

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

DANIELE NEIDE SCHIAVINI

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO NA
RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2018

DANIELE NEIDE SCHIAVINI

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO NA
RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATOS**

Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Sede Ecoville, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheira Civil.

Orientador: Prof. Dr. Wellington Mazer.

CURITIBA
2018



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Campus Curitiba - Sede Ecoville
Departamento Acadêmico de Construção Civil
Curso de Engenharia Civil

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO NA RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATOS

Por

DANIELE NEIDE SCHIAVINI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido e aprovado no segundo semestre de 2018, pela seguinte banca de avaliação presente:

Prof. Orientador - Wellington Mazer, Dr.
UTFPR

Ana Carolina Rachadel, Eng.^a Civil
UTFPR

Prof. Arthur Medeiros, Dr.
UTFPR

UTFPR - Deputado Heitor de Alencar Furtado, 5000- Curitiba - PR Brasil
www.utfpr.edu.br dacoc-ct@utfpr.edu.br telefone DACOC: (041) 3279-4500

OBS.: O documento assinado encontra-se em posse da coordenação do curso.

Agradecimentos

Gostaria de dedicar este Trabalho de Conclusão de Curso a todas as pessoas que me ajudaram ao longo desta longa trajetória, em especial:

Ao professor Wellington, que me orientou com muita paciência, por todo conhecimento compartilhado e por todo o acompanhamento da execução deste trabalho.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR - CT, mais especificamente ao técnico Alexandre, que realizou todas as imagens de MEV e análises de EDS presentes neste trabalho com muita alegria e satisfação.

Ao meu marido Marco André, por toda atenção, incentivo, paciência e carinho fornecidos a mim por todos estes anos.

Aos meus pais, meu irmão, professores, amigos e familiares, que contribuíram muito para meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

SCHIAVINI, Daniele N. Análise da influência dos cimentos CP II-F-32, CP IV-32 RS e CP V-ARI na resistência ao ataque por sulfatos. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O concreto é um material compósito inorgânico formado por argamassa de cimento e adições de origem química ou mineral, sendo o cimento o grande responsável pelas reações químicas que proporcionam as propriedades estruturais ao concreto. Ao longo de sua vida útil o concreto deve resistir às solicitações estruturais e ao ambiente em que está inserido. O ataque por sulfatos envolve uma série de reações químicas complexas entre os íons sulfato e os produtos de hidratação do cimento, sendo inúmeras as fontes de sulfatos. Como o ataque ocorre na pasta de cimento, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de diferentes tipos de cimentos quando expostos a diferentes tipos de sulfatos, por meio de inspeção visual dos corpos de prova, da realização de ensaios de resistência à compressão axial, da determinação do teor de sulfatos, da microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia EDS. Foram moldados 72 corpos de prova com os cimentos CP II-F-32, CP IV-32 RS e CP V-ARI, os quais ficaram por 5 meses em contato com soluções de ataque de CaSO_4 , Na_2SO_4 e MgSO_4 , na concentração 10% m/m. O aspecto visual permitiu observar que os corpos de prova expostos à solução de MgSO_4 apresentaram maiores depósitos externos. Os resultados de determinação do teor de sulfatos revelaram maiores concentrações para os cimentos CP II-F- 32 e CP V-ARI. As micrografias e o EDS mostraram que os três tipos de cimento tiveram maior número de estruturas alteradas quando em contato com MgSO_4 . Desta forma, a solução de MgSO_4 foi a mais agressiva.

Palavras-chave: etringita, expansão, tipos de sulfatos, ataque por sulfatos, microestrutura, teor de sulfatos.

ABSTRACT

SCHIAVINI, Daniele N. Analysis of the influence of CP II-F-32, CP IV-32 RS and CP V-ARI cements on resistance to sulfate attack. 66 f. Final Paper (Civil Engineering), Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2018.

Concrete is an inorganic composite material consisting of cement mortar and chemical or mineral admixtures. Cement is largely responsible for the chemical reactions that provide the structural properties to the concrete. The sulfate attack involves series of complex chemical reactions between the sulfate ions and the cement hydration products and there are numerous sulfate sources. As the attack occurs in the cement paste, the objective of this work was to study the behavior of different types of cements when exposed to different types of sulfates, by means of visual inspection of the specimens, tests of axial compression strength, sulfate concentration determination, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy EDS. A total of 72 specimens were cast with CP II-F-32, CP IV-32 RS and CP V-ARI cements, which were kept for 5 months in contact with CaSO_4 , Na_2SO_4 and MgSO_4 attack solutions with a 10% w/w concentration. The visual aspect allowed to observe that the samples exposed to MgSO_4 solution presented larger external deposits. The results of sulfate content determination showed higher concentrations for CP II-F-32 and CP V-ARI cements. The micrographs and EDS showed that the three types of cement had a larger number of altered structures when in contact with MgSO_4 . Magnesium sulfate solution was the most aggressive.

Keywords: ettringite, expansion, sulfate types, sulfate attack, microstructure, sulfate content

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Formação de etringita em pasta de cimento com 1 dia de idade..... | 17 |
| Figura 2 - Formação de cristais de etringita em pasta de cimento com 3 dias de idade | 17 |
| Figura 3 - Equilíbrio de formação/consumo de etringita e monossulfato..... | 20 |
| Figura 4 - Modelo de ataque por sulfato de sódio em pasta de cimento | 21 |
| Figura 5 - Modelo de ataque por sulfato de magnésio em pasta de cimento | 24 |
| Figura 6 - Foto da Usina Hidrelétrica de Bapanxia..... | 26 |
| Figura 7 - Deterioração dos canais de drenagem internos à tubulação pelo ataque de sulfatos com formação de taumasita. Concreto desagregado com consistência amolecida | 26 |
| Figura 8 - Formação de cristais cilíndricos de taumasita na amostra..... | 27 |
| Figura 9 - Espectro EDX das formações cilíndricas na região destacada pelo quadrado na figura anterior | 27 |
| Figura 10 - microscopias de amostra de argamassa aos 42 dias de idade: a) microfissuração da pasta e da interface pasta/pirita e b) produtos formados na pasta cimentícia: oxigênio, enxofre, alumínio e cálcio | 29 |
| Figura 11 - microscopias de amostra de argamassa aos 90 dias de idade: a) microfissuração da pasta de cimento; b) formação de óxidos de ferro; c) e d) formação de gipsita | 29 |
| Figura 12 - Aparência de alguns dos pilares de concreto avaliados, com idade de 15 anos | 31 |
| Figura 13 - Microscopia eletrônica da amostra de um pilar mostrando o preenchimento de fissuras por etringita entre a pasta de cimento e o agregado..... | 31 |
| Figura 14 - Curva granulométrica da areia utilizada na confecção dos CPs | 35 |
| Figura 15 - Corpos de prova secando à temperatura ambiente | 36 |
| Figura 16 - Aspecto dos corpos de prova após cura em câmara úmida | 37 |
| Figura 17 - Corpos de prova em contato com as soluções agressivas de sulfato de cálcio e magnésio..... | 37 |
| Figura 18 - Corpos de prova em contato com a solução agressiva de sulfato de sódio | 37 |
| Figura 19 - Ruptura dos corpos de prova | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Fragmentos dos corpos de prova após ruptura preparados para a MEV. | 39 |
| Figura 21 - Aplicação de película de ouro em equipamento a vácuo | 39 |
| Figura 22 - Equipamentos de MEV e EDS do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR..... | 40 |
| Figura 23 - Aspecto CPs que estavam em contato com a solução de ataque de CaSO_4 | 43 |
| Figura 24 - Aspecto CPs que estavam em contato com a solução de ataque de Na_2SO_4 | 43 |
| Figura 25 - Aspecto CPs que estavam em contato com a solução de ataque de MgSO_4 | 43 |
| Figura 26 - Aspecto do CP durante o ensaio de resistência à compressão | 46 |
| Figura 27 - Micrografia, por MEV, de amostras coletadas da superfície externa dos corpos de prova de argamassa feitos com cimento CP II-F-32..... | 50 |
| Figura 28 - Micrografias, por MEV, de amostras coletadas da superfície externa dos corpos de prova de argamassa feitos com cimento CP IV-32 RS..... | 52 |
| Figura 29 - Micrografia, por MEV, de amostras coletadas da superfície externa dos corpos de prova de argamassa feitos com cimento CP V-ARI..... | 54 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Resultados de resistência à compressão axial para o cimento CP II-F-32 | 44 |
| Tabela 2 - Resultados de resistência à compressão axial para o cimento CP IV-32 RS | 44 |
| Tabela 3 - Resultados de resistência à compressão axial para o cimento CP V-ARI44 | 44 |
| Tabela 4 - Análise de variância ANOVA para resistências à compressão do cimento CP II-F-32..... | 45 |
| Tabela 5 - Análise de variância ANOVA para resistências à compressão do cimento CP IV - 32 RS..... | 45 |
| Tabela 6 - Análise de variância ANOVA para resistências à compressão do cimento CP V - ARI..... | 45 |
| Tabela 7 - Resultados da determinação do teor de sulfatos | 47 |
| Tabela 8 - Cálculo dos potenciais de Bogue | 49 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 13 |
| 1.2 OBJETIVO GERAL | 14 |
| 1.2.1 Objetivos Específicos | 14 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO <i>PORTLAND</i> | 15 |
| 2.1.1 Clínquer e adições | 15 |
| 2.1.2 Principais tipos de cimento <i>Portland</i> | 15 |
| 2.1.3 Formação de Etringita | 16 |
| 2.2 FONTES EXTERNAS E ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS..... | 17 |
| 2.2.1 Mecanismo de ataque por sulfato de cálcio | 18 |
| 2.2.2 Mecanismo de ataque por sulfato de sódio | 20 |
| 2.2.2.1 Modelo de ataque por sulfato de sódio | 21 |
| 2.2.3 Mecanismo de ataque por sulfato de magnésio | 22 |
| 2.2.3.1 Modelo de ataque por sulfato de magnésio | 24 |
| 2.2.4 Mecanismo de formação de taumasita | 25 |
| 2.3 FONTES INTERNAS E ATAQUE INTERNO POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS..... | 28 |
| 2.4 ATAQUE POR SULFATOS E O PAPEL DA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO | 31 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 34 |
| 3.1 MATERIAIS | 34 |
| 3.1.1 Cimentos | 34 |
| 3.1.2 Agregado miúdo | 35 |
| 3.1.3 Sulfatos | 35 |
| 3.2 MÉTODOS | 36 |
| 3.3.1 Preparo dos corpos de prova | 36 |
| 3.3.2 Preparo das soluções de sulfatos e cura dos corpos de prova | 36 |
| 3.3.3 Ensaio de resistência à compressão | 38 |
| 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) | 38 |
| 3.3.5 Ensaio de determinação do teor de sulfatos | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 4.1 ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA..... | 43 |
| 4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO | 44 |
| 4.3 INFLUÊNCIA DO TIPO DE CIMENTO NO TEOR DE SULFATOS | 47 |
| 4.4 ANÁLISES POR MEV E EDS..... | 50 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 58 |
| REFERÊNCIAS..... | 60 |

1 INTRODUÇÃO

Por definição, o concreto é um material compósito inorgânico formado basicamente por um ligante reativo, um fíler calcário inerte e água. O concreto moderno pode ser considerado um material mais complexo formado por argamassa de cimento e adições, as quais podem ser de origem química ou mineral. As propriedades estruturais do concreto dependem, principalmente, das reações provenientes entre o cimento, a água e adições bem como sua distribuição adequada e certa homogeneidade entre os componentes do concreto (SKALNY *et al.*, 2003).

Ao longo de sua vida útil o concreto deve resistir às condições de projeto e de agressão do meio em que será inserido. Logo, a correta especificação de materiais no ato da execução garante, em parte, a durabilidade e a capacidade das estruturas resistirem de forma mais propícia a processos de deterioração (FILHO *et al.*, 2015).

Estudos relacionados à durabilidade de estruturas de concreto normalmente levam em consideração os constituintes principais deste material tais como água, agregados, relação água/cimento e forma de utilização e construção, entre outros. Além destes fatores, é muito importante conhecer as condições as quais a estrutura ficará exposta com o intuito de aumentar a durabilidade e prevenir possíveis danos (KULISCH, 2011).

O ataque de sulfatos no concreto compreende uma série de reações químicas complexas entre os íons sulfato, advindos de fontes externas ou liberados internamente após aquecimento, com os sais de aluminatos de cálcio hidratados presentes na pasta de cimento. Existem basicamente dois tipos de ataques sendo o primeiro externo e o segundo conhecido por formação de etringita tardia (interno). Em ambos os processos, o produto final das reações culmina em etringita secundária, causando o aumento de volume no interior do concreto com formação de microfissuras (CEFIS e COMI, 2017).

São inúmeras as fontes naturais e industriais em que se pode encontrar concentrações de sulfatos em níveis prejudiciais ao concreto. Alguns exemplos de fontes de sulfatos são: águas subterrâneas que naturalmente contem sulfatos de sódio, potássio e magnésio; resíduos agrícolas ricos em sulfato de amônia; efluentes de indústrias que fazem uso de combustíveis com altos teores de enxofre; efluentes industriais com teores de ácido sulfúrico; decomposição de matéria orgânica com produção de ácido sulfídrico; tubulações e estações de tratamento de esgoto

formadoras de ácido sulfídrico, dentre outros (SKALNY *et al.*, 2003; ROSSI, 2016).

Os tipos de sulfatos mais comuns envolvidos na deterioração das argamassas componentes de concretos são o sulfato de cálcio (CaSO_4), o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4), sendo os ataques por Na_2SO_4 e CaSO_4 os mais comuns. O ataque envolvendo o MgSO_4 , em circunstâncias específicas, pode promover a formação da taumasita, sendo o ataque mais prejudicial às estruturas de concreto (SKALNY *et al.*, 2003).

Recentemente, várias pesquisas foram realizadas com o intuito de entender melhor como ocorre o ataque de sulfatos no concreto, as consequências deste ataque e formas de tentar evitar ou reduzir estas reações. Entre algumas destas pesquisas estão os estudos feitos com adição de escória de cobre em corpos de prova de concreto, as quais se mostraram eficazes na prevenção de expansões. Outros autores testaram também a adição de cloretos em solução em conjunto com os sulfatos e observaram que a presença de íons cloreto nos poros do concreto, reduziu as expansões internas e, portanto, as fissuras (NAJIMI e POURKHORSHIDI, 2011; ZHANG *et al.*, 2013).

1.1 JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos, muitos estudos a exemplo dos desenvolvidos por NAJIMI e POURKHORSHIDI (2011) e também por ZHANG *et al.* (2013), entre outros, envolvendo aplicação de adições ao concreto e observação dos mecanismos de ataque de sulfatos, fatores que influenciam e/ou propiciam este ataque, como relação água/cimento, tipos de cimento utilizados para a confecção do concreto e adições, dentre outros, foram desenvolvidos.

No entanto, tendo em vista a agressividade e o aumento das chances de uma possível deterioração do concreto quando em contato com ambientes contendo sulfatos, bem como a influência do tipo de cimento no ataque por sulfatos, este tema ainda não se mostrou totalmente explorado.

Desta forma, justifica-se este estudo a partir da necessidade de um maior aprofundamento na compreensão da influência do CaSO_4 , Na_2SO_4 e MgSO_4 na deterioração das argamassas componentes de concretos.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência dos cimentos CP II-F-32, CP IV-32 RS e CP V-ARI na resistência ao ataque por sulfatos.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a penetração de sulfatos em corpos de prova de argamassa pelo ensaio de determinação do teor de sulfatos;
- Avaliar a influência do tipo de cimento na penetração por sulfatos;
- Avaliar a agressividade de diferentes tipos de sulfatos em relação aos diferentes tipos de cimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO *PORTLAND*

2.1.1 Clínquer e adições

O clínquer é produzido através do aquecimento a altas temperaturas de uma mistura de argila e calcário e apresenta como principais componentes reagentes os silicatos de cálcio (tricálcico, C_3S e o dicálcico, C_2S), aluminatos (aluminato tricálcico, C_3A), ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), em menor escala, óxidos livres como os de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) e gipsita ($CaSO_4 \cdot H_2O$) (SKALNY *et al.*, 2003; CEFIS, 2016).

Os diversos tipos de cimento encontrados no mercado são provenientes da adição de outros tipos de matérias-primas, misturadas ao clínquer no ato da moagem. Estas matérias-primas são chamadas de adições e compreendem, principalmente, materiais como gesso, pozolanas, escória de alto forno e materiais carbonáticos. Por apresentar característica de retardo de tempo de pega, o gesso é incorporado em todos os tipos de cimento *Portland* (normalmente na proporção em massa de 3% de gesso para 97% de clínquer) (ABCP, 2002).

2.1.2 Principais tipos de cimento *Portland*

O que confere aos cimentos características diferentes entre si são as adições. O primeiro cimento *Portland* lançado no Brasil foi o correspondente ao cimento *Portland* comum (CP I), sem qualquer tipo de adição além do gesso. No início da década de 90 surgiram os cimentos compostos (CP II), de composição intermediária entre o CP I e os cimentos com adições. Os cimentos CP II disponíveis no mercado podem ser do tipo CP II-E, com adição de 6% a 34% de escória de alto forno; CP II-Z, com adição de 6 a 14% de pozolanas e CP II-F com adição de 6% a 10% de fíler calcário (ABCP, 2002).

O cimento com adição de escória de alto forno (CP III) apresenta de 70% para 75% de adição em massa de escória de alto forno, conforme a nova norma de cimento *Portland* (NBR 16697, 2018). O CP IV pode apresentar de 15% a 50% da composição em massa de pozolanas do cimento *Portland*. Tanto a escória quanto as pozolanas

modificam a estrutura interna do concreto, promovendo a redução de permeabilidade, capacidade de difusão e porosidade, influenciando diretamente na durabilidade do concreto e melhorando seu desempenho (ABCP, 2002).

O CP V-ARI pode ser considerado um tipo de CP I e tem capacidade de atingir altas resistências nas primeiras idades, devido a produção de um clínquer com composição diferenciada de argila e calcário. É composto por 100% a 95% de clínquer e gesso e de 0% a 5% de fíler calcário (ABCP, 2002).

2.1.3 Formação de Etringita

Segundo a *Portland Cement Association* (PCA) (2001), a etringita é um mineral com nome técnico de trissulfato de alumínio de cálcio e apresenta fórmula química $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, sendo comumente encontrada em concretos feitos com cimento *Portland*. Fontes externas de sulfato de cálcio, como a gipsita, por exemplo, são propositalmente adicionadas ao cimento para regular as reações de hidratação primárias, aumentar o tempo de pega, melhorar a resistência inicial e resistências com maiores idades e reduzir a retração por evaporação.

A gipsita e outros tipos de sulfatos reagem com o aluminato de cálcio na pasta de cimento para formar etringita, já nas primeiras horas após a adição de água na mistura. Além disso, a formação de etringita na pasta fresca de cimento é responsável por controlar o processo de endurecimento. Nesta fase, a etringita está uniformemente dispersa na pasta de cimento, em níveis microscópicos. Esta etringita formada nas fases iniciais de endurecimento é conhecida como etringita primária (PCA, 2001).

De acordo com XU *et al.* (2012), em estudos de formação de etringita em cimento *Portland*, a formação deste composto depende de fatores tais como temperatura, umidade e concentração de sulfato de cálcio. A combinação correta destes três fatores propicia a formação de etringita que, devido a sua capacidade de ligação com a água, confere à pasta de cimento a capacidade de secagem e endurecimento rápidos.

Na Figura 1, correspondente à pasta hidratada com 1 dia de idade, é possível observar grãos de cimento cobertos por pequenos cristais prismáticos pontiagudos hexagonais, correspondentes à etringita (XU *et al.*, 2012).



Figura 1 - Formação de etringita em pasta de cimento com 1 dia de idade
Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2012

Aos 3 dias de idade, para a mesma amostra, é possível observar a formação de cristais de etringita a partir dos grãos de cimento (Figura 2):

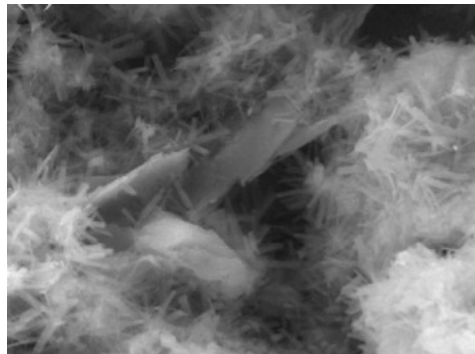


Figura 2 - Formação de cristais de etringita em pasta de cimento com 3 dias de idade
Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2012

Vale a pena ressaltar que a formação de etringita nas idades iniciais do concreto não é prejudicial, sendo muito importante para manter algumas propriedades essenciais do concreto.

2.2 FONTES EXTERNAS E ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

As principais fontes externas de sulfatos são naturais, geralmente existentes sob a forma de sulfato de cálcio (CaSO_4), magnésio (MgSO_4), sódio (Na_2SO_4) e potássio. Estão presentes no solo, em ambientes marinhos e dissolvidas em águas subterrâneas. Sulfetos na forma de pirita também podem estar presentes e podem ser oxidados para formar sulfatos solúveis em água. Fontes adicionais de sulfatos são provenientes de resíduos industriais sólidos expostos à chuva ou presentes em águas

subterrâneas. Podem ser citados como exemplos de rejeitos industriais os resíduos de indústria de mineração tais como cinzas e xisto betuminoso; resíduos da combustão de carvão tais como restos de incineração, cinzas residuais e cinzas de combustível incinerado e resíduos de indústrias metalúrgicas, tais como cinzas de alto forno com baixa qualidade. A disponibilidade imediata de sulfatos provida por estes materiais para causar danos no concreto depende da concentração e solubilidade dos sulfatos, da umidade e condições ambientais de exposição da estrutura (SKALNY *et al.*, 2003).

O ataque por sulfatos engloba uma série de reações químicas e interações físicas que ocorrem entre a pasta de cimento endurecida e os íons sulfato. Mesmo os íons sulfato estando naturalmente presentes no cimento, na forma de gipsita (CaSO_4) e tendo como objetivo principal retardar o tempo de pega, dependendo da forma como a cura é realizada, a gipsita pode provocar danos no concreto sob a forma de expansão e fissuração devido à formação de etringita tardia (WHITTAKER e BLACK, 2015).

2.2.1 Mecanismo de ataque por sulfato de cálcio

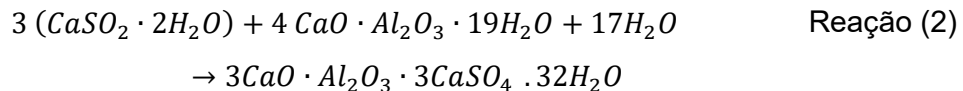
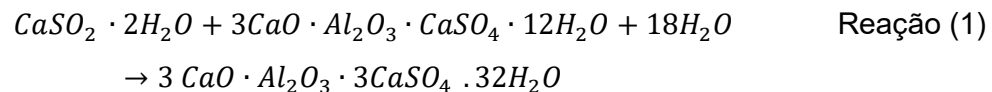
O sulfato de cálcio (CaSO_4) é considerado o menos agressivo dos três tipos de sulfatos devido à baixa solubilidade deste sal em água. Existem duas vertentes para explicar o mecanismo de ataque de estruturas de concreto por CaSO_4 : a primeira defende que por sua baixa solubilidade em água, a disponibilidade de gipsita torna-se extremamente baixa na água presente no solo (também na água existente entre os poros do solo), limitando a capacidade de penetrar e atacar estruturas de concreto; a segunda defende que uma vez que o CaSO_4 penetra no concreto sua solubilidade aumenta devido à alta alcalinidade presente nos poros do concreto. Após solubilização e com um número maior de íons sulfato livres, o CaSO_4 pode se tornar um agente potencialmente agressivo para a pasta de cimento hidratada (DRIMALAS *et al.*, 2011).

Outro fator que contribui para a interação deste sal com a pasta de cimento é o fato de que na dissolução em presença de água, o cátion de cálcio (Ca^{2+}) também fica disponível e este íon é comum a muitas outras substâncias químicas presentes na pasta de cimento. É por este fator que o ataque por sulfato de cálcio é considerado um exemplo de síntese química de etringita, não havendo reações de troca catiônica.

A reatividade do sulfato de cálcio é praticamente ligada apenas à formação de etringita (PIASTA *et al.*, 2014).

Em concreto exposto a ambientes contendo sulfato de cálcio, a fase de monossulfato existente é convertida em etringita na região próxima à superfície, onde a espessura poderá aumentar com o tempo através da reação expansiva (SKALNY *et al.*, 2003).

A Reação 1 demonstra a formação da etringita a partir do sulfato de cálcio, água e monossulfato. A Reação 2 mostra como o sulfato de cálcio reage com o aluminato de cálcio hidratado para formar etringita (KULISH, 2011; PIASTA *et al.*, 2014; DRIMALAS *et al.*, 2011).



Como todo o Ca^{2+} necessário para a conversão de monossulfato à etringita é suprido pelo CaSO_4 , não sendo necessário o Ca^{2+} adicional de fases contendo hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Além disso, não há descalcificação da fase C-S-H no ataque por sulfato de cálcio (SKALNY *et al.*, 2003).

A manifestação inicial da interação entre o cimento *Portland* e a solução de sulfato de cálcio é o aumento da resistência, à medida que os poros da pasta de cimento tornam-se preenchidos pela etringita recentemente formada. Porém, se a formação da etringita continuar a ocorrer com o tempo, ultrapassando a capacidade espacial do poro, pode surgir uma tensão expansiva que pode levar à expansão e fissuração do material (SKALNY *et al.*, 2003).

Mesmo depois de preencher o poro, a evaporação da água na superfície da pasta de cimento ocorre promovendo a cristalização do CaSO_4 , causando alterações de estabilidade, coesão e volume do material pela formação de pressão de cristalização (SKALNY *et al.*, 2003).

2.2.2 Mecanismo de ataque por sulfato de sódio

O ataque promovido pelo sulfato de sódio (Na_2SO_4) é mais complexo do que o ataque por CaSO_4 porque mais fases da pasta de cimento são afetadas no processo. A conversão química do monossulfato, produto final da hidratação do cimento, em etringita pode ser considerada a primeira reação proveniente do ataque por sulfato de sódio, obtendo-se como produto a etringita sob a forma de micro cristais intensamente misturados à fase de C-S-H. A transformação do monossulfato novamente em etringita, pode ser considerada a reversão de uma reação de hidratação. A condição de equilíbrio químico é alterada quando produtos de hidratação do cimento estão expostos a ambientes contendo sulfatos, tendendo a retomar seu estado inicial formando etringita (SOUZA, 2006). O equilíbrio é mostrado por meio da Figura 3.

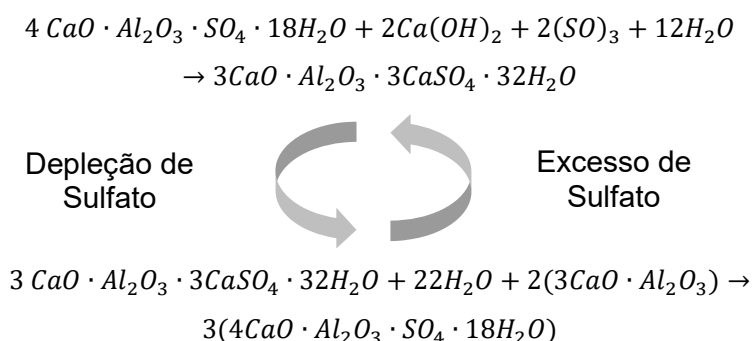
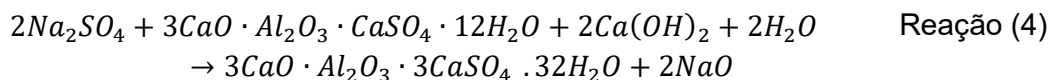
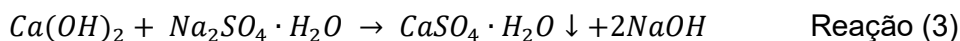
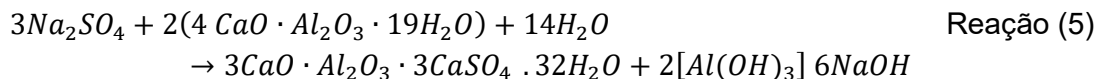


Figura 3 - Equilíbrio de formação/consumo de etringita e monossulfato
Fonte: Adaptado de SOUZA, 2006

A primeira forma de ataque envolve o Na_2SO_4 reagindo com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita) para formar gipsita, que precipita (Reação 3). A outra forma é a reação do sulfato de sódio com as fases de aluminato de cálcio hidratado, também havendo formação de etringita (Reações 4 e 5) (KULISH, 2011; PIASTA *et al.*, 2014; DRIMALAS *et al.*, 2011).





A manifestação inicial da interação entre o cimento *Portland* e a solução de sulfato de sódio, assim como ocorre com o sulfato de cálcio, é o aumento da resistência na região afetada pelo preenchimento dos poros da pasta de cimento com etringita. Com o contínuo processo de formação da etringita haverá grande tendência à fissuração (SKALNY *et al.*, 2003).

A resistência do cimento *Portland* pode variar dependendo de sua composição. A resistência do concreto geralmente aumenta quando as concentrações de óxido de alumínio (Al_2O_3) no clínquer (associadas ao aluminato tricálcico) são menores. Isto se deve ao fato de que menor quantidade de monossulfato será formado a partir das reações de hidratação do cimento, reduzindo a formação de etringita. A resistência ao ataque por sulfato de sódio pode ser melhorada através do aumento das concentrações de gipsita, respeitando os níveis de tolerância ao sulfato. Isto garante que o Al_2O_3 formado na pasta de cimento se mantenha na matriz cimentícia sob a forma de etringita e não se converta a monossulfato à medida que as reações de hidratação do cimento continuam a ocorrer (SKALNY *et al.*, 2003).

2.2.2.1 Modelo de ataque por sulfato de sódio

O mecanismo de ataque por sulfato de sódio se dá através de 6 passos, como proposto SANTHANAM *et al.*, (2003) e demonstrado na Figura 4:

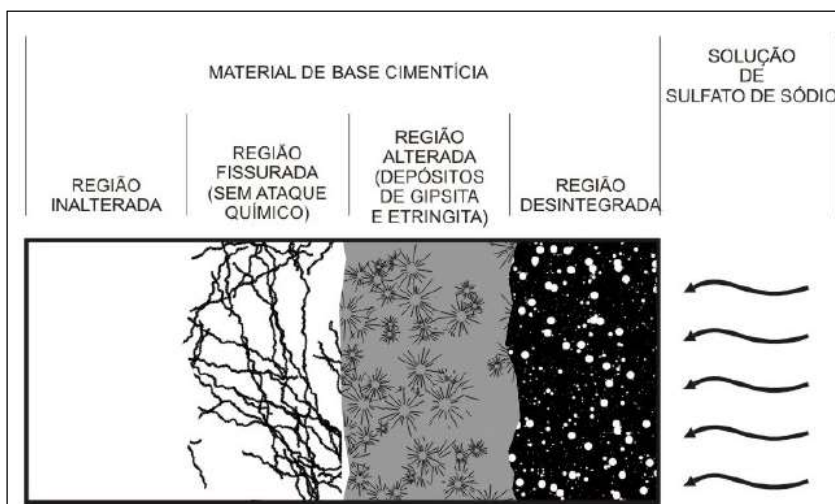


Figura 4 - Modelo de ataque por sulfato de sódio em pasta de cimento
Fonte: SOUZA, 2006

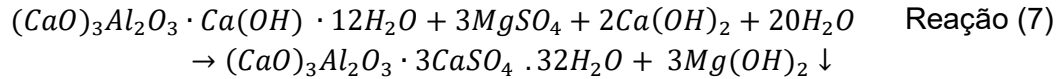
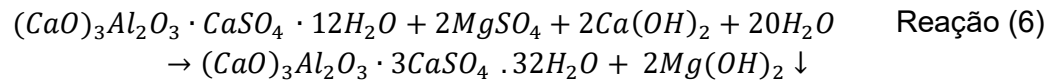
- Passo 1: Ataque do SO_4^{2-} originado do Na_2SO_4 que se difunde para o interior da matriz cimentícia;
- Passo 2: Gipsita e etringita (compostos expansivos) começam a se formar nas regiões próximas à superfície. Esta superfície onde a gipsita expansiva e a etringita se formaram funciona como uma camada que tenta se expandir. Estes compostos se formam dentro dos vazios da pasta de cimento, não gerando tensões em um primeiro momento;
- Passo 3: A formação dos compostos expansivos torna-se maior do que o espaço disponível, propiciando o aparecimento de tensões compressivas nas camadas inalteradas;
- Passo 4: Não resistindo às tensões geradas pelos compostos expansivos, inicia-se o processo de fissuração da região inalterada da pasta de cimento;
- Passo 5: Inicia-se o processo de intensa deposição dos íons SO_4^{2-} presentes no meio agressivo para o interior da pasta de cimento, através das fissuras formadas;
- Passo 6: Compostos expansivos são formados nas regiões fissuradas, promovendo o aparecimento de novas fissuras. Há interação dos íons sulfato com os produtos de hidratação da pasta de cimento, formando gipsita e etringita internamente à pasta de cimento. Há o aumento da fissuração.

2.2.3 Mecanismo de ataque por sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio (MgSO_4) é o que provoca os efeitos mais nocivos à pasta de cimento sendo considerado o mais complexo dos três tipos de sulfatos pois pode reagir com todos os produtos de hidratação do cimento. O MgSO_4 reage não somente com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como também leva à decomposição da fase C-S-H da pasta de cimento, formando compostos expansivos, levando à precipitação da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e à formação do sistema de silicato de magnésio hidratado (M-S-H) (LIU *et al.*, 2013).

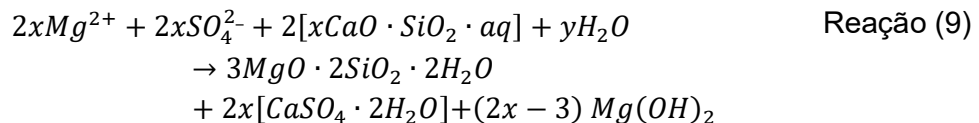
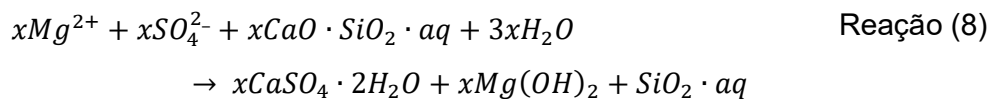
Quando em solução, o sulfato de magnésio pode atuar em dois tipos de reações químicas diferentes. Nas duas reações o sulfato de magnésio age em reação de troca iônica com íons Ca^{2+} , de duas maneiras possíveis, conforme as Reações 6 e

7. Em ambas há formação de etringita e de brucita, que precipita (PIASTA *et al.*, 2014):



Devido à baixa solubilidade do $Mg(OH)_2$, quando comparado com o $Mg(SO)_4$, o $Mg(OH)_2$ precipita em todas as reações de sulfato de magnésio com hidróxido de cálcio ou qualquer outra fase da pasta de cimento que contenha cálcio. Primeiramente, é formado o gel de $Mg(OH)_2$ e, posteriormente, é formada brucita na superfície de estruturas de concreto ou em poros maiores. A camada mais compactada de brucita pode retardar e evitar o avanço do ataque externo, em um primeiro momento. Porém, o pH da solução tende a diminuir com a liberação de íons Mg^{2+} e a acidez da solução tende a acelerar a dissociação de íons cálcio das fases presentes na pasta de cimento promovendo um aumento na formação de gipsita. Com isto, há depleção de $Ca(OH)_2$ no meio e começa a ocorrer a descalcificação do C-S-H, que é convertido em M-S-H, o qual não possui qualquer tipo de propriedade ligante com as demais fases do concreto (PIASTA *et al.*, 2014; DRIMALAS *et al.*, 2011).

A degradação do C-S-H ocorre gradativamente, processo no qual o C-S-H é transformado em sílica hidratada ($SiO_2 \cdot aq$) ou M-S-H, ou ambos. Estas reações levam à formação de mais gipsita, brucita e silicato de magnésio hidratados (reações 8 e 9) (SKALNY *et al.*, 2003):



A consequência destas reações é um concreto parcialmente corroído em que a proporção Cálcio/Silício das porções ainda existentes de C-S-H não é constante, sendo maior no interior do concreto, por possui mais C-S-H, diminuindo à medida que

se aproxima da superfície e chegando a zero nos locais onde houve a corrosão completa (SKALNY *et al.*, 2003).

2.2.3.1 Modelo de ataque por sulfato de magnésio

O mecanismo de ataque por sulfato de magnésio ocorre através de 4 passos, conforme proposto por SANTHANAM *et al.*, (2003) e demonstrado na Figura 5:

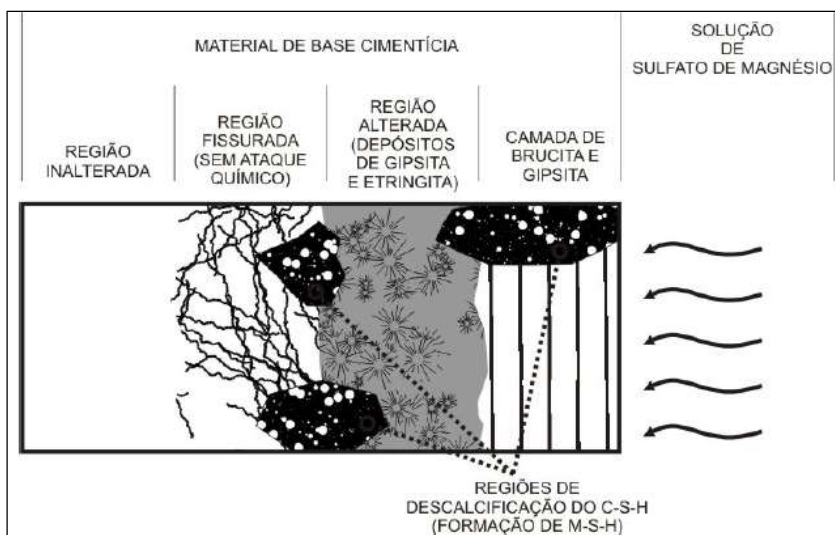


Figura 5 - Modelo de ataque por sulfato de magnésio em pasta de cimento
Fonte: SOUZA, 2006

- Passo 1: Ataque do SO_4^{2-} originado do MgSO_4 que se difunde para o interior da matriz cimentícia;
- Passo 2: Uma camada de hidróxido de magnésio - brucita - é formada sobre a superfície do concreto, reagindo com o hidróxido de cálcio (portlandita) presente na pasta de cimento hidratada. Uma camada de gipsita é formada sob a camada de brucita, resultado da reação química ocorrida na camada de brucita com o sulfato (Reações 6 e/ou 7). Começa a ocorrer a difusão de íons sulfato para o interior da matriz cimentícia;
- Passo 3: A formação de etringita e gipsita na região próxima à superfície leva à expansão, da mesma forma descrita nos passos 2, 3 e 4 do mecanismo de ataque por sulfato de sódio;
- Passo 4: A camada de brucita fissa devido à expansão e permite a difusão contínua de íons SO_4^{2-} para dentro da matriz cimentícia permitindo o ataque do

C-S-H. O ataque do C-S-H leva à formação de M-S-H e gipsita, levando à perda de resistência e desagregação da pasta de cimento.

2.2.4 Mecanismo de formação de taumasita

A formação de taumasita ocorre, preferencialmente, em baixas temperaturas (inferiores a 15°C, idealmente entre 0°C e 5°C), com disponibilidade adequada de silicato de cálcio, sulfato e íons carbonato (CO_3^{2-}), em presença de muita umidade. A ocorrência acidental de taumasita em fissuras e vazios não implica que necessariamente haverá a deterioração da matriz cimentícia. Porém, a formação massiva de taumasita junto à matriz da pasta de cimento é indicativo de ataque por sulfatos (RAHMAN e BASSUONI, 2014; BENSTED, 2003).

Segundo RAHMAN e BASSUONI (2014) existem duas vias possíveis para a formação de taumasita: a direta e a indireta. Na via direta, a taumasita é formada através da reação do C-S-H com o carbonato de cálcio (CaCO_3) em presença de umidade e íons sulfato disponíveis. Na via indireta, a etringita serve como precursora da reação de formação da taumasita. A etringita é formada primeiramente (com umidade e íons sulfato disponíveis) e reage com o C-S-H, carbonatos e bicarbonatos, para então formar a taumasita. A formação progressiva de taumasita está diretamente correlacionada com a depleção de etringita. O fato da etringita conter grandes quantidades de íons alumínio acelera a degradação por formação de taumasita.

Em 2004, MA *et al.* (2006) realizaram um estudo *in loco* da barragem da hidrelétrica de Bapanxia, localizada no rio Amarelo, em Xigu, distrito de Lanzhou (China). Esta barragem foi construída entre 1969 e 1975, em uma área montanhosa com solo de composição siltosa, de relativamente baixa permeabilidade. A baixa permeabilidade do solo permite a lenta permeação da água para seu interior, facilitando a dissolução e carreamento de sais solúveis, resultando em quantidades significativas de sulfatos nas águas subterrâneas. Na Figura 6 é mostrada a visão das montanhas e da barragem, com destaque para as manchas esbranquiçadas formadas sobre a montanha, que correspondem ao acúmulo de sais contendo sulfatos. Os sais de sulfato dissolvidos estavam em quantidades suficientes para causar danos extremos aos túneis de condução de água. Além dos sulfatos também havia presença de concreto carbonatado, portanto, CO_2 e íons carbonato dissolvidos na água. Estes fatores citados, associados com as baixas temperaturas do túnel (variação entre 4 e

a 10°C) e umidade sempre superior a 85%, demonstram condições favoráveis para a formação de taumasita (MA *et al.*, 2006).

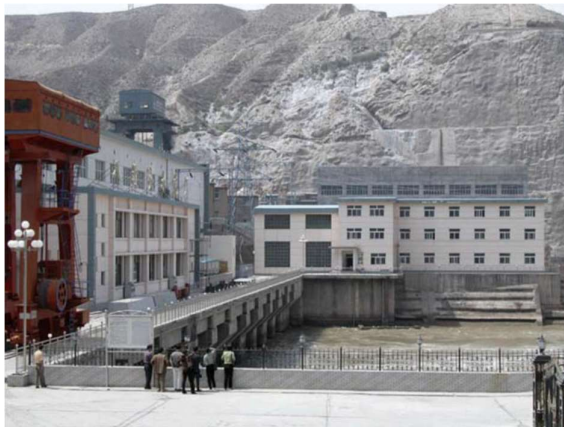


Figura 6 - Foto da Usina Hidrelétrica de Bapanxia
Fonte: MA *et al.*, 2006

O túnel da parte norte da barragem da hidrelétrica foi o mais atacado, apresentando deterioração severa ao longo das calhas de drenagem, em ambos os lados do túnel. Pelo fato de haver reparos constantes nos túneis, a degradação das paredes e do chão não foi evidenciada. Por meio da Figura 7 é possível visualizar a degradação típica do concreto pela formação de taumasita (MA *et al.*, 2006).



Figura 7 - Deterioração dos canais de drenagem internos à tubulação pelo ataque de sulfatos com formação de taumasita. Concreto desagregado com consistência amolecida
Fonte: MA *et al.*, 2006

Algumas amostras do concreto desagregado e de consistência pastosa foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de verificar a composição. Por meio da Figura 8 é possível observar a existência de cristais em formato cilíndrico afilado, com orientação paralela de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), material

necessário para a conservação da integridade do silicato de cálcio hidratado e também de cristais em formato de agulha, imersos irregularmente no material pastoso.

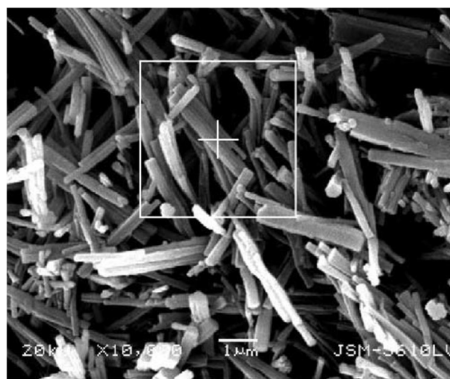


Figura 8 - Formação de cristais cilíndricos de taumasita na amostra
Fonte: Adaptado de MA *et al.*, 2006

Por meio da Figura 8 pode-se observar a formação de cristais em formato cilíndrico afilado, com orientação paralela e com superfícies lisas e bem definidas. A comprovação da presença de taumasita na amostra foi feita por meio da Figura 9.

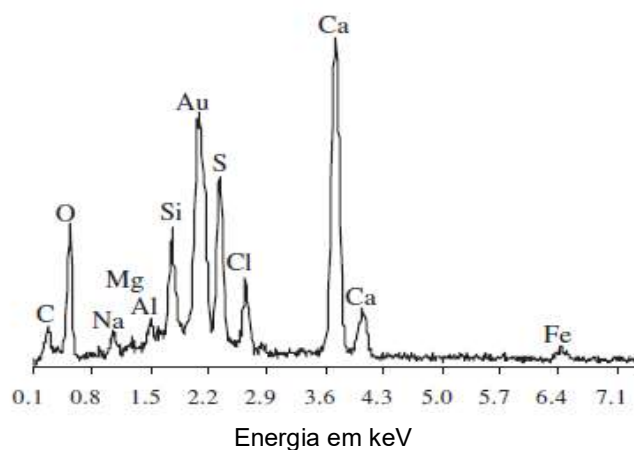


Figura 9 - Espectro EDX das formações cilíndricas na região destacada pelo quadrado na figura anterior
Fonte: Adaptado de MA *et al.*, 2006

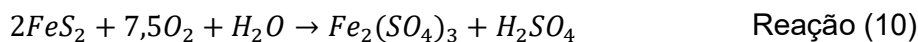
A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX) (Figura 9), apresentou um pico de sílica maior que o de alumínio, indicando a presença de cristais de taumasita. A análise da microscopia em conjunto com o resultado da EDX, comprovou que os cristais são predominantemente compostos de taumasita com uma quantidade bem reduzida de etringita.

2.3 FONTES INTERNAS E ATAQUE INTERNO POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

O sulfato de cálcio é um componente presente em todos os tipos de cimento *Portland* e pode ser encontrado sob diversas formas químicas (anidro, hemi-hidratado, di-hidratado, dentre outras). O CaSO_4 nestas diferentes formas é adicionado ao clínquer durante a moagem para auxiliar no controle do tempo de pega do cimento. Os sulfatos também influenciam na aceleração do processo de hidratação dos silicatos de cálcio presentes no cimento, aumentando a resistência nas idades iniciais. Sulfatos adicionais podem ser formados a partir da produção de clínquer e estão presentes nas formas de álcali ou cálcio-álcali sulfatos e, ocasionalmente, sulfato de cálcio anidro (SKALNY *et al.*, 2003).

Para compor o concreto da forma como é utilizado na construção civil, além da adição de cimento *Portland*, também há necessidade de se adicionar agregados. Para tal, é interessante que os agregados não sejam reativos e não sejam coesivos. Este é um ponto delicado, uma vez que os agregados utilizados no concreto podem ser provenientes de diferentes regiões, portanto, podem possuir diferentes características litológicas e mineralógicas (PEREIRA *et al.*, 2014).

Um exemplo comum de agregados potencialmente reativos são os sulfetados, que possuem grande capacidade de oxidação e tornam-se agentes contaminantes, proporcionando o surgimento do ataque interno por sulfatos. O sulfeto mais comum encontrado nos agregados é o sulfeto de ferro (FeS_2), também conhecido como pirita. A pirita, na presença de oxigênio e umidade, se oxida e forma uma solução sulfatada com pH bem mais baixo contribuindo tanto para o ataque por sulfatos quanto para o ataque ácido (Reação 10) (PEREIRA *et al.*, 2014; SKALNY *et al.*, 2003):



Para o melhor entendimento de como a presença da pirita pode induzir o ataque interno por sulfatos, na Figura 10 é mostrado o efeito deletério que a pirita pode provocar em corpos de prova de argamassa moldados com a substituição da areia por uma adição de 10% em massa de mineral contendo pirita:

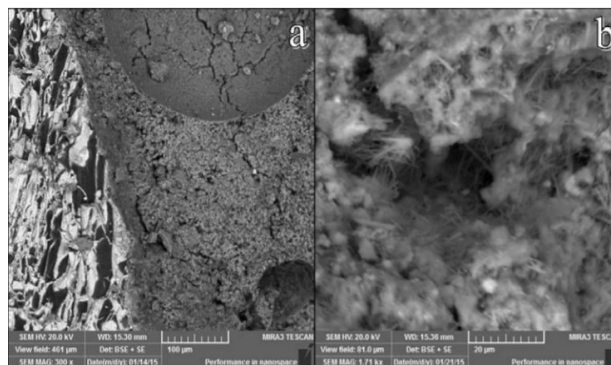


Figura 10 - microscopias de amostra de argamassa aos 42 dias de idade: a) microfissuração da pasta e da interface pasta/pirita e b) produtos formados na pasta cimentícia: oxigênio, enxofre, alumínio e cálcio

Fonte: PEREIRA *et al.*, 2016

Pereira *et al.* (2016) realizaram uma análise após os 42 dias, que revelou uma modificação morfológica entre a pasta de cimento e o agregado causada pela oxidação da pirita e formação de cristais. A formação de cristais promoveu a fissuração da pasta de cimento.

Os mesmo autores também realizaram uma análise morfológica no mesmo material aos 90 dias (Figura 11), que indicou a predominância de cristais de gipsita na pasta de cimento e a formação de sulfato e óxidos de ferro. A oxidação total e parcial da pirita levou a uma alteração de pH da pasta de cimento, o que contribui para o ataque por sulfatos (PEREIRA *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2016).

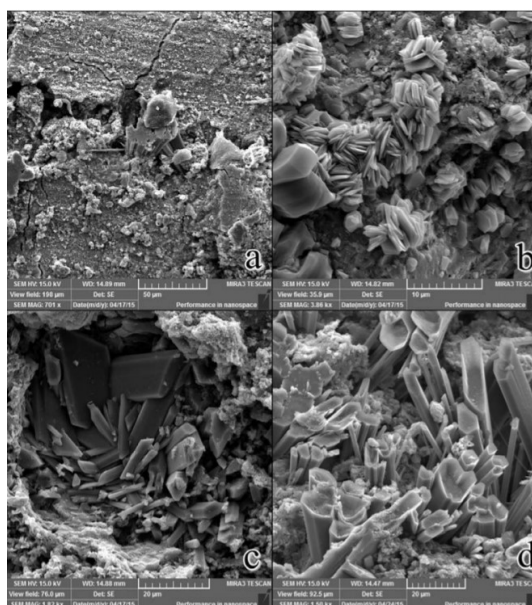


Figura 11 - microscopias de amostra de argamassa aos 90 dias de idade: a) microfissuração da pasta de cimento; b) formação de óxidos de ferro; c) e d) formação de gipsita

Fonte: PEREIRA *et al.*, 2016

Fontes adicionais de sulfatos também podem ser encontradas em agregados contendo sulfatos a base de cálcio. Estes sulfatos se dissolvem em presença de água e reagem com os aluminatos, formando etringita interna. A redução do pH das soluções dos poros do concreto facilita a solubilização das fases contendo cálcio, facilitando o ataque de sulfatos (CEFIS, 2016).

Outra forma de ataque por fonte interna ocorre quando o concreto atinge temperaturas próximas a 70°C. Esta temperatura pode ser atingida durante a concretagem de estruturas muito grandes, devido à quantidade de material e o alto calor de hidratação gerado (barragens e grandes fundações, por exemplo), ou no caso de elementos pré-moldados, em que a cura é feita em altas temperaturas (CEFIS, 2016).

A primeira reação que ocorre quando o concreto sofre a cura em temperatura ambiente está associada ao aluminato tricálcico (C₃A) e o sulfato dissolvido presente na água dos poros, formando a etringita. Na cura por temperatura ou em concreto-massa, o sulfato ao invés de reagir com a fase contendo C₃A, é adsorvido pelo silicato de cálcio hidratado (C₃S) para formar a fase "X" (gel contendo todos os componentes do cimento). Quando a cura por temperatura está envolvida no processo, a hidratação do C₃S é acelerada, a fase "X" torna-se predominante e se transforma em uma fonte interna de SO₄²⁻. Com o tempo, os íons sulfato são dissolvidos promovendo a precipitação da etringita, processo conhecido como formação de etringita tardia, que promove o aparecimento de microfissuras internas (DAYARATHNE *et al.*, 2013).

Um estudo diagnóstico efetuado por THOMAS *et al.* (2008), em pilares de um viaduto construído no fim da década de 1980 no sul dos Estados, revelou deterioração precoce de estruturas antes de 10 anos após a concretagem. Quinze anos após a concretagem já havia pilares com danos extensos (Figura 12). Os pilares foram concretados com cimento com alto calor de hidratação. Este fator, somado às dimensões dos pilares (no mínimo 2 m) e a alta temperatura ambiente durante a concretagem, resultou em um aumento significativo da temperatura interna do concreto, chegando em valores que ultrapassaram 70°C, temperatura mínima necessária para favorecer o processo de formação da etringita tardia.



Figura 12 - Aparência de alguns dos pilares de concreto avaliados, com idade de 15 anos
Fonte: THOMAS *et al.*, 2008

A análise por microscopia eletrônica de corpos de prova extraídos de um dos pilares revelou a extensa formação de microfissuras entre agregados e a pasta de cimento, sendo que muitas das fissuras formadas estavam preenchidas por etringita (Figura 13), caracterizando a formação de etringita tardia na estrutura (THOMAS *et al.*, 2008).

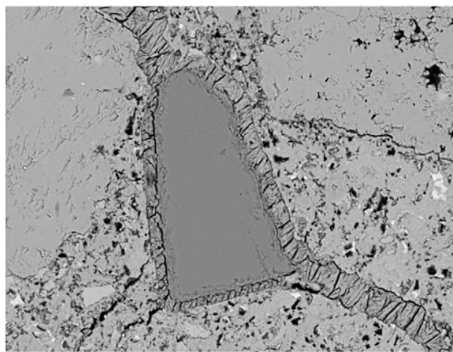


Figura 13 - Microscopia eletrônica da amostra de um pilar mostrando o preenchimento de fissuras por etringita entre a pasta de cimento e o agregado
Fonte: THOMAS *et al.*, 2008

A formação de etringita tardia pode ser evitada através da escolha do tipo adequado de cimento, que preferencialmente não apresente alto calor de hidratação (NEVILLE, 2011).

2.4 ATAQUE POR SULFATOS E O PAPEL DA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO

A suscetibilidade dos cimentos ao ataque por sulfatos tem sido estudada ao longo dos anos e atribuída aos altos teores de C_3A e hidróxido de cálcio presentes no cimento *Portland* (SOUZA, 2016; LEE e LEE, 2007).

A utilização de fíler calcário em cimentos e concretos traz benefícios como redução por demanda de água, o que melhora a resistência do concreto, além de torná-lo mais econômico. Apesar destes benefícios, presença de altos teores de fíler calcário no cimento ou concreto tende a afetar a durabilidade, permitindo a penetração de cloretos, o aparecimento de reações de carbonatação, redução da resistência à sulfatos, entre outros. Com relação ao ataque por sulfatos, cimentos com este tipo de adição tem se mostrado mais suscetíveis ao ataque por sulfato de magnésio, mais especificamente pela formação de taumasita (GAO, *et al.*, 2007; IRASSAR, 2009).

A maior suscetibilidade do cimento CP II-F-32 ao ataque por sulfatos está relacionada com o aumento da taxa de hidratação do cimento causada pelo fíler calcário nas idades iniciais, que leva à precipitação de partículas de hidróxido de cálcio em torno das partículas de fíler e na superfície dos agregados. Os cristais de Ca(OH)_2 formados são considerados um ponto fraco para o ataque por sulfatos e este processo é denominado de nucleação heterogênea (GONZÁLEZ e IRASSAR, 1998; IRASSAR, 2009).

Quando o fíler calcário é adicionado ao cimento, também ocorrem alterações na porosidade capilar devido a fatores físicos. A própria substituição de parte do cimento pelo fíler provoca um aumento na relação *a/c* efetiva, afetando no transporte de íons para o interior da pasta de cimento. A adição de fíler pode levar ao aumento da porosidade, o que também interfere no transporte de íons e no acúmulo de hidróxido de cálcio, fatores que propiciam o ataque por sulfatos (IRASSAR, 2009).

Segundo AL-AMOUDI (2002), o tipo de cimento influencia de forma significativa qualquer tipo de ataque por sulfatos em estruturas de concreto. Entre os produtos de hidratação, o hidróxido de cálcio e fases contendo alumina são mais vulneráveis ao ataque por sulfatos. Durante o processo de hidratação, cimentos com mais de 5% de C_3A provavelmente terão a alumina quase totalmente na forma de monossulfato hidratado. Na presença de Ca(OH)_2 , quando a pasta de cimento entrar em contato com os íons sulfato, grande parte das fases hidratadas contendo alumina serão convertidas em etringita, que poderá gerar reações expansivas no concreto. Por este motivo é recomendável a utilização de cimentos com baixos teores de C_3A em ambientes contendo sulfatos. Segundo SOUZA (2006), cimentos com teores de C_3A superiores a 12% tendem a apresentar baixa eficiência contra sulfatos.

Cimentos com baixos teores de C_3A tendem a ter uma relação $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ maior e altos teores de C_3S podem influenciar na produção de quantidades maiores de

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante a hidratação, as quais podem se combinar diretamente com íons sulfato levando a formação de gipsita, promovendo a deterioração de fases endurecidas contendo cimento *Portland* (AL-AMOUDI, 2002).

De acordo com LEE e LEE, 2007, cálculos estequiométricos mostram que a hidratação do C_3S produz 61% de $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ e 39% de CH, enquanto que a hidratação do C_2S produz 82% de $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ e 18% de CH. Considerando que a resistência da pasta de cimento endurecida é reduzida quando em presença de CH, é esperado que cimentos que contenham maior quantidade de C_2S sejam mais resistentes em ambientes ricos em sulfatos.

O aumento nos teores de C_3S ou na proporção $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ do cimento promovem o aumento na quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, culminando na redução da resistência ao ataque por sulfatos. A hidratação do C_3S produz cerca de 2,2 vezes mais $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do que a hidratação do C_2S . Sabe-se que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é o grande responsável pela formação de gipsita na pasta de cimento, sendo a gipsita o primeiro composto a reagir com os sulfatos e formar etringita (SHANAHAN e ZAYED, 2007; PRASAD *et al.*, 2006; AL-SALAMI e SALEM, 2010).

Cimentos compostos são muito utilizados quando se deseja aumentar a durabilidade de estruturas de concreto. O cimento CP IV-32 RS conforme especificações do fabricante, pode apresentar entre 15 e 50% de adição de pozolanas em sua constituição além de possuir baixo calor de hidratação, o que o torna resistente a sulfatos (AL-AMOUDI, 2002).

Pozolanas podem se apresentar como materiais silicosos ou amorfos, os quais reagem com o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento *Portland*. Há, portanto, redução nos teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e formação de maiores quantidades de C-S-H secundário. A maior formação de C-S-H leva à redução da permeabilidade do concreto aumentando a resistência (AHMAD e NOOR, 2009; BHATTY e TAYLOR, 2006).

O tipo de sulfato também exerce influência sobre o ataque na pasta de cimento. Segundo SOUZA (2006), o ataque por sulfato de magnésio tende a manifestar-se de maneira mais pronunciada em cimentos com adições, pelo fato de possuírem menor quantidade de portlandita. Por outro lado, baixos teores de portlandita aumentam a resistência do cimento ao ataque por sulfato de sódio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os propósitos deste estudo foram realizar a comparação em nível macroscópico e microestrutural de três tipos diferentes de cimento frente ao ataque por três fontes diferentes de sulfatos e a determinação experimental do teor de sulfatos dos corpos de prova expostos aos agentes agressivos.

A avaliação do ataque por sulfatos nos corpos de prova de argamassa foi feita por meio de ensaios em laboratório. Os principais ensaios realizados envolveram a determinação das massas saturadas antes e após o contato com o agente agressivo, inspeção visual dos corpos de prova, ensaios de resistência à compressão axial, determinação do teor de sulfatos e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Os ensaios laboratoriais realizados para a conclusão deste trabalho foram feitos nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) sede Ecoville, localizada na Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, nº 5000, na cidade de Curitiba - PR.

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X foram feitos no Centro Multiusuário de caracterização de Materiais (CMCM), localizado na sede centro, Avenida Sete de Setembro, nº 3165, do *campus* Curitiba - PR da UTFPR.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Cimentos

Todos os materiais utilizados para a realização dos ensaios foram cedidos pela própria universidade.

Foram utilizados os cimentos CP II F - 32, CP IV 32 - RS e CP V-ARI provenientes de uma grande fábrica de cimentos *Portland* localizada na região Metropolitana de Curitiba. Os cimentos foram retirados de um único lote e armazenados em quantidade suficiente para a confecção de todos os corpos de provas, evitando-se ao máximo alterações devido ao lote. Não foram realizados ensaios de caracterização dos cimentos pelo fato do próprio fabricante fornecer estas informações.

As informações acerca do fabricante foram omitidas para evitar qualquer problema.

3.1.2 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi uma mistura de areias fina e média, disponível no laboratório, com curva granulométrica disposta conforme a Figura 14.

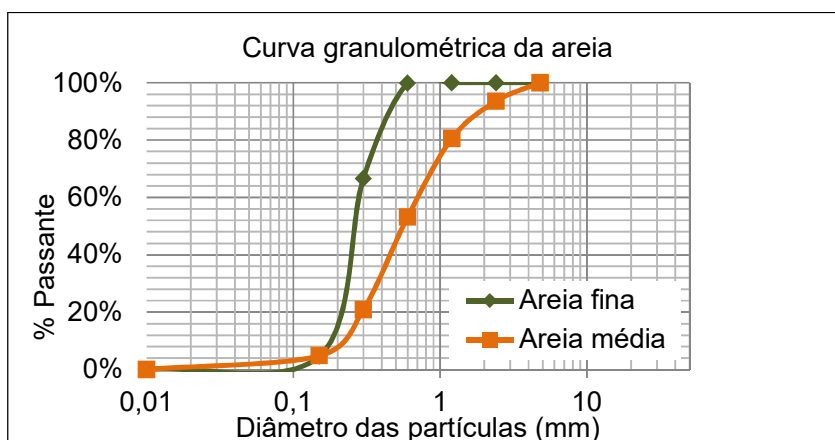


Figura 14 - Curva granulométrica da areia utilizada na confecção dos CPs
Fonte: A autora, 2018.

Os módulos de finura para a areia fina e média foram, respectivamente, 1,29 e 2,47. O diâmetro efetivo ($d_{ef} = d_{10}$) para a areia fina foi 0,23 e para a areia média foi 0,18. Também foi calculado o coeficiente de não uniformidade (CNU), o qual corresponde à razão entre d_{60} e o d_{ef} , sendo 3,91 para a areia fina e 1,56 para a areia média. Valores de cnu menores que 5 caracterizam materiais com partículas muito uniformes. Por fim, foi calculado os coeficientes de curvatura das areias, característica que permite detectar discontinuidades no conjunto. Ambas as areias foram classificadas como bem graduadas, apresentando coeficientes de curvatura menores que 3.

3.1.3 Sulfatos

Os sulfatos de cálcio, sódio e magnésio utilizados na composição das soluções de ataque foram adquiridos em loja de produtos químicos e eram de marcas comerciais conhecidas.

3.2 MÉTODOS

3.3.1 Preparo dos corpos de prova

Foram confeccionados 72 corpos de prova (CPs) compostos pelos três tipos diferentes de cimento *Portland*, sendo 24 CPs para cada tipo, 6 utilizados como referência e 18 para os ataques.

As argamassas foram preparadas em argamassadeira, com traço 1:3 com relação água cimento (a/c) de 0,50 sendo um traço próximo ao referido em literatura para ensaio de resistência à compressão conforme a NBR 7215 (ABNT, 1996).

Os corpos de prova foram moldados em molde metálico com dimensões 5 cm x 10 cm (Figura 15). Logo após o amassamento, a argamassa foi disposta dentro do molde em 4 camadas e cada camada recebeu 30 golpes por meio de um soquete calibrado. Os CPs foram deixados por 24 horas secando ao ar e, após desmoldados, foram colocados em câmara úmida para cura. Os CPs permaneceram em câmara úmida por 20 dias antes de terem sido colocados na solução de ataque.



Figura 15 - Corpos de prova secando à temperatura ambiente
Fonte: A autora, 2018

3.3.2 Preparo das soluções de sulfatos e cura dos corpos de prova

As soluções de sulfato de sódio, cálcio e magnésio foram preparadas na concentração de 10% em massa. Para tal, foram pesados 500 g de sal e 5000 g de

água para solubilização. Esta concentração foi escolhida com o objetivo de acelerar e intensificar o processo de ataque por sulfatos.

Os corpos de prova, após 20 dias de cura em câmara úmida, foram colocados dentro das soluções, onde permaneceram por um período de 6 meses (Figuras 16, 17 e 18). Os corpos de prova que serviram como referência foram curados da mesma forma que os outros, porém, foram colocados em água.



Figura 16 - Aspecto dos corpos de prova após cura em câmara úmida
Fonte: A autora, 2018



Figura 17 - Corpos de prova em contato com as soluções agressivas de sulfato de cálcio e magnésio
Fonte: A autora, 2018



Figura 18 - Corpos de prova em contato com a solução agressiva de sulfato de sódio
Fonte: A autora, 2018

Foi tomado o devido cuidado para manter os CPs integralmente submersos, também foi feito o controle da concentração da solução agressiva de modo a mantê-la sempre constante.

3.3.3 Ensaio de resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados de acordo a NBR 7215 (ABNT, 1996), no laboratório de materiais de construção da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Na data do ensaio os CPs estavam com 153 dias de idade (Figura 19).



Figura 19 - Ruptura dos corpos de prova
Fonte: A autora, 2018

Para maior parte dos CPs as rupturas ocorreram paralelamente à seção axial. Foi observado que as faces externas se desprendiam sob a forma de lascas com muita facilidade.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Após o ensaio de resistência à compressão axial, alguns fragmentos de argamassa mais superficiais dos CPs foram coletados para a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) (Figura 20).



Figura 20 - Fragmentos dos corpos de prova após ruptura preparados para a MEV.
Fonte: A autora, 2018

A preparação do material consistiu na aplicação de uma fina película de ouro, feita em equipamento a vácuo (Figura 21).



Figura 21 - Aplicação de película de ouro em equipamento a vácuo
Fonte: A autora, 2018

O equipamento de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) é acoplado MEV, possibilitando a identificação de elementos químicos presentes em pontos específicos selecionados nas imagens da amostra, durante o processo de varredura. O microscópio eletrônico utilizado para realização da MEV foi o EVO MA15, da empresa alemã Zeiss e o espectrômetro de dispersão de energia utilizado foi da *Oxford Instruments*, modelo X-MAX 20 mm². Estes equipamentos permitem a determinação da composição de estruturas cristalinas observadas (Figura 22).

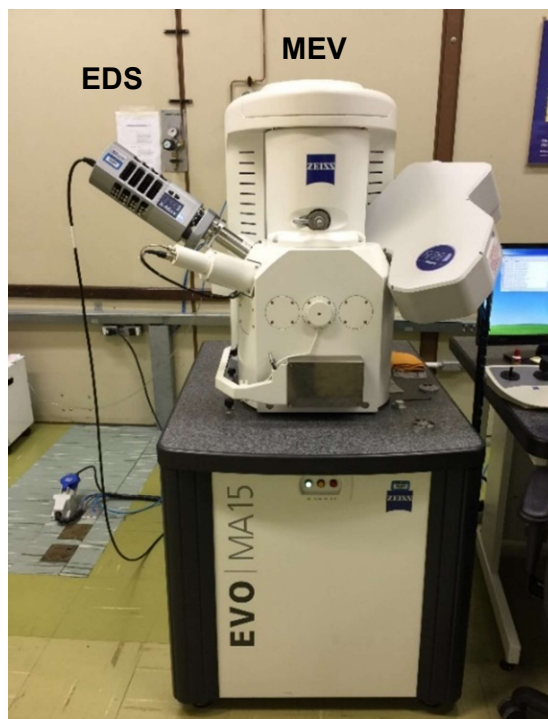


Figura 22 - Equipamentos de MEV e EDS do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR

Fonte: A autora, 2018

Após a escolha das imagens, feitas junto ao técnico responsável pela manipulação do MEV e EDS, os resultados são gravados em um DVD e entregues aos solicitantes da análise.

3.3.5 Ensaio de determinação do teor de sulfatos

O ensaio normalmente utilizado para a determinação do ataque por sulfatos em concreto é feito por meio do ensaio acelerado de expansão de barras de argamassa. Porém, é um ensaio que demanda muito tempo para ser realizado e condições muito específicas (altas temperaturas), dificultando sua realização em larga escala (MAZER, *et al.*, 2015).

Por tais motivos, optou-se pela realização do ensaio utilizado em estruturas já construídas, através da adaptação da *APHA Method 4500 - SO₄²⁻: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. A ASTM C 114 - 07: “*Standard Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*” foi criada para a determinação do teor de sulfatos em cimento, porém apresenta praticamente o mesmo procedimento metodológico que a *APHA Method 4500 - SO₄²⁻*. A diferença é forma de calcular o teor

final de sulfatos, que na primeira metodologia, é feita através da relação direta entre os íons SO_4^{2-} e o BaSO_4 e na ASTM C 114 - 07 é feita primeiramente pela determinação de SO_3^- em relação ao BaSO_4 .

Como havia 72 corpos de prova e o ensaio de determinação do teor de sulfatos leva três dias para ser executado, após os rompimentos na prensa, para cada tipo de cimento e respectivo tipo de sulfato, as amostras foram misturadas para a realização do ensaio de determinação de teor de sulfatos. Desta forma foi considerado um resultado médio entre as amostras.

O procedimento realizado para a determinação do teor de sulfatos seguiu o *APHA Method 4500 - SO_4^{2-}* , conforme segue:

- Foram pesadas porções de 5 g de argamassa moída de cada corpo de prova, com diâmetro inferior a 850 μm . As amostras foram aquecidas a 105°C por 2 horas para retirar a umidade;
- Foram adicionados 25 ml de água destilada fria em um béquer contendo a amostra, depois foram adicionados 10 ml de ácido clorídrico, pouco a pouco, mexendo-se com uma haste de vidro;
- Completou-se o volume para 50 ml com água destilada quente e as amostras foram deixadas digerindo por 15 minutos;
- O material foi filtrado utilizando-se papel filtro de porosidade média em funil de vidro, os resíduos foram lavados com água quente e o filtrado foi diluído com água destilada quente para 250 ml;
- O material diluído foi aquecido até a ebulição e a ele foi adicionada lentamente solução quente de 10 ml de BaCl_2 (100 g/L), a ebulição foi mantida até a formação de precipitado;
- As soluções foram tampadas e deixadas digerindo em banho-maria, a uma temperatura de 75°C por 12 horas, tendo sido mantido o volume original constante;
- As amostras foram filtradas com papel filtro de média porosidade e o precipitado foi lavado no próprio filtro com água quente;
- Os papéis de filtro contendo o material retido já lavado foram colocados em cadinhos identificados e pesados;
- Os cadinhos foram colocados em forno-mufla a 800°C e deixados para calcinar por 30 minutos;

- Após 24 horas, depois de resfriadas, as amostras foram pesadas de modo a se determinar o teor de sulfatos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA

Após o contato com as soluções de ataque por 5 meses os CPs foram retirados da solução de ataque e submetidos a uma inspeção visual. Por meio das Figuras 23, 24 e 25 é possível observar o aspecto dos CPs em contato com as soluções de CaSO_4 , Na_2SO_4 e MgSO_4 , respectivamente.

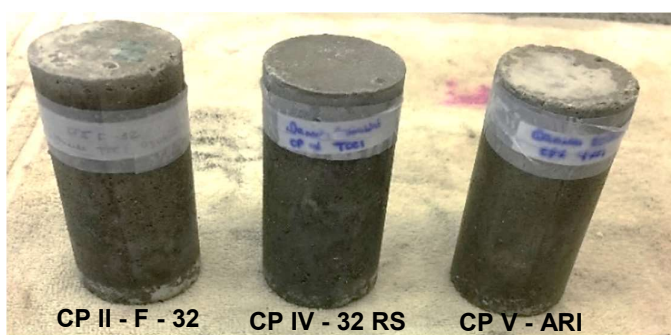


Figura 23 - Aspecto CPs que estavam em contato com a solução de ataque de CaSO_4
Fonte: A autora, 2018

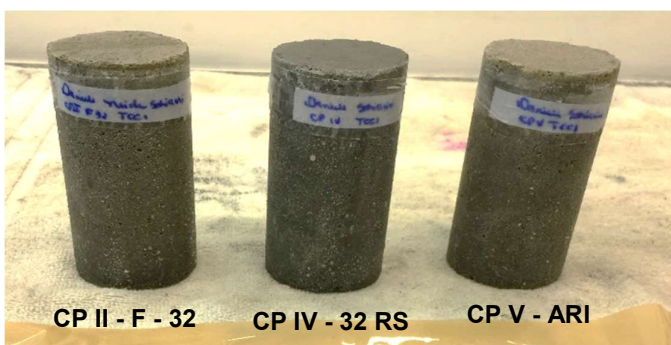


Figura 24 - Aspecto CPs que estavam em contato com a solução de ataque de Na_2SO_4
Fonte: A autora, 2018

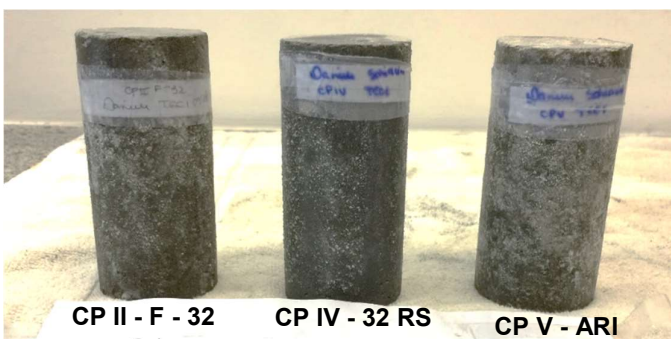


Figura 25 - Aspecto CPs que estavam em contato com a solução de ataque de MgSO_4
Fonte: A autora, 2018

Como pode ser observado, a solução de sulfato de magnésio foi a que apresentou maior deposição na superfície dos CPs, sendo os moldados com cimento CP V-ARI os mais afetados. Para os dois outros tipos de sulfatos as deposições foram menos visíveis para os três tipos de cimento.

4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O contato a longo prazo com a solução agressiva e o transporte dos sulfatos para o interior da argamassa influenciaram diretamente na resistência. Um dos ensaios realizados para o estudo do comportamento dos cimentos frente aos diferentes tipos de ataque por sulfatos foi o de resistência a compressão axial, aos 153 dias, cujos resultados podem ser observados por meio das Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Resultados de resistência à compressão axial para o cimento CP II-F-32

| | Referência | Na ₂ SO ₄ | CaSO ₄ | MgSO ₄ |
|--------------------------|------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| Resistências (em MPa) | 13,7 | 12,8 | 13,6 | 10,7 |
| | 13,3 | 15,1 | 14,6 | 13,9 |
| | 9,6 | 16,1 | 12,5 | 14,0 |
| | 13,8 | 15,7 | 13,2 | 13,4 |
| | 10,2 | 15,2 | 13,7 | 10,9 |
| | 15,4 | 17,2 | 15,8 | 11,5 |
| Média | 12,7 | 15,4 | 13,9 | 12,4 |

Fonte: A autora, 2018

Tabela 2 - Resultados de resistência à compressão axial para o cimento CP IV-32 RS

| | Referência | Na ₂ SO ₄ | CaSO ₄ | MgSO ₄ |
|--------------------------|------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| Resistências (em MPa) | 18,3 | 16,7 | 14,3 | 16,4 |
| | 16,7 | 22,7 | 13,8 | 11,1 |
| | 16,0 | 20,5 | 14,9 | 13,1 |
| | 19,9 | 15,2 | 13,3 | 15,6 |
| | 16,1 | 20,7 | 11,9 | 19,1 |
| | 16,8 | 19,2 | 14,0 | 14,3 |
| Média | 17,3 | 19,2 | 13,7 | 14,9 |

Fonte: A autora, 2018

Tabela 3 - Resultados de resistência à compressão axial para o cimento CP V-ARI

| | Referência | Na ₂ SO ₄ | CaSO ₄ | MgSO ₄ |
|--------------------------|------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| Resistências (em MPa) | 16,2 | 15,3 | 20,1 | 17,7 |
| | 12,1 | 12,6 | 16,8 | 18,9 |
| | 13,0 | 18,8 | 15,2 | 9,6 |
| | 13,6 | 17,2 | 19,5 | 17,4 |
| | 20,1 | 18,8 | 22,0 | 6,7 |
| | 15,2 | 21,4 | 18,0 | 18,7 |
| Média | 15,0 | 17,3 | 18,6 | 14,8 |

Fonte: A autora, 2018

Com o intuito de comprovar se as médias das resistências foram estatisticamente iguais, foi utilizado o teste de variância ANOVA. Com este teste foi possível verificar se a diferença entre as médias de resistência a compressão das amostras expostas a diferentes tipos de sulfato e feitas com o mesmo tipo de cimento e as amostras referência. Por meio das Tabelas 4, 5 e 6 é possível observar os resultados obtidos para teste ANOVA.

Tabela 4 - Análise de variância ANOVA para resistências à compressão do cimento CP II-F-32

| Fonte da variação | SQ | gl | MQ | F | valor-P* ¹ | F crítico |
|-------------------|------|------|------|-----|-----------------------|-----------|
| Entre grupos | 32,9 | 3,0 | 10,9 | 3,9 | 0,02 | 3,1 |
| Dentro dos grupos | 55,1 | 20,0 | 2,8 | | | |
| Total | 87,9 | 23,0 | | | | |

Fonte: A autora, 2018

Tabela 5 - Análise de variância ANOVA para resistências à compressão do cimento CP IV - 32 RS

| Fonte da variação | SQ | gl | MQ | F | valor-P* ¹ | F crítico |
|-------------------|-------|------|------|-----|-----------------------|-----------|
| Entre grupos | 107,2 | 3,0 | 35,7 | 7,7 | 0,001 | 3,1 |
| Dentro dos grupos | 92,8 | 20,0 | 4,6 | | | |
| Total | 200,0 | 23,0 | | | | |

Fonte: A autora, 2018

Tabela 6 - Análise de variância ANOVA para resistências à compressão do cimento CP V - ARI

| Fonte da variação | SQ | gl | MQ | F | valor-P* ¹ | F crítico |
|-------------------|-------|------|------|-----|-----------------------|-----------|
| Entre grupos | 61,2 | 3,0 | 20,4 | 1,6 | 0,23 | 3,1 |
| Dentro dos grupos | 260,1 | 20,0 | 13,0 | | | |
| Total | 321,3 | 23,0 | | | | |

Fonte: A autora, 2018

Como pode ser observado por meio da análise ANOVA das resistências à compressão, houve diferenças significativas nas resistências à compressão dos corpos de prova confeccionados com os cimentos CP II-F-32 e CP IV - 32 RS. Para o cimento CP V-ARI não houve significância, portanto, as médias podem ser consideradas estatisticamente iguais entre si. Pode-se dizer, então, que os diferentes ataques por sulfatos influenciaram nas resistências à compressão para os CPs moldados com os cimentos CP II-F-32 e CP IV - 32 RS, sendo o mesmo fato não tendo sido observado para o cimento CP V - ARI.

Os resultados de resistência à compressão não foram satisfatórios para grande parte das amostras. Esperava-se que os CPs que estavam em contato com

¹ Se o valor-P for menor que 0,05 (5%), existem diferenças estatísticas significantes entre as médias, considerando um nível de confiança de 95%.

as soluções de ataque apresentassem resistências à compressão inferiores aos CPs de referência, o que não ocorreu com grande parte das amostras. A variável tempo de exposição foi considerada como sendo responsável por estes resultados. O tempo disposto para a exposição dos CPs foi de 5 meses, não tendo sido considerado suficiente para averiguar o ataque por meio do ensaio de resistência à compressão.

Outro fator que explica o aumento dos valores de resistência à compressão dos CPs nos estágios iniciais do ataque é o fato de que a formação de etringita nos vazios da pasta de cimento. A formação de etringita nos espaços vazios contribuiu para o aumento da resistência nos estágios iniciais do ataque (SOUZA, 2006).

Mesmo a resistência à compressão tendo apresentado este comportamento, durante a ruptura dos CPs, notou-se que a superfície externa rompia e se desprendia antes da ruptura final, como pode ser observado na Figura 26.



Figura 26 - Aspecto do CP durante o ensaio de resistência à compressão
Fonte: A autora, 2018

Esta forma de ruptura pode ser indicativo de ataque externo por sulfatos, hipótese corroborada pelo acúmulo de sais de sulfatos na superfície externa do CP. Este acúmulo pode indicar o preenchimento total dos vazios da pasta de cimento hidratada e possível início de ação expansiva. Com maior tempo de exposição às soluções de ataque haveria um aumento da força expansiva com consequente redução da região não atacada (SANTHANAN, *et al.*, 2003).

4.3 INFLUÊNCIA DO TIPO DE CIMENTO NO TEOR DE SULFATOS

A determinação do teor de sulfatos foi feita de acordo com o descrito no item 3.3.5 correspondendo a uma adaptação da *APHA Method 4500 - SO₄²⁻*, para estruturas já construídas. Os resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da determinação do teor de sulfatos

| Amostra | Massa CP coletada (g) | Massa cadinho Vazio (g) | Massa cadinho + material calcinado (g) | Massa calcinada (g) | Teor de sulfatos (SO ₄ %) | Teor final de sulfatos (SO ₄ %) |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|---------------------|--------------------------------------|--|
| Referência | | | | | | |
| CP V-ARI | 5,00 | 31,40 | 31,51 | 0,11 | 0,91 | - |
| CP IV - 32 RS | 5,01 | 30,96 | 31,03 | 0,07 | 0,58 | - |
| CP II-F-32 | 5,03 | 29,68 | 29,76 | 0,08 | 0,65 | - |
| MgSO ₄ | | | | | | |
| CP V-ARI | 5,02 | 30,82 | 31,11 | 0,29 | 2,38 | 1,47 |
| CP IV-32 RS | 5,01 | 31,12 | 31,36 | 0,24 | 1,97 | 1,40 |
| CP II-F-32 | 5,02 | 29,93 | 30,23 | 0,30 | 2,46 | 1,81 |
| Na ₂ SO ₄ | | | | | | |
| CP V-ARI | 5,02 | 31,55 | 31,78 | 0,23 | 1,89 | 0,98 |
| CP IV-32 RS | 5,02 | 29,37 | 29,54 | 0,17 | 1,39 | 0,82 |
| CP II-F-32 | 5,01 | 29,89 | 30,12 | 0,23 | 1,89 | 1,23 |
| CaSO ₄ | | | | | | |
| CP V-ARI | 5,05 | 36,96 | 37,14 | 0,18 | 1,47 | 0,56 |
| CP IV-32 RS | 5,03 | 55,61 | 55,73 | 0,12 | 0,98 | 0,41 |
| CP II-F-32 | 5,00 | 55,76 | 55,90 | 0,14 | 1,15 | 0,50 |

Fonte: A autora, 2018

O teor de sulfatos foi calculado em porcentagem, de acordo com a seguinte fórmula, dada no procedimento acima citado:

$$SO_4(\%) = \left(\frac{M_{\text{calcinada}} \times 0,4116}{M_{\text{coletada}}} \right) \times 100$$

em que a massa de sulfato de bário foi transformada em sulfato levando-se em consideração as massas molares destes compostos químicos.

Os teores de sulfatos encontrados nos CPs de referência podem ser correlacionados com o sulfato adicionado sob a forma de gesso durante o processo de fabricação do cimento. O teor final de sulfatos foi obtido por meio da subtração dos valores dos CPs de referência dos CPs expostos aos diferentes tipos de sulfatos.

Como pode ser observado, os três tipos de cimentos, apresentaram diferentes graus de desempenho com relação ao tipo agente agressor a que foram expostos. Os CPs expostos à solução de ataque por CaSO₄ apresentaram menores porcentagens

de teor de sulfatos. O resultado corrobora com o esperado uma vez que o sulfato de cálcio é o menos agressivo entre os três. Entre os três tipos de cimento testados, para a mesma solução de ataque, os que foram mais atacados, portanto apresentaram maiores teores finais de sulfatos, foram os cimentos CP V - ARI, com 0,56 % em massa e o cimento CP II-F-32, com 0,50% em massa. O cimento CP IV-32 RS mostrou-se o mais resistente para o ataque por CaSO_4 , com teor de sulfatos de 0,41% em massa, o que já era esperado devido ao fato de em sua composição haver pozolanas, que o torna resistente ao ataque por sulfatos.

O segundo agente agressivo responsável por incorporar um teor um pouco maior de sulfatos nas amostras foi o Na_2SO_4 . Os valores finais praticamente dobraram quando comparados com os teores observados no ataque por CaSO_4 . Desta vez o cimento CP II-F-32 foi o mais atacado, tendo apresentado teor final de sulfatos de 1,23% em massa, seguido do CP V - ARI, com 0,98% em massa. Novamente o cimento mais resistente foi o CP IV - 32 RS, com teor de sulfatos de 0,82% em massa.

O cimento mais atacado foi o CP II-F-32, com teor de sulfatos de 1,81% em massa, seguido pelo cimento do CP V - ARI, com 1,47% em massa. Novamente como o esperado o cimento CP IV-32 RS foi o mais resistente entre os três, apresentando 1,40% de teor de sulfatos em massa. Como pode ser observado o ataque por sulfato de magnésio foi o mais agressivo entre os três, dado mais uma vez aos maiores teores de incorporação de sulfatos nas amostras.

Conforme observado, o cimento CP II-F-32 foi apresentou maiores porcentagens de incorporação de sulfatos quando em contato com as soluções contendo Na_2SO_4 e MgSO_4 . A adição fíler calcário no cimento CP II-F-32 possibilita um aumento da porosidade da argamassa, leva à maior taxa de hidratação do cimento e aumenta a deposição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na superfície dos agregados. Este acúmulo de portlandita somado à porosidade possivelmente levaram às maiores concentrações de sulfatos para este cimento.

Sabendo que a composição química varia de um tipo de cimento para outro e sabendo que existe uma relação direta entre os teores de C_3A e C_3S no ataque por sulfatos e o fato do fabricante não ter disponibilizado os teores destes compostos para os cimentos utilizados, foram calculadas as composições potenciais (ou de Bogue) para os cimentos utilizados. O intuito destes cálculos foi obter a composição aproximada dos teores de C_3S e C_3A e confrontar com os resultados obtidos pelo ataque por sulfatos. Os resultados destes cálculos, bem como os valores utilizados

são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Cálculo dos potenciais de Bogue

| Cimento | Al ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | C ₃ S (%) | C ₃ A (%) |
|-------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|---------|----------------------|----------------------|
| CP II -F-32 | 4,25 | 18,62 | 2,88 | 61,03 | 74,20 | 6,39 |
| CP IV-32 RS | 9,79 | 28,99 | 4,07 | 45,45 | 0,00 | 19,06 |
| CP V-ARI | 4,30 | 18,96 | 2,95 | 60,76 | 70,08 | 6,40 |

Fonte: Adaptado de fabricante de cimentos, 2018; a autora, 2018

Segundo a ABCP (2002), para um cimento ser considerado resistente à sulfatos deve apresentar teores de C₃A deve estar presente no cimento, no máximo em 8% em massa. Conforme exposto na Tabela 8 os teores de C₃A para os cimentos CP II-F-32 e CP V-ARI ficaram abaixo dos 8%, pode-se dizer que possuem baixos teores de C₃A. Em compensação, ambos os tipos de cimento apresentaram altos teores de C₃S. Cabe ressaltar que os valores calculados são aproximações podendo os teores reais serem diferentes.

Embora o método não seja adequado para o cimento CP IV - 32 RS, o intuito foi demonstrar as composições aproximadas de C₃S e C₃A dos cimentos CP II-F-32 e CP V - ARI, pois existe em literatura uma correlação entre os teores destes compostos e o ataque por sulfatos. O cimento CP V-ARI é um cimento que possui altos teores de C₃S devido à alta taxa de reação deste composto nas idades iniciais (AL-AMOUDI, 2002). Os altos teores de C₃S levam a um aumento na quantidade de Ca(OH)₂, aumentando a suscetibilidade ao ataque por sulfatos. Este pode ter sido o motivo pelo qual o cimento CP V-ARI apresentou incorporação intermediária de sulfatos.

Além dos possíveis efeitos provocados pela adição do filer calcário no cimento CP II-F-32, o alto de teor de C₃S pode ter sido um fator que potencializou a maior incorporação de sulfatos.

O cimento CP IV-32 RS foi o que apresentou menores porcentagens de teor de sulfatos, o que já era esperado pelo fato de possuir adição de pozolanas, conferindo a resistência a sulfatos. Estas pozolanas funcionam como um mecanismo de proteção, reagindo com o Ca(OH)₂ e diminuindo sua disponibilidade para o ataque por sulfatos. Esta pode ser a explicação da menor incorporação de sulfatos neste cimento.

De modo geral, pode-se dizer que os resultados de teor de sulfatos obtidos exibiram coerência. Os cimentos reagiram ao ataque por sulfatos de maneira esperada e os resultados foram satisfatórios.

4.4 ANÁLISES POR MEV E EDS

Muitas vezes o aspecto visual externo de uma estrutura não é suficiente para averiguar a formação da etringita tardia, pois mesmo havendo ataque pode não haver fissuras visíveis. A confirmação da formação de compostos expansivos foi feita por meio da MEV e a confirmação da composição química elementar destas estruturas foi feita por meio do ensaio de EDS, que permite realizar a determinação qualitativa e semiquantitativa da composição química elementar das estruturas desejadas.

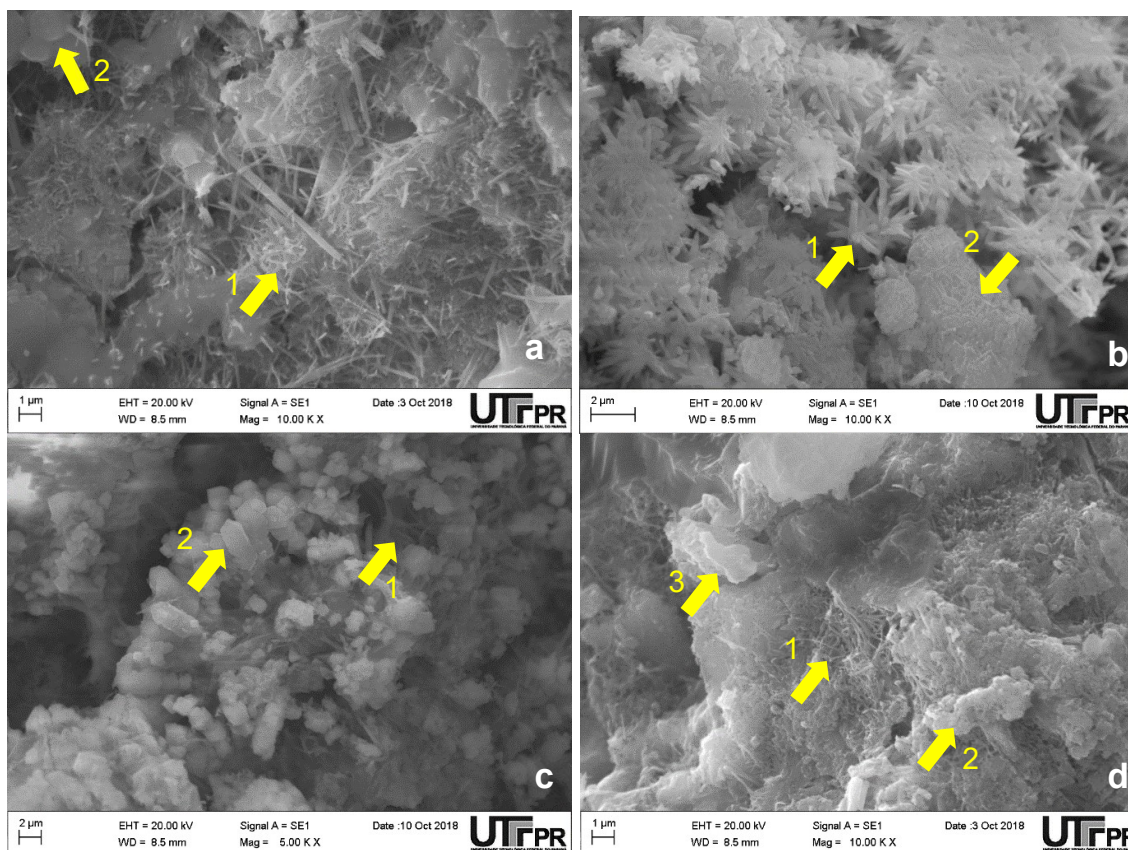


Figura 27 - Micrografia, por MEV, de amostras coletadas da superfície externa dos corpos de prova de argamassa feitos com cimento CP II-F-32
Fonte: A autora, 2018

Por meio da Figura 27a é possível observar os aspectos microestruturais do CP de referência feito com cimento CP II-F-32, aos 153 dias de idade. Na figura é possível identificar uma estrutura bastante entrecruzada de etringita, fato confirmado pela presença dos elementos Ca, S e Al em concentrações correspondentes no EDS (1). Em 2, observa-se uma pequena placa hexagonal sugestiva de portlandita, confirmado pelo alto teor de Ca obtido pela análise de EDS, semelhante ao que foi demonstrado por MELO (2010) e BARRETO (2014). A formação cristais de etringita

e a presença de formações correspondentes à portlandita eram esperados na micrografia, uma vez que a própria adição de filler calcário ao cimento induz uma maior precipitação de portlandita.

Com base em resultados mostrados por MELO (2010), RHEINHEIMER e KHOE (2013), TASHIMA *et al.* (2012) e CAMPOS e PAULON (2015) foi possível identificar uma série de estruturas aciculares agrupadas que sugerem ser etringita e/ou C-S-H, conforme demonstrado na Figura 27b. Porém, morfologicamente estas estruturas possuem um formato diferente das estruturas usais de etringita e/ou C-S-H. A composição elementar fornecida pelo EDS revelou a presença majoritária dos elementos Ca, S, Si e Al (1). O EDS pode fornecer resultados contraditórios, tendo em vista que o feixe emitido durante o ensaio pode atravessar a estrutura do ponto e mostrar a composição química de uma região próxima. De forma semelhante, em (2) é possível observar formação de estrutura sugestiva de C-S-H, confirmada no EDS pela grande concentração de Si. Não foram evidenciados cristais de portlandita na micrografia.

A micrografia apresentada na Figura 27c corresponde a uma amostra do CP feito com cimento CP II-F-32, submetido ao ataque de sulfato de sódio, aos 160 dias de idade. Baseado em resultados fornecidos por PORTELLA *et al.* (2006) foi possível observar a presença pequenos cristais aciculados sugestivos de etringita (1) e as outras estruturas em formato de cristais hexagonais sugerem presença de portlandita (2). Na composição EDS de 1 verificou-se presença de Ca, S e Al, confirmando a formação de etringita e em 2, é predominantemente Ca.

Ao comparar a Figura 27c com a 27a, percebe-se a menor quantidade de etringita formada em 27c. Sugere-se, portanto, ataque por sulfatos em estágio inicial devido à pouca quantidade de etringita formada na Figura 27c. Isto se deve ao fato de que o cimento CP II-F-32, durante seu processo de hidratação, leva à precipitação e acúmulo de partículas de hidróxido de cálcio, servindo como foco para o início do ataque. A comparação da Figura 27c com a Figura 27b sugere que a solução de sulfato de sódio resultou em menor formação de etringita em relação à solução de sulfato de cálcio.

A micrografia apresentada na Figura 27d corresponde a uma amostra do CP feito com cimento CP II-F-32, submetido ao ataque de sulfato de magnésio, aos 153 dias de idade. Com base em resultados publicados por BARRETO (2014) é possível observar formação de pequenos cristais aciculados sugestivos de etringita (1). Na

composição EDS de 1 verifica-se presença de Ca, S e Al, confirmando a formação de etringita. Em (2), é possível observar formação de estrutura sugestiva de C-S-H, confirmada no EDS pela grande concentração de Si. Em 3 é sugerido que seja uma de várias placas de portlandita presentes na micrografia.

Ao comparar a Figura 27d com a 27a, percebe-se a formação de etringita e de portlandita de maneira mais entrelaçada, diferentemente da Figura 27a em que a etringita estava distribuída de maneira aleatória. Comparando a Figura 27d com 27c e 27b percebem-se diferenças nítidas nas estruturas morfológicas formadas e/ou alteradas. O ataque por sulfato de magnésio apresentou mais fases alteradas na pasta de cimento da argamassa, comprovando ser o agente mais agressivo.

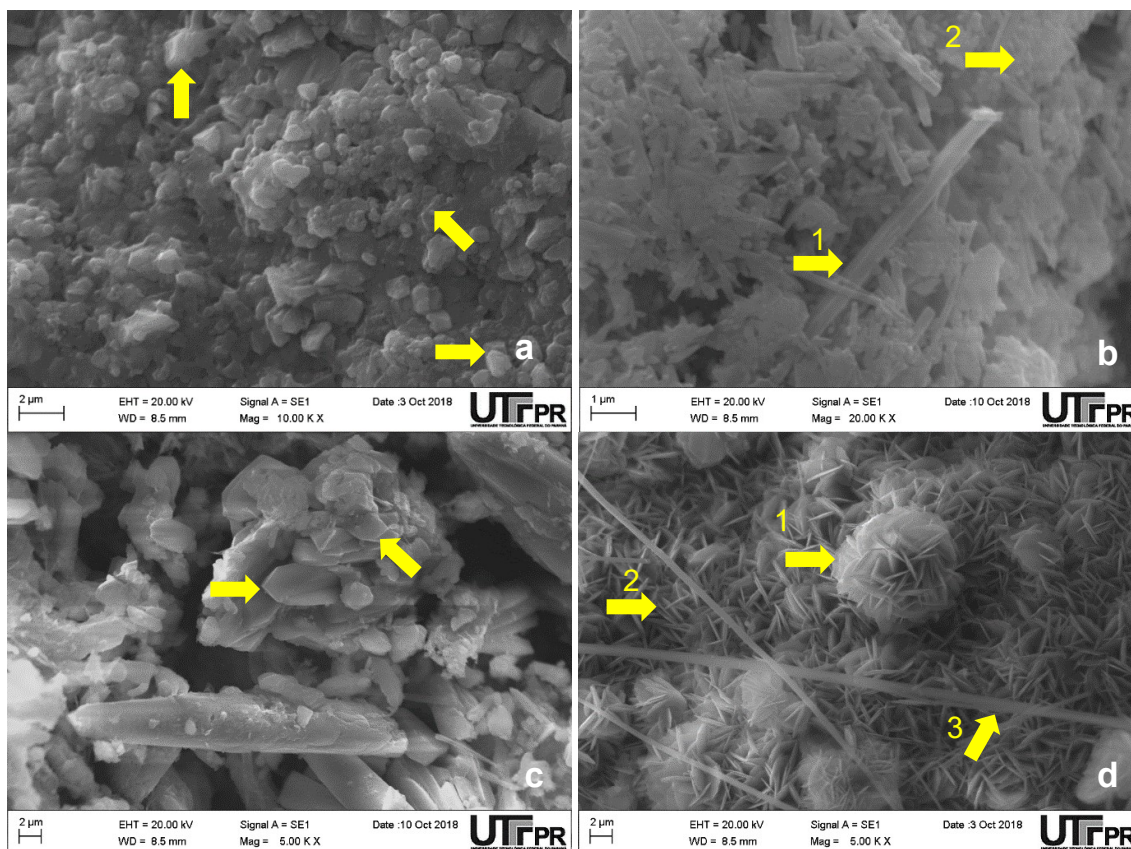


Figura 28 - Micrografias, por MEV, de amostras coletadas da superfície externa dos corpos de prova de argamassa feitos com cimento CP IV-32 RS

Fonte: A autora, 2018

Por meio da Figura 28a é possível observar a microestrutura do CP de referência feito com cimento CP IV-32 RS, aos 153 dias de idade. Na micrografia é possível identificar formações sugestivas de C-S-H, fato confirmado pela presença dos elementos Ca e Si e em concentrações correspondentes à estrutura pelo EDS.

Não houve formação de etringita na amostra de cimento CP IV-32 RS muito

provavelmente pelo fato do CP ter sido curado em água. A predominância de estruturas sugestivas de C-S-H e a não verificação de estruturas correspondentes à portlandita eram esperadas para este cimento, devido a adição de pozolonas e o consumo de portlandita.

Por meio da Figura 28b é possível observar a microestrutura do CP de referência feito com cimento CP IV-32 RS, submetido ao ataque por sulfato de cálcio, aos 160 dias de idade. Na micrografia é possível identificar a possível formação de etringita (1), confirmado pelas concentrações de S e Al encontradas no EDS. Também foram identificadas formações sugestivas de C-S-H, devido a presença dos elementos Ca e Si e em concentrações correspondentes a esta estrutura pelo ensaio de EDS.

Houve pouca formação de etringita na amostra de cimento CP IV-32 RS possivelmente pelo fato do cimento ser resistente ao ataque por sulfatos pela adição de pozolanas que contém. A predominância de estruturas sugestivas de C-S-H e a não verificação de estruturas correspondentes à portlandita eram esperadas para este cimento, devido a adição de pozolonas e o consumo de portlandita. Isto também pode comprovar a efetividade do mecanismo de proteção do cimento. O fato da do sulfato de cálcio ser a solução de ataque menos agressiva também ter influenciado na pouca formação de etringita.

A micrografia apresentada na Figura 28c corresponde a uma amostra do CP feita com cimento CP IV-32 RS, submetido ao ataque de sulfato de sódio, aos 160 dias de idade. Pela composição EDS não foi possível confirmar a presença de etringita nesta amostra pelo fato de não haver qualquer concentração de S que confirmasse presença da estrutura. Sugere-se para esta amostra apenas a presença placas e formações hexagonais sugestivas da presença de portlandita. Isto foi confirmado pelo EDS com predominância na concentração de Ca das estruturas analisadas.

Ao comparar a Figura 28c com 28a e 28b, percebe-se que o sulfato de sódio foi a solução menos agressiva para o cimento CP IV-32 RS. Não se pode confirmar o ataque por sulfatos por meio desta micrografia.

A micrografia apresentada na Figura 28d corresponde a uma amostra feita com cimento CP IV-32 RS, submetida ao ataque de sulfato de magnésio, aos 153 dias de idade, onde é possível observar a extensa formação de pequenas placas aglomeradas sugestivas de monossulfato (1). A composição de EDS para a estrutura 1 contém Ca, S e Al, confirmando a composição por monossulfato. As demais estruturas apresentadas em formas de acículas (2) e os filamentos mais alongados

(3) não apresentam no EDS o elemento Al, excluindo a possibilidade de serem etringita e/ou monossulfato. As estruturas indicadas como 2 e 3 são compostas majoritariamente por Mg e Si em proporções muito semelhantes, indicando a possível substituição do Ca por Mg e conversão do C-S-H em M-S-H. Com base em estudos feitos por BROWN e BADGER (2000) e AMIN *et al.* (2008), embora morforlogicamente não visíveis, pelas altas concentrações elementares de Mg encontradas, pode-se sugerir também a presença de brucita. A ausência de Ca nestes pontos confirma que não há formação de taumasita. A presença de M-S-H demonstra que houve a descalcificação do C-S-H alterando a estrutura do cimento, indicando estado avançado de ataque.

Comparando a Figura 28d com as Figuras 28a, 28b e 28c pode-se comprovar que ataque por sulfato de magnésio foi o mais agressivo, pelo fato de ter apresentado estruturas modificadas de M-S-H e pela grande quantidade de estruturas sugestivas de monossulfato.

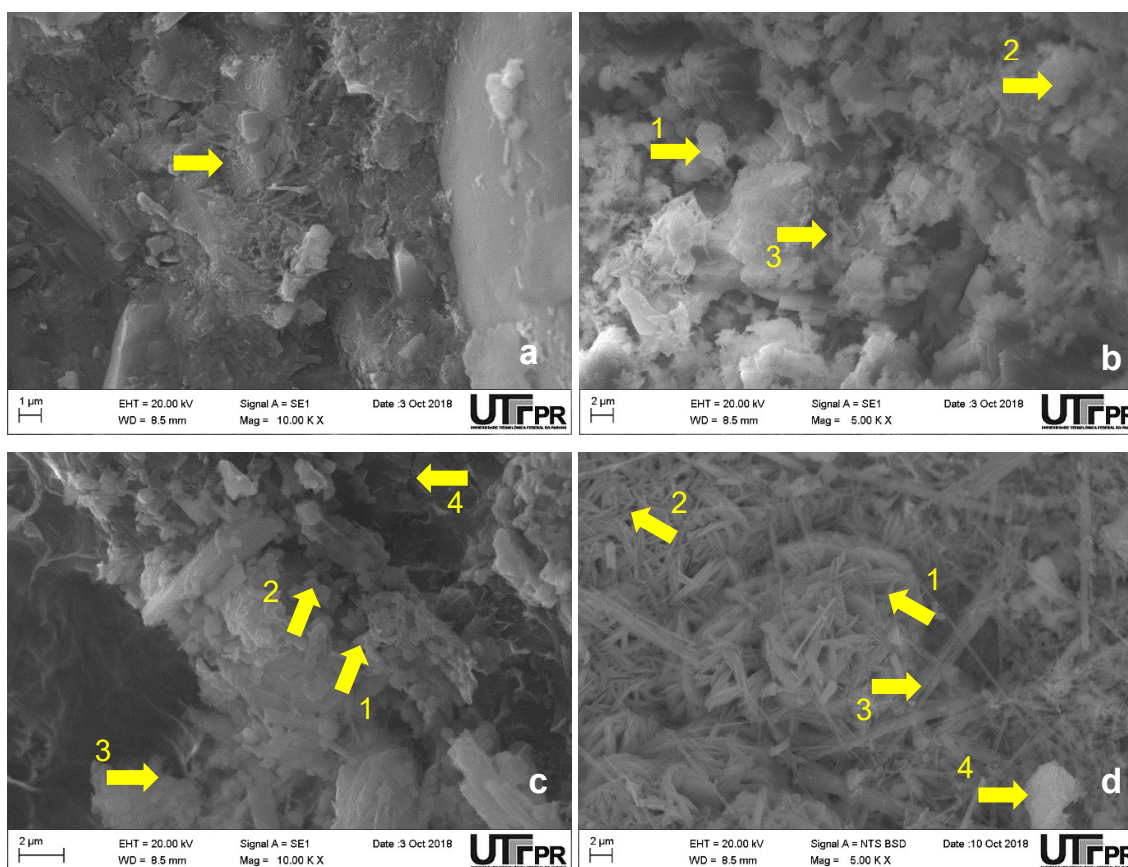


Figura 29 - Micrografia, por MEV, de amostras coletadas da superfície externa dos corpos de prova de argamassa feitos com cimento CP V-ARI

Fonte: A autora, 2018

Por meio da Figura 29a é possível observar os aspectos microestruturais do CP de referência feito com cimento CP V - ARI, aos 153 dias de idade. Na micrografia é possível identificar algumas estruturas correspondentes à etringita, fato confirmado pela presença dos elementos Ca, S e Al no EDS.

A micrografia apresentada na Figura 29b corresponde a uma amostra feita com cimento CP V-ARI, submetida ao ataque de sulfato de cálcio, aos 153 dias de idade, em que é possível indicar estruturas em formato hexagonal compatíveis com cristais de portlandita (1), confirmado pelo EDS por conter grande concentração de Ca. Em 2 é possível observar uma estrutura com conformação indicativa de C-S-H, com composição elementar formada basicamente por Ca e Si. Também há presença de alguns cristais aciculares sugestivos de etringita (3), o que pode ser confirmado pelo resultado da análise por EDS ter fornecido como composição elementar Ca, S e Al.

Ao comparar 29b com 29a não é possível comprovar que o sulfato de cálcio propiciou o ataque por sulfatos nos CPs moldados com cimento CP V-ARI, dada menor quantidade de estruturas sugestivas de etringita observadas na Figura 28 b.

A micrografia apresentada na Figura 29c corresponde a uma amostra feita com cimento CP V-ARI, submetida ao ataque de sulfato de sódio, aos 153 dias de idade. Nesta figura é possível observar a presença de poucos cristais em formato acicular sugestivos de etringita, com composição elementar de Ca, S e Al, confirmado pelo EDS (1). Também é possível observar a presença de estruturas compatíveis com portlandita (2) e C-S-H (3), contendo concentrações predominantes de Ca (1) e Ca e Si (2). Também há uma fissura (4).

Comparando a Figura 29c com 29a e 29b não é possível comprovar com precisão o ataque por sulfato de sódio no cimento CP V-ARI.

A micrografia apresentada na Figura 29d corresponde a uma amostra feita com cimento CP V-ARI, submetida ao ataque de sulfato de magnésio, aos 160 dias de idade. Por meio da Figura 29d é possível observar a formação de pequenas placas aglomeradas sugestivas de monossulfato (1). A composição de EDS para a estrutura 1 contém Ca, S e Al, confirmando a composição por monossulfato. As estruturas apresentadas em formas de acículas (2) não apresentam no EDS o elemento Al e são compostas majoritariamente por Mg e Si indicando a substituição do Ca pelo Mg e conversão do C-S-H em M-S-H. A presença de M-S-H demonstra que houve a descalcificação do C-S-H alterando a estrutura do cimento, indicando estado

avançado de ataque. No campo de toda a micrografia é possível observar a presença de etringita, sendo representada por 3, e confirmada pelo EDS com presença de Al, S e Ca. Em 4 é possível observar uma estrutura correspondente ao C-S-H ainda não alterado para M-S-H. O EDS para 4 mostrou composição majoritária de Ca e Si, confirmado o tipo de estrutura.

Comparando a Figura 29d com 29a, 29b e 29c pode-se comprovar que ataque por sulfato de magnésio foi o mais agressivo, pelo maior número de estruturas formadas e/ou modificadas identificadas.

Ao analisar todas as micrografias, pode-se dizer que o tipo de sulfato mais agressivo para todos os tipos de cimento foi o $MgSO_4$.

Ao comparar os valores obtidos de teor de sulfatos para o cimento CP II-F-32 com as imagens, percebe-se que o sulfato de cálcio apesar de ter fornecido a menor porcentagem incorporada em massa de sulfatos, promoveu a formação de estruturas com composição de etringita. O teor de sulfatos no cimento CP II-F-32 foi maior em amostras expostas ao sulfato de sódio (1,23%), quando comparadas ao sulfato de cálcio (0,50%), porém, as imagens não apresentaram estruturas sugestivas de formação de etringita. O sulfato que promoveu maior taxa de incorporação de sulfatos em todos os tipos de cimento foi o sulfato de magnésio. O cimento CP II-F-32 apresentou o maior teor de sulfatos quando exposto ao $MgSO_4$ (1,81%). Embora a micrografia (Figura 27d) tenha apresentado algumas estruturas morfológicamente alteradas, esperava-se maior quantidade de etringita. Isto pode ter acontecido pela escolha de uma amostra mais interna ao corpo de prova.

O cimento CP IV-32 RS apresentou os menores teores de sulfatos para os três tipos de soluções agressivas testadas. Comportou-se de modo muito semelhante ao cimento CP II-F-32 frente às soluções agressivas de sulfato de cálcio e sódio. Houve formação de etringita em amostras em contato com $CaSO_4$ e não houve evidências de ataque por Na_2SO_4 , apesar de ter apresentado o dobro do teor de sulfatos no ataque por Na_2SO_4 (0,82%) do que no ataque por $CaSO_4$ (0,41%). O cimento CP IV-32 RS apresentou o menor teor de sulfatos quando exposto ao $MgSO_4$ (1,40%), mesmo assim na Figura 28 d é possível identificar extensa quantidade de estruturas sugestivas de M-S-H, mostrando um estágio mais avançado de ataque, além da presença de etringita e monossulfato. Estas estruturas corroboram com o teor de sulfatos apresentado.

Por fim, o cimento CP V-ARI apresentou teor incorporado de sulfato de cálcio de 0,56%. Embora tenha sido o menor valor verificado para este cimento, houve indícios de formação de etringita, como pode ser observado na Figura 29 b. A solução de ataque composta por sulfato de sódio foi responsável pela incorporação de 0,98% de sulfatos na amostra, porém, a morfologia observada na Figura 29 c não permite afirmar com certeza se houve ataque por sulfato de sódio. O maior teor de sulfato incorporado no cimento CP V-ARI foi provocado pelo sulfato de magnésio (1,47%). O observar a Figura 29 d, é possível dizer houve formação de estruturas sugestivas de M-S-H, além da presença de etringita e monossulfato. Isto demonstra que o maior teor de sulfato incorporado promoveu maior alteração morfológica de produtos de hidratação do cimento, logo, maior ataque.

Desta forma, pode-se estabelecer que o sulfato de magnésio, além de ter incorporado a maior porcentagem de sulfatos em massa em todos os tipos de cimento, também foi responsável pelas maiores alterações morfológicas observadas nas micrografias. Os sulfatos de cálcio e sódio apresentaram resultados mais controversos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a realização deste trabalho foram confeccionados corpos de prova de argamassa com o objetivo de analisar a influência do tipo de cimento na resistência ao ataque por sulfatos. Os CPs foram submetidos a um método adaptado para estruturas já construídas, diferentemente da maioria das análises feitas em literatura, que normalmente utilizam o método acelerado para avaliação do ataque por sulfatos.

A realização da inspeção visual dos corpos de prova permitiu concluir que a solução de sulfato de magnésio foi a que mais se depositou nos CPs dos três tipos de cimento, sendo os CPs confeccionados com cimento CP II-F-32 e CP V-ARI, os mais afetados.

Os dados experimentais de resistência à compressão revelaram resultados inconclusivos para se estabelecer uma correlação entre o tipo de cimento e a resistência ao ataque por sulfatos. Os cimentos CP II-F-32 e CP IV-32 RS apresentaram resistências médias estatisticamente iguais, resultado não conclusivo para averiguar se o tipo de cimento realmente influenciou na resistência ao ataque por sulfatos. O cimento CP V-ARI apresentou média de resistências diferente dos outros dois tipos, mas não necessariamente foi o mais resistente. Estes resultados podem ter ocorrido dado ao pouco tempo de contato dos CPs com a solução de ataque ou pelo aumento da resistência devido ao ataque inicial por sulfatos.

O teor de sulfatos determinado em laboratório revelou que houve a penetração de sulfatos em todos os CPs. A amostra de cimento CP II-F-32 foi a que apresentou incorporação dos maiores teores de sulfatos em massa para os sulfatos de magnésio e sódio, sendo a maior concentração na amostra que ficou em contato com o sulfato de magnésio. O cimento CP IV-32 RS apresentou as menores concentrações, resultado já esperado por ser um cimento resistente a sulfatos. O cimento CP V-ARI apresentou teores intermediários de sulfatos, exceto para o sulfato de cálcio. Portanto o tipo de cimento influenciou quantitativamente na penetração por sulfatos.

Ao realizar as análises das micrografias, observou-se que as maiores alterações microestruturais ocorreram para todos os cimentos que ficaram em contato com a solução agressiva de sulfato de magnésio.

Pode-se concluir, portanto, pelo teor de sulfatos e pelas análises micrográficas, que o sulfato de magnésio foi o agente mais agressivo para os cimentos e que os três tipos de cimentos resistiram ao ataque por sulfatos de cálcio e sódio.

Sugere-se para trabalhos futuros a inclusão de outros ensaios que permitiriam uma análise ainda mais precisa entre o tipo de cimento e a resistência ao ataque por sulfatos, tais como análise do teor de sulfato combinado, acompanhamento do pH e temperatura das soluções de ataque, ensaios de porosidade dos CPs, ensaio de expansibilidade, entre outros. Também se poderia levar em consideração outras relações a/c e até outros tipos de cimento.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. H.; NOOR, N. M. Chemical attack of Malaysian pozzolans concrete. **Journal of Science and Technology**. v. 1, n. 1, p. 11 - 24, 2009.

AL-AMOUDI, O. S. B. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. **Cement & Concrete Composites**. v.24, p. 305 - 316, 2002.

AL-SALAMI, A. E.; SALEM, A. Effects of mix composition on the sulfate resistance of blended cements. **International Journal of Civil & Environmental Engineering**. v. 10, n. 06, p. 37 - 41, 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA METHOD 4500 - SO_4^{2-}). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th edition, 1992. Hanover, Maryland. ISBN: 0-87553-207-1.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM C 114 - 07). **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/C0114-07.

AMIN, M. M.; JAMALUDIN, S. B.; PA, F. C.; CHUEN, K. K. Effects of Magnesium Sulfate Attack on Ordinary Portland Cement (OPC) Mortars. **Portugaliae Electrochimica Acta**. v. 26, p. 235 - 242, 2008.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, p. 1 - 8. 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578: Cimento Portland composto**. Rio de Janeiro, p. 1 - 5. 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro, p. 1 - 12. 2018.

BARRETO, M. F. O. **Caracterização micro-nanoestrutural e química de argamassas de cimento Portland**. 2014. 248 f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da escola de Engenharia da Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

BHATTY, J. I.; TAYLOR, P. C. Sulfate resistance of concrete using blended cements or supplementary cementitious materials. **Portland Cement Association**. R&D Serial N°. 2916a, p. 1 - 21, 2006.

BENSTED, J. Thaumasite - direct, woodfrodite and other possible formation routes. **Cement & Concrete Composites**. v. 25, p. 873 - 877, 2003.

BROWN, P. W.; BADGER, S. The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p.1535 - 1542, 2000.

CAMPOS, M. A.; PAULON, V. A. Utilização de agregados alternativos de isoladores elétricos de porcelana em concretos. **Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo**. v. 7, n. 1, p. 30 - 43, 2015.

CEFIS, N.; COMI, C. Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete. **Cement and Conc. Resear.**, v. 93, Milano, p. 57-70, jan. 2017.

CEFIS, N. **Mechanical Effects of Sulfate Attack on Concrete: Experimental Characterization and Modeling**. 2016. 146 p. Phd Thesis - Department of Civil and Environmental Engineering - Doctoral School in Structural, Seismic and Geotechnical Engineering, Milano, 2016.

DAYARATHNE, W. H. R. S.; GALAPPATHTHI, G. S.; PERERA, K. E. S.; NANAYAKKARA, S. M. A. Evaluation of the potential for delayed ettringite formation in concrete. **National Engineering Conference - 19th ERU Symposium**. Moratuwa, p. 59 - 66, 2013.

DRIMALAS, T.; CLEMENT, J. C.; FOLLIARD, K. J.; DHOLE, R.; THOMAS, M. D. A. Technical Report 0-4889-1. **Laboratory and Field Evaluations of External Sulfate Attack in Concrete**. Center for Transportation Research, Austin, 190 p. 2011.

FILHO, J. H.; SOUZA, M. H.F.; PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, São Paulo, p. 168-177, jun. 2015.

GAO, X.; MA, B.; YANG, Y.; SU, A. Sulfate Attack of Cement-Based Material with Limestone Filler Exposed to Different Environments. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 17, p. 543 - 549, 2008.

GONZÁLEZ, M. A.; IRASSAR, E. F. Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C₃A Portland cement. **Cement and Concrete Research**. v. 28, n. 11, p. 1655 - 1667, 1998.

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

KULISH, D. **Ataque por sulfatos em Estruturas de Concreto**. 2011. 109 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Setor de Tecnologia Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LEE, S, T.; LEE, S, H. Sulfate Attack and the Role of Cement Compositions. **Journal of the Korean Ceramic Society**. v. 44, n. 9, p. 465 - 470, 2007.

LIU, Z.; DENG, D.; DE SCHUTTER, G.; YU, Z. The effect of MgSO₄ on thaumasite formation. **Cement and Concrete Composites**. v. 35, Hunan, p. 102 - 108, 2013.

MA, B.; GAO, X.; BYARS, E. A.; ZHOU, Q. Thumasite formation in a tunnel of Bapanxia Dam in Western China. **Cement and Concrete Research**. v. 36, p. 716 - 722, 2006.

MAZER, W.; MACIOSKI, G.; SOTO, N.; BAETTKER, E. Determinação do teor de íons sulfato em estruturas de concreto, p.13574-13580. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**. v.1, n.2. São Paulo, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-0733-24251-154679.

MELO, S. K. **Estudo da formação de etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. 2010. 150 f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Construção Civil da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

NAJIMI, M.; POURKHORSHIDI, J. S. A. R. Durability of copper slag contained concrete exposed to sulfate attack. **Construction and Building Materials**. v.25, p. 1896 - 1905, 2011.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 5th ed. Harlow: Parson, 2011.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I.C.; GODKE, B.; PORTELLA, K. F. Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: uma revisão de literatura. **Anais do 1º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções**. v.1, Foz do Iguaçu, p 1-17, mai. 2014.

PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OCHILISKI, L. M.; OLIVEIRA, I. C. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento *portland* sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. **Rev. Matéria**. v.21, nº 02, p. 342 - 354, 2016.

PIASTA, W.; MARCZEWSKA, J.; JAWORSKA, M. Some aspects and mechanisms of sulfate attack. **Structure and Environment**. v. 6. 3th ed. Kielce, p. 19 - 24. 2014.

PORTELLA, K. F.; JOUKOSKI, A.; FRANCK, R.; DERKSEN, R. Reciclagem secundária de rejeitos de porcelanas elétricas em estruturas de concreto: determinação do desempenho sob envelhecimento acelerado. **Cerâmica**. v. 52, p. 155 -167, 2006.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. Ettringite formation and the performance of concrete. **Concrete Information**. IS417.01, Skokie, 2001.

PRASAD, J.; JAIN, D. K.; AHUJA, A. K. Factors influencing the sulphate resistance of cement concrete and mortar. **Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing)**. v.7, n. 3, p. 259 - 268, 2006.

RAHMAN, M. M.; BASSUONI, M.T. Thumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. **Construction and Building Materials** v. 73, p. 652-662, 2014.

ROSSI, J. G. G. A. **Comportamento de Produtos Cimentícios Submetidos ao Ataque por Sulfatos**. 2016. 186 f. Dissertação de Mestrado - Instituto Superior de Engenharia do Porto - Ramo de Construções, Porto, 2016.

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

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

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate Attack on Concrete**. London: Spon Press, 2003.

SOUZA, D. J. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland**. 2016. 229 f. Dissertação de Mestrado - Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de Ensaio Acelerado**. 2006. 131 f. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU, J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**. v. 12, n. 2, p. 151 - 163, 2012.

THOMAS, M.; FOLLIARD, K.; DRIMALAS, T.; RAMLOCHAN, T. Diagnosing delayed ettringite formation in concrete structures. **Cement and Concrete Research**. v. 38, p. 841 - 847, 2008.

XU, L.; WNAG, P.; ZHANG, G. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. **Construction and Building Materials**. v.31, p. 347 - 352, 2012.

WHITTAKER, M.; BLACK, L. Current Knowledge of external sulfate attack. **Advances in Cement Research**. v. 27, Issue 9, Leeds, p. 532-545, 2015.

ZHANG, M.; CHEN, J.; LV, Y.; WANG, D.; YE, J. Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride. **Construction and Building Materials**. v.39, p. 26 - 32, 2013.