19
	4,707	2,153	2,253	2,264	2,011	3,548
	LEITURA ATUAL	-2,554	-2,454	-2,443	-2,696	-1,159
	LA – LI	0,106	0,136	0,120	0,127	0,109
	COMPR. EFETIVO	60,106	60,136	60,120	60,127	60,109
	EXPANSÃO (%)	0,176	0,226	0,200	0,211	0,181

**Tabela 27 – Leituras de expansão das amostras de CAT após ataque de solução
(continuação)**

20°	CAT	14	16	17	18	19
	6,120	3,574	3,680	3,691	3,431	4,974
	LEITURA ATUAL	-2,546	-2,440	-2,429	-2,689	-1,146
	LA - LI	0,114	0,150	0,134	0,134	0,122
	COMPR. EFETIVO	60,114	60,150	60,134	60,134	60,122
	EXPANSÃO (%)	0,190	0,249	0,223	0,223	0,203
28°	CP IV	5	6	7	8	9
	5,867	3,312	3,446	3,422	3,179	4,713
	LEITURA ATUAL	-2,555	-2,421	-2,445	-2,688	-1,154
	LA - LI	0,105	0,169	0,118	0,135	0,114
	COMPR. EFETIVO	60,105	60,169	60,118	60,135	60,114
	EXPANSÃO (%)	0,175	0,281	0,196	0,224	0,190
34°	CAT	14	16	17	18	19
	4,833	2,271	2,369	2,387	2,130	3,679
	LEITURA ATUAL	-2,562	-2,464	-2,446	-2,703	-1,154
	LA - LI	0,098	0,126	0,117	0,120	0,114
	COMPR. EFETIVO	60,098	60,126	60,117	60,120	60,114
	EXPANSÃO (%)	0,163	0,210	0,195	0,200	0,190
41°	CAT	14	16	17	18	19
	4,778	2,218	2,324	2,332	2,090	3,623
	LEITURA ATUAL	-2,560	-2,454	-2,446	-2,688	-1,155
	LA - LI	0,100	0,136	0,117	0,135	0,113
	COMPR. EFETIVO	60,100	60,136	60,117	60,135	60,113
	EXPANSÃO (%)	0,166	0,226	0,195	0,224	0,188
48°	CAT	14	16	17	18	19
	4,629	2,063	2,169	2,172	1,938	3,464
	LEITURA ATUAL	-2,566	-2,460	-2,457	-2,691	-1,165
	LA - LI	0,094	0,130	0,106	0,132	0,103
	COMPR. EFETIVO	60,094	60,130	60,106	60,132	60,103
	EXPANSÃO (%)	0,156	0,216	0,176	0,220	0,171
56°	CAT	14	16	17	18	19
	5,159	2,572	2,687	2,674	2,480	3,957
	LEITURA ATUAL	-2,587	-2,472	-2,485	-2,679	-1,202
	LA - LI	0,073	0,118	0,078	0,144	0,066
	COMPR. EFETIVO	60,073	60,118	60,078	60,144	60,066
	EXPANSÃO (%)	0,122	0,196	0,130	0,239	0,110

**Tabela 27 – Leituras de expansão das amostras de CAT após ataque de solução
(continuação)**

61°	CAT	14	16	17	18	19
	4,885	2,310	2,409	2,430	2,175	3,716
	LEITURA ATUAL	-2,575	-2,476	-2,455	-2,710	-1,169
	LA - LI	0,085	0,114	0,108	0,113	0,099
	COMPR. EFETIVO	60,085	60,114	60,108	60,113	60,099
	EXPANSÃO (%)	0,141	0,190	0,180	0,188	0,165
69°	CAT	14	16	17	18	19
	6,568	4,000	4,098	4,119	3,872	5,405
	LEITURA ATUAL	-2,568	-2,470	-2,449	-2,696	-1,163
	LA - LI	0,092	0,120	0,114	0,127	0,105
	COMPR. EFETIVO	60,092	60,120	60,114	60,127	60,105
	EXPANSÃO (%)	0,153	0,200	0,190	0,211	0,175
77°	CP IV	5	6	7	8	9
	4,966	2,415	2,506	2,530	2,268	3,803
	LEITURA ATUAL	-2,551	-2,460	-2,436	-2,698	-1,163
	LA - LI	0,109	0,130	0,127	0,125	0,105
	COMPR. EFETIVO	60,109	60,130	60,127	60,125	60,105
	EXPANSÃO (%)	0,181	0,216	0,211	0,208	0,175
84°	CP IV	5	6	7	8	9
	7,165	4,595	4,708	4,711	4,474	6,001
	LEITURA ATUAL	-2,570	-2,457	-2,454	-2,691	-1,164
	LA - LI	0,090	0,133	0,109	0,132	0,104
	COMPR. EFETIVO	60,090	60,133	60,109	60,132	60,104
	EXPANSÃO (%)	0,150	0,221	0,181	0,220	0,173
91°	CAT	14	16	17	18	19
	3,173	0,630	0,736	0,741	0,480	2,010
	LEITURA ATUAL	-2,543	-2,437	-2,432	-2,693	-1,163
	LA - LI	0,117	0,153	0,131	0,130	0,105
	COMPR. EFETIVO	60,117	60,153	60,131	60,130	60,105
	EXPANSÃO (%)	0,195	0,254	0,218	0,216	0,175

Tabela 28 – Tratamento estatístico sobre as leituras de expansão das amostras de CAT

Média	Desvio P.	Intervalos		Valores usados	Média Final	Desvio P	Coef. De variação
0,173	0,02	0,153	0,193	0,181	0,182998	0,00	2,49
				0,188			
				0,186			
				0,176			
0,152	0,02	0,134	0,171	0,148	0,15475988	0,00489	3,16
				0,156			
				0,160			
0,182	0,02	0,162	0,201	0,196	0,18576471	0,00817	4,40
				0,185			
				0,176			
0,166	0,02	0,146	0,187	0,180	0,16971053	0,00978	5,76
				0,173			
				0,156			
0,164	0,02	0,142	0,187	0,180	0,1691567	0,01053	6,23
				0,173			
				0,155			
0,171	0,02	0,146	0,196	0,175	0,17746059	0,01303	7,34
				0,195			
				0,163			
0,168	0,02	0,146	0,189	0,183	0,170818	0,00903	5,29
				0,168			
				0,161			
0,174	0,01	0,160	0,188	0,181	0,17524693	0,00981	5,60
				0,183			
				0,161			
0,189	0,02	0,166	0,212	0,190	0,1901907	0,01559	8,20
				0,210			
				0,171			
0,196	0,02	0,177	0,215	0,203	0,19517209	0,01337	6,85
				0,206			
				0,176			
0,199	0,02	0,180	0,217	0,200	0,19738587	0,0123	6,23
				0,211			
				0,181			
0,218	0,02	0,197	0,238	0,223	0,21619735	0,00939	4,34
				0,223			
				0,203			
0,213	0,04	0,176	0,251	0,175	0,21506983	0,04693	21,82
				0,281			
				0,190			

**Tabela 28 – Tratamento estatístico sobre as leituras de expansão das amostras de CAT
(continuação)**

0,191	0,02	0,176	0,207	0,195	0,19462032	0,00407	2,09
				0,200			
				0,190			
0,200	0,02	0,177	0,223	0,195	0,1912999	0,00332	1,74
				0,188			
0,188	0,03	0,163	0,213	0,176	0,18908155	0,02162	11,43
				0,220			
				0,171			
0,159	0,05	0,109	0,209	0,122	0,13438943	0,03605	26,82
				0,196			
				0,110			
				0,110			
0,173	0,02	0,155	0,191	0,190	0,18050594	0,00986	5,46
				0,180			
				0,188			
				0,165			
0,186	0,02	0,165	0,206	0,200	0,18797826	0,01024	5,45
				0,190			
				0,175			
0,198	0,02	0,181	0,215	0,211	0,2095599	0,00166	0,79
				0,208			
0,189	0,03	0,161	0,217	0,181	0,17718532	0,00415	2,34
				0,173			
0,212	0,03	0,185	0,238	0,195	0,2095588	0,01058	5,05
				0,218			
				0,216			