

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ALESSANDRA MONIQUE WEBER ABDALLA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO USO DE FLUORSILICATO DE SÓDIO EM
MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

CURITIBA

2023

ALESSANDRA MONIQUE WEBER ABDALLA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO USO DE FLUORSILICATO DE SÓDIO EM
MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

Contribution to the study of sodium fluorosilicate use in cementitious materials

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Wellington Mazer.

CURITIBA

2023



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



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



ALESSANDRA MONIQUE WEBER ABDALLA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO USO DE FLUORSILICATO DE SÓDIO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutora Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Construção Civil.

Data de aprovação: 20 de Dezembro de 2022

Dr. Wellington Mazer, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Adauto Jose Miranda De Lima, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Edna Possan, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Dr. Ronaldo Alves De Medeiros Junior, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dr. Ronaldo Luis Dos Santos Izzo, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 13/03/2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido Kalil por todo companheirismo, pela força e compreensão durante esse período. Obrigada por acreditar quando eu fui incrédula, você faz de mim uma pessoa mais corajosa todo dia.

Aos meus pais Eltrita e Jair por todo esforço e incentivo que fizeram de mim quem eu sou, e ao meu irmão André pelo apoio, amizade e carinho.

Aos meus amigos e colegas que foram companhia, guia e ânimo durante essa trajetória. Em especial, agradeço a Anieli, a Luana e a Gabriela por estarem presentes nos momentos que mais precisei.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wellington por ter confiado a mim o tema e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo dessa pesquisa.

A todos os professores, os quais me auxiliaram em algum momento e me inspiraram para seguir esse caminho.

Ao Felipe, técnico do Laboratório de Materiais e Construção da UTFPR Ecoville e ao Alexandre, técnico do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR Centro, por todas as análises laboratoriais.

A Bruna, a qual por meio do Instituto Carlos Chagas – Fiocruz realizou a metalização em ouro das pastas de cimento.

A Dalila do Laboratório de Materiais da UNILA pela prontidão no atendimento da realização de análises microestruturais.

Ao técnico Filippe e a Profa. Dra. Délia do Laboratório de Análise de Materiais da UTFPR Londrina pela contribuição na análise de amostras.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

*Con la pazienza s'acquista scienza
(Proverbi italiani).*

A paciência leva a ciência
(Provérbio italiano).

RESUMO

O material cimentício exposto a um ambiente com condições agressivas estará sujeito a processos de deterioração. Sendo a durabilidade das estruturas uma preocupação atual, diversas pesquisas procuram novas perspectivas para aperfeiçoar as propriedades dos materiais cimentícios. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de fluorsilicato de sódio em materiais cimentícios. O teor definido de fluorsilicato de sódio foi de 1,5% em relação à massa de cimento. Para a análise experimental foram confeccionadas amostras de argamassa com cimento Portland CP V-ARI com diferentes relações de água/cimento (0,40, 0,55 e 0,70). As amostras foram caracterizadas em função da resistência à compressão, da temperatura de hidratação, tempo de pega, absorção de água por imersão e por capilaridade, índice de vazios e massa específica. Para avaliar o comportamento dos materiais cimentícios após exposição em ambiente agressivo foram realizados ensaios de exposição a considerando a exposição à íons sulfatos e em câmara de carbonatação. Os ensaios para caracterizar a ação de sulfatos foram de variação dimensional linear, variação de massa, velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, resistência à tração na flexão, resistência à compressão axial e quantitativo de íons sulfatos. Para caracterizar a carbonatação foi empregado o método de aspersão por fenolftaleína para acompanhar a profundidade de carbonatação. A análise da microestrutura das argamassas expostas no respectivo ambiente agressivo por 15 meses consistiu em ensaios de porosimetria através da intrusão por mercúrio (PIM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a espectroscopia por dispersão de raios X (EDS), espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX). Em pastas expostas ao respectivo ambiente agressivo foi realizada análise termogravimétrica (TGA). Os resultados indicaram que há influência do fluorsilicato de sódio nas propriedades em idades iniciais da argamassa diminuindo a absorção de água por imersão. No entanto, o fluorsilicato de sódio apresenta poder de retardo no tempo de pega, e dessa forma sua dosagem precisa ser ajustada de acordo com a finalidade de uso. Com relação aos mecanismos de deterioração não há indícios de alteração nas características do material submetido à ação de sulfatos. A adição de fluorsilicato de sódio é promissora para reduzir a taxa de carbonatação de materiais cimentícios, devido a influência na porosidade e na redução do hidróxido de cálcio pela produção de fluoreto de cálcio.

Palavras-chave: cimento Portland; fluorsilicato de sódio; ataque por sulfatos; carbonatação.

ABSTRACT

Cementitious material exposed to an environment with aggressive conditions will be subject to deterioration processes. Since the durability of structures is a current concern, several studies are looking for new perspectives to improve the properties of cementitious materials. The aim of this study was to evaluate the influence of the addition of sodium fluorosilicate in cementitious materials. The content of sodium fluorosilicate was 1.5% in relation to the cement mass. For the experimental analysis mortar samples were made with Portland cement CP V-ARI with different water/cement ratios (0.40, 0.55 and 0.70). The samples were characterized as compressive strength, hydration temperature, setting time, water absorption by immersion and by capillarity, voids index and specific mass. To evaluate the behavior of cementitious materials after exposure to an aggressive environment, exposure tests were carried out considering exposure to sulfate ions and in a carbonation chamber. The tests to characterize the action of sulfates were linear dimensional variation, mass variation, propagation velocity of ultrasonic waves, tensile strength, compressive strength, and sulfate ion content. To characterize the carbonation, phenolphthalein spray method was used to monitor the carbonation depth. The microstructure analysis of samples exposed for 15 months were carried out the tests of porosimetry through mercury intrusion (PIM), scanning electron microscopy (SEM) associated with energy dispersion spectrography (EDS), X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray diffractometry (XRD). Pastes exposed to the respective aggressive environment was performed thermogravimetric analysis (TGA/DTG). The results indicated that there is influence of sodium fluorosilicate on the properties in the initial ages of the mortar, decreasing the absorption of water by immersion. However, sodium fluorosilicate can delay setting time, and therefore its dosage needs to be adjusted according to the purpose of use. Regarding deterioration mechanisms, there are no indications of alteration in the characteristics of the material subjected to the action of sulfates. The addition of sodium fluorosilicate is promising to reduce the carbonation rate of cementitious materials, due to the influence on porosity and the reduction of calcium hydroxide by the production of calcium fluoride.

Keywords: Portland cement; sodium fluorosilicate; sulfate attack; carbonation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática da microestrutura do concreto	29
Figura 2 – Em (a) um concreto de alta porosidade e baixa interconectividade entre poros e em (b) baixa porosidade e grande interconectividade	30
Figura 3 – Esquema da camada de cobrimento do concreto	33
Figura 4 – Faixas de corrosão de acordo com a presença de cloretos, carbonatação e do teor de umidade	34
Figura 5 – Representação de uma estrutura de concreto exposta a água do mar	36
Figura 6 – Representação esquemática da ação de sulfatos	38
Figura 7 – Vista esquemática da degradação de um material cimentício exposto a sulfatos.....	40
Figura 8 – Ilustração esquemática da reação de carbonatação	45
Figura 9 – Representação esquemática das camadas no processo de carbonatação	46
Figura 10 – Mecanismo de difusão de CO ₂ para o concreto sob (a) altas e (b) baixas concentrações de CO ₂	47
Figura 11 – Profundidade de carbonatação em corpo de prova	53
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura de amostra de Na ₂ SiF ₆	60
Figura 13 – Difratoograma de raios X de amostra de pó de Na ₂ SiF ₆	60
Figura 14 – Análise térmica de amostra de Na ₂ SiF ₆	61
Figura 15 – Difratoograma de raios X de pastas após 7 dias de hidratação	63
Figura 16 – Morfologia da pasta de cimento	63
Figura 17 – DRX de análises do produto da reação de (a) Na ₂ SiF ₆ e Ca(OH) ₂ (b) Na ₂ SiF ₆ e C-S-H.....	64
Figura 18 – Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados	65
Figura 19 – DRX do fluorsilicato de sódio.....	69
Figura 20 – Influência de diferentes teores de fluorsilicato de sódio na temperatura de hidratação	70
Figura 21 – Influência do fluorsilicato de sódio no tempo de abertura de pastas	71
Figura 22 – Curva granulométrica da areia	73
Figura 23 – Calorímetro semi-adiabático	76
Figura 24 – Determinação de início e fim de pega	76
Figura 25 – Em (a) leitura inicial da barra em extensômetro, em (b) bandejas com as barras em imersão a sua respectiva solução	79
Figura 26 – Corpos de prova imersos em recipiente com solução de sulfato de sódio.....	81
Figura 27 – Equipamento para determinação da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.....	82
Figura 28 – Determinação da resistência à tração na flexão e resistência à compressão	83
Figura 29 – Amostra moída sendo preparada para ensaio (a) e solução da amostra após adição de ácido clorídrico e água destilada (b).....	84
Figura 30 – Etapa de (a) filtração, em (b) processo de aquecimento e em (c) precipitado formado.....	85
Figura 31 – Etapa de (a) banho-maria, em (b) material retido pós filtração (c) material na mufla.....	85

Figura 32 – Corpos de prova com aplicação de tinta epóxi	87
Figura 33 – Câmara de carbonatação.....	87
Figura 34 – Esquema da câmara de carbonatação	88
Figura 35 – Pontos de medição da amostra fragmentada carbonatada.....	89
Figura 36 – Processo de determinação da profundidade de carbonatação.....	90
Figura 37 – Valores médios de temperatura de hidratação em 24 horas	96
Figura 38 – Efeito do tempo de pico de calor e variação máxima da temperatura das pastas.....	98
Figura 39 – Correlação entre tempo para o pico de temperatura e tempo de início de pega	100
Figura 40 – Valores médios de resistência à compressão	101
Figura 41 – Correlação entre resistência à compressão e tempo de início de pega.....	103
Figura 42 – Valores médios de absorção de água por imersão	104
Figura 43 – Valores médios de absorção de água por capilaridade.....	110
Figura 44 – Valores médios de absorvidade.....	111
Figura 45 – Correlação entre absorvidade e resistência à compressão	112
Figura 46 – Correlação entre absorvidade e absorção de água por imersão	113
Figura 47 – Expansão resultante média após exposição em Na ₂ SO ₄ das amostras T060 e T060F.....	114
Figura 48 – Variação da massa após exposição em Na ₂ SO ₄ para as amostras T060 e T060F.....	116
Figura 49 – Amostras do traço T060F expostas em sua respectiva solução após 6 semanas.....	118
Figura 50 – Características mecânicas dos traços T060 e T060F após exposição em Na ₂ SO ₄	119
Figura 51 – Análise termogravimétrica das pastas: (a) T060 e (b) T060F	120
Figura 52 – Velocidade média de propagação da onda ultrassônica após exposição em Na ₂ SO ₄	121
Figura 53 – Resistência à tração na flexão após exposição em Na ₂ SO ₄	123
Figura 54 – Resistência à compressão axial após exposição em Na ₂ SO ₄	124
Figura 55 – Correlação entre resistência à compressão após exposição à íons sulfatos x absorção de água por imersão x resistência à compressão 28 dias	127
Figura 56 – Teor de íons sulfatos após exposição por 15 meses e 20 meses.....	128
Figura 57 – Correlação entre absorvidade e teor de íons sulfatos	130
Figura 58 – Correlação entre teor de íons sulfatos e porosidade total com 15 meses de exposição	131
Figura 59 – Distribuição do tamanho dos poros das argamassas T040, T040F, T055, T055F, T070 e T070F após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio.....	132
Figura 60 – Difratomia de raios X das argamassas após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio	134
Figura 61 – Imagem ampliada 3000x por MEV para a amostra T040F após 15 meses de imersão em sulfato de sódio.....	135
Figura 62 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,40 após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio.....	136
Figura 63 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,55 após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio.....	137

Figura 64 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,70 após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio.....	137
Figura 65 – Espectroscopia por dispersão de raios X das argamassas após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio	138
Figura 66 – MEV ampliado 6000x para T040F	139
Figura 67 – Análise termogravimétrica das pastas: (a) T040, (b) T040F, (c) T070, (d) T070F	141
Figura 68 – Frente de carbonatação nas amostras após 18 semanas de exposição em câmara	143
Figura 69 – Evolução da profundidade de carbonatação para as argamassas de a/c 0,70	145
Figura 70 – Evolução da frente de carbonatação de amostras de a/c 0,70 nas idades de análise.....	147
Figura 71 – Profundidade de carbonatação para 15 e 20 meses	148
Figura 72 – Evolução da frente de carbonatação para a/c 0,40, a/c 0,55 e a/c 0,70	149
Figura 73 – Amostras após 20 meses em câmara de carbonatação: em (a) T040 e em (b) T040F	150
Figura 74 – Frente de carbonatação para amostras de a/c 0,55: em (a) T055 e em (b) T055F, ambos após 15 meses; em (c) T055 e em (d) T055F, ambos após 20 meses	151
Figura 75 – Frente de carbonatação após 20 meses: em (a) T070 e em (b) T070F	151
Figura 76 – Correlação entre absortividade e profundidade de carbonatação.....	154
Figura 77 – Distribuição do tamanho dos poros da argamassa de a/c 0,40, 0,55 e 0,70 após 15 meses em câmara de carbonatação.....	155
Figura 78 – Difractometria de raios X das argamassas após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação.....	157
Figura 79 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,40 após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação	158
Figura 80 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,55 após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação	158
Figura 81 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,70 após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação	159
Figura 82 – Espectroscopia por dispersão de raios X das argamassas após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação	160
Figura 83 – Análise termogravimétrica das pastas: (a) T040, (b) T040F, (c) T070, (d) T070F	162
Figura 84 – Correlação entre teor de íons sulfatos e profundidade de carbonatação	163
 Quadro 1 – Resumo dos procedimentos adotados.....	 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Incidência de corrosão, fissuração e eflorescência em diversas regiões do Brasil	18
Tabela 2 – Teor médio de concentração dos principais elementos químicos presentes na água do mar	35
Tabela 3 – Características físicas e mecânicas do cimento Portland CP V-ARI	68
Tabela 4 – Composição química do cimento Portland CP V-ARI.....	68
Tabela 5 – Caracterização do fluorsilicato de sódio	69
Tabela 6 – Caracterização química do fluorsilicato de sódio.....	69
Tabela 7 – Valores médios de resistência à compressão para diferentes teores	72
Tabela 8 – Delineamento experimental	74
Tabela 9 – Dosagem para análise da variação dimensional.....	79
Tabela 10 – Valores médios de concentração de CO ₂ , temperatura e umidade para ensaio de curta duração e o desvio padrão dos parâmetros	88
Tabela 11 – Valores médios de concentração de CO ₂ , temperatura e umidade para ensaio de longa duração e o desvio padrão dos parâmetros.....	89
Tabela 12 – Valores de R para critério de Peirce	94
Tabela 13 – Valores médios de tempo de pega	99
Tabela 14 – Comparação de médias dos resultados de resistência à compressão	102
Tabela 15 – Comparação de médias dos resultados de absorção de água por imersão	105
Tabela 16 – Valores médios de índice de vazios	106
Tabela 17 – Comparação de médias dos resultados de índice de vazios	107
Tabela 18 – Valores médios de massa específica seca, massa específica saturada e massa específica real.....	108
Tabela 19 – Comparação de médias dos resultados de massa específica	109
Tabela 20 – Comparação de médias dos resultados de expansão individual imersos em solução de sulfato	115
Tabela 21 – Comparação de médias dos resultados de variação de massa imersos em solução de sulfato	118
Tabela 22 – Comparação de médias dos resultados de velocidade de propagação de ondas, resistência à tração na flexão e resistência à compressão axial	119
Tabela 23 – Comparação de médias dos resultados de velocidade de propagação de ondas	121
Tabela 24 – Comparação de médias dos resultados de resistência à tração na flexão	123
Tabela 25 – Comparação de médias dos resultados de resistência à compressão axial	125
Tabela 26 – Comparação de médias do teor de íons sulfatos.....	128
Tabela 27 – Porosidade das amostras após 15 meses de exposição em sulfato de sódio.....	131
Tabela 28 – Composição química (%) das amostras por meio de análise de FRX após 15 meses de exposição à solução de sulfato de sódio	140
Tabela 29 – Comparação de médias dos resultados de profundidade de carbonatação para o traço com a/c 0,70	145

Tabela 30 – Comparação de médias da profundidade de carbonatação	152
Tabela 31 – Porosidade das amostras após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação.....	154
Tabela 32 – Composição química (%) das amostras por meio de análise de FRX após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c	Água/cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
APHA	American Public Health Association
AS	Standards Australia
ASTM	American Society for Testing and Materials
CP V-ARI	Cimento de alta resistência inicial
CSA	Canadian Standards Association
CVar	Coeficiente de variação
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectrografia por dispersão de energia
EN	European Standard
FRX	Espectrometria por fluorescência de raios X
GPa	Gigapascal
h	Hora
IS	Indian Standards
ISO	International Organization for Standardization
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
Pb	Metais pesados
PCE	Polímero policarboxilato
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIM	Porosimetria através da intrusão por mercúrio
ppm	Partes por milhão
RC	Resistência à compressão
SANS	South African National Standards
SD	Desvio padrão
TGA	Análise termogravimétrica
UR	Umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferro aluminato tricálcico
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio
CO ₂	Dióxido de carbono
Na ₂ SiF ₆	Fluorsilicato de sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivo geral.....	17
1.2	Objetivos específicos.....	18
1.3	Justificativas.....	18
1.4	Originalidade da tese	21
1.5	Estrutura da tese	21
2	DURABILIDADE E VIDA ÚTIL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS	23
2.1	Mecanismo de transporte	27
2.2	Mecanismos de deterioração	31
2.3	Ataque por sulfatos.....	37
2.3.1	Fatores que influenciam o ataque por sulfatos	40
2.3.2	Ensaio característico ao ataque por sulfatos	42
2.4	Carbonatação.....	44
2.4.1	Fatores condicionantes ao processo de carbonatação	47
2.4.2	Ensaio para caracterização da carbonatação.....	52
3	ADIÇÕES AO CIMENTO	54
3.1	Óxidos	56
3.2	Flúor	57
3.2.1	Fluorsilicato de sódio.....	59
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	65
4.1	Materiais.....	68
4.1.1	Cimento Portland.....	68
4.1.2	Fluorsilicato de sódio.....	69
4.1.3	Areia	72
4.1.4	Superplastificante.....	73
4.1.5	Água	73
4.2	Dosagem da argamassa	74
4.3	Caracterização do material no estado fresco	75
4.3.1	Temperatura de hidratação	75
4.3.2	Tempo de pega	76
4.4	Caracterização do material no estado endurecido.....	77
4.4.1	Resistência à compressão	77
4.4.2	Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica ...	77

4.4.3	Absorção de água por capilaridade	77
4.5	Avaliação e estudo das características após exposição à íons sulfatos.....	78
4.5.1	Determinação da variação dimensional.....	78
4.5.2	Determinação da variação de massa	81
4.5.3	Determinação da velocidade da propagação da onda ultrassônica	81
4.5.4	Determinação da resistência mecânica.....	82
4.5.5	Determinação quantitativa de sulfatos.....	83
4.6	Avaliação e estudo das características após exposição à carbonatação.....	86
4.6.1	Determinação da profundidade de carbonatação.....	86
4.7	Análise da microestrutura	90
4.7.1	Análise termogravimétrica (TGA)	91
4.7.2	Difratometria de raios X (DRX).....	92
4.7.3	Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX).....	92
4.7.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de raios X EDS)	93
4.7.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	93
4.8	Análise estatística	94
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	96
5.1	Propriedades do material no estado fresco	96
5.2	Propriedades do material no estado endurecido	101
5.3	Características após exposição em ambiente agressivo	113
5.3.1	Ação de sulfatos	114
5.3.2	Carbonatação	142
6	CONCLUSÕES	165
6.1	Recomendações para trabalhos futuros	166
	REFERÊNCIAS.....	168

1 INTRODUÇÃO

O cimento é um dos materiais mais consumidos no mundo, resultando em produtos como concretos e argamassas, apresentando diferentes composições e propriedades de acordo com a aplicação desejada. É consenso que o concreto é considerado um material versátil e resistente, mas assim como outros materiais cimentícios o concreto está sujeito à ação de agentes agressivos que podem levar a deterioração da estrutura.

A durabilidade e a confiabilidade de construções de infraestrutura se tornaram uma questão emergente, devido a catástrofes envolvidas nos últimos anos, com relevância econômica e ecológica (FELIX *et al.*, 2018; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2017; ZHANG, P. *et al.*, 2018). De acordo com Tang *et al.* (2015) a durabilidade é afetada geralmente devido a problemas de deterioração precoce nos materiais, o que não afeta a segurança estrutural no início, mas poderá levar a danos estruturais a longo prazo. Segundo Alexander e Beushausen (2019) estruturas de concreto armado executadas recentemente apresentam como comportamento característico a deterioração de forma prematura e como consequência um baixo desempenho em relação à sua durabilidade.

Pacheco-Torgal *et al.* (2017) afirmam que a deterioração de materiais a base de cimento Portland ocorre por estes apresentarem uma alta permeabilidade que permite o ingresso de água e outros agentes agressivos. A relação água/cimento contribui diretamente para a durabilidade de concretos e argamassas, quanto maior essa relação mais poroso e permeável a matriz cimentícia será. Consequentemente haverá perda de resistência e facilidade de penetração dos agentes agressivos (PEDRO; BRITO; EVANGELISTA, 2018). No entanto, outros requisitos devem ser considerados em projeto. Conforme Possan, Dal Molin e Andrade (2018) a resistência, a durabilidade e o desempenho dos materiais devem ser considerados ao longo do tempo em um projeto de concreto armado.

Essas características de projeto de materiais cimentícios devem ser consideradas para diferentes condições de exposição do ambiente. As variações das condições do ambiente e seu entorno é fator determinante na durabilidade dos materiais cimentícios. Segundo Silva (2006) ambientes como garagem de edifícios, regiões marinhas, cidades com alto índice de poluição e regiões próximas a aterros sanitários acabam sendo propícias para acelerarem a deterioração de estruturas de

concreto, oriundos de contaminação por íons cloreto, carbonatação, ataque por sulfatos, fissuração, entre outros, que acabam convergindo para um frequente problema que é a corrosão de armaduras. A corrosão é considerada o principal fenômeno patológico, inclusive como causa de deterioração prematura, em estruturas de concreto armado, desencadeada por dois agentes principais: a ação de íons cloretos e a carbonatação (KULAKOWSKI, 2002; SAILLIO; BAROGHEL-BOUNY; PRADELLE, 2016). Simultaneamente, de acordo com Saillio, Baroghel-Bouny e Pradelle (2016) a degradação do concreto induzida pelo ataque de sulfatos também afeta a estrutura.

Diversas adições minerais podem ser utilizadas em matrizes cimentícias com objetivo de aumentar a durabilidade (LI *et al.*, 2020; QU *et al.*, 2020). Entre essas possíveis adições minerais, pode-se considerar o flúor como adição, pois o elemento pode reagir com o Ca(OH)_2 , CaSO_4 , C_3A e MgO (DINWIDDIE, 1922; SAMPAIO; ANDRADE; BALTAR, 2005; WANG *et al.*, 2017). Como o elemento flúor é um gás, sua utilização precisa ser feita através de compostos de flúor.

O fluorsilicato de sódio é um composto comumente utilizado em redes de abastecimento para tratamento de água, em produtos odontológicos e outros usos diversos (HANEKE; CARSON, 2001; LACSON; LU; HUANG, 2020). O uso do fluorsilicato de sódio em material cimentício é voltado como aditivo, sendo utilizado em tratamentos de superfície, podendo ser combinado com outros componentes, contribuindo com a melhora na resposta da superfície com relação à durabilidade do material (PAN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017). Dessa forma, o uso do fluorsilicato de sódio como adição aos materiais cimentícios pode colaborar com a resposta do material em exposição a situações agressivas.

A hipótese aventada da pesquisa é de que o uso do flúor através do fluorsilicato de sódio como adição em material cimentício contribui para o aumento da durabilidade, visto que este elemento pode reagir com alguns compostos do cimento e reduzir a porosidade do material.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência da adição de fluorsilicato de sódio nas propriedades de matrizes cimentícias e sua contribuição sob efeito de mecanismos de deterioração.

1.2 Objetivos específicos

- Comparar diferentes relações de água/cimento quanto à durabilidade e suas propriedades físico-mecânicas de matrizes cimentícias com adição de fluorsilicato de sódio;
- Caracterizar a ação de sulfato de sódio em matrizes cimentícias com adição de fluorsilicato de sódio;
- Avaliar a difusão de CO₂ (dióxido de carbono) em matrizes cimentícias contendo fluorsilicato de sódio em sua composição;
- Investigar as características da microestrutura do material cimentício pós exposição à sulfato de sódio e câmara de carbonatação.

1.3 Justificativas

Devido à alta competitividade na construção civil as empresas do setor buscam por soluções econômicas, essa redução de custos em conjunto com a falta de mão de obra especializada pode resultar em edificações de qualidade inferior ao mínimo requerido (DAL MOLIN *et al.*, 2016). Uma das razões na qual concretos e argamassas apresentam baixa durabilidade é devido a degradação por fatores químicos, físicos ou biológicos, os principais responsáveis pelo aparecimento de manifestações patológicas nos materiais cimentícios (BOLINA; TUTIKIAN; HELENE, 2019). Na Tabela 1 são apresentados índices de alguns pesquisadores em relação às manifestações patológicas encontradas em algumas regiões do Brasil.

Tabela 1 – Incidência de corrosão, fissuração e eflorescência em diversas regiões do Brasil

Pesquisador	Região	Cidade	Manifestação patológica	Incidência (%)
Silva e Cabral (2014)	Nordeste	Ceará	Corrosão	96,70
			Fissuração	66,70
			Eflorescência	26,70
Oliveira e Souza (2003)	Sudeste	Cidade do Rio de Janeiro	Corrosão	49,17
			Fissuração	33,09
			Eflorescência	29,94
Mazer <i>et al.</i> (2016)	Sul	Curitiba	Corrosão	52,00
			Fissuração	52,00
			Eflorescência	43,00

Fonte: Adaptado de Silva e Cabral (2014); Oliveira e Souza (2003) e Mazer *et al.* (2016).

Diversos autores determinaram o índice de manifestações patológicas e fenômenos encontradas em edificações relacionado a um universo de dados, sendo a corrosão, fissuração e eflorescência destacados por representarem relação com o ataque de cloretos, sulfatos e carbonatação. Muitas dessas manifestações aparecem simultaneamente, indicando também como o aparecimento de uma manifestação patológica pode facilitar o ingresso de outros agentes agressivos. Os índices apresentados demonstram a ocorrência comum de manifestações patológicas em diferentes localidades por todo o Brasil.

Para avaliar a durabilidade de um material são realizados ensaios com o objetivo de observar o seu comportamento em ambientes agressivos por um determinado tempo, empregando procedimentos para acelerar o envelhecimento durante a investigação (ŁUKOWSKI; DEBSKA, 2020). De acordo com Hooton (2019) deve-se discutir a falta de normas e determinações específicas que visem a durabilidade de construções. Atualmente há especificações sobre a capacidade estrutural e de manutenção das construções, resultando em estruturas duráveis quando não expostas a situações agressivas. Mas segundo o autor, em exposições ambientais severas é necessária a interferência como reparo ou substituição devido à falta de requisitos adequados.

Para promover o desenvolvimento sustentável como também para se obter uma relação favorável de custo-benefício, as estruturas precisam ser duráveis a ponto de evitar custos de reparo que não fazem parte do plano de manutenção (KÖLIÖ *et al.*, 2014). Com o aumento da durabilidade do concreto haverá naturalmente um aumento no custo inicial, porém à longo prazo devido ao aumento no desempenho do material pode-se reduzir o custo com manutenções e reparos ao longo do ciclo de vida da estrutura (BRITO; KURDA, 2021).

O reparo e a reabilitação de estruturas deterioradas pode ter custo superior ao de uma estrutura nova em alguns casos. Os custos de intervenções podem então ser extremamente altos, inviabilizando a revitalização (UEDA; TAKEKAWA, 2007). Assim como afirmam Liao *et al.* (2020) a corrosão em estruturas causa prejuízos econômicos de até centenas de bilhões de dólares por ano e de acordo com Li *et al.* (2017) a falha das estruturas corrobora com a poluição ambiental e riscos de desabamentos e acidentes. A durabilidade dos materiais cimentícios é fundamental para o desenvolvimento da infraestrutura civil sustentável (HOOTON; BICKLEY, 2014; SHAFIKHANI; CHIDIAC, 2019).

A fim de aprimorar o desempenho do concreto em projetos, assim como materiais cimentícios, o estudo da incorporação de novos materiais na forma de aditivos e adições contribui diretamente para o desenvolvimento tecnológico e inovação. Segundo Plank e Ilg (2020) as adições químicas são imprescindíveis na produção do concreto atualmente, sendo incorporados à mistura de cerca de 80% dos concretos produzidos em países desenvolvidos. A incorporação de adições no concreto possui uma linha de pesquisa para o uso de resíduos devido a grande quantidade gerada pelas mais diversas operações, e pelo fato de desencadear problemas ambientais e de saúde. O uso de materiais residuais no concreto é uma abordagem de desenvolvimento sustentável (AHMAD *et al.*, 2021).

Pelo fluorsilicato de sódio ser um subproduto de indústrias de fertilizantes fosfatados, apenas uma parcela do composto pode ser reciclado, acarretando baixo retorno econômico e contribuindo para poluição de águas (SHI; LU; PAN, 2017). No Brasil, estudos como de Lucioli *et al.* (2007) indicam o perigo de resíduos de fluorsilicato de sódio oriundos da indústria de adubo ou de centrais de tratamento, os quais em grandes concentrações podem ser tóxicos à animais que estão em contato direto com o ambiente poluído.

No concreto, o uso do fluorsilicato de sódio é explorado como tratamento de superfície e apresenta resultados promissores na resposta de resistência e durabilidade do material, conforme Jia *et al.* (2016) e Pan *et al.* (2018). Em estudos de concreto auto cicatrizante com a utilização de microcápsulas, o uso do fluorsilicato de sódio é considerado superior em desempenho quando comparado com o fluorsilicato de potássio e o fluorsilicato de magnésio (JIANG *et al.*, 2021). Em geopolímeros e em materiais com cimento supersulfatado a adição de fluorsilicato de sódio é capaz de aumentar a resistência mecânica (DVORKIN; NIHAIEVA, 2021; HADDAJI *et al.*, 2021). De acordo com Li *et al.* (2015) o composto pode aumentar a resistência e segundo Hao *et al.* (2022) e Pan *et al.* (2016) através de reações combinadas o fluorsilicato de sódio pode reduzir a porosidade do material. A adição de fluorsilicato de sódio ao cimento possibilita a redução de produtos de Ca(OH)_2 (WANG *et al.*, 2017), como o hidróxido de cálcio é um composto importante nos processos de deterioração para o desenvolvimento das reações químicas, acredita-se que é possível modificar a microestrutura do material com a adição. Dessa forma, este estudo propõe caracterizar e avaliar a resposta da adição de fluorsilicato de sódio na mistura com a matriz cimentícia.

1.4 Originalidade da tese

O desafio de desacelerar os sintomas de deterioração se torna um assunto atual combinado ao desafio de estender a vida útil das edificações (ALEXANDER; BEUSHAUSEN, 2019). Caracterizando assim a importância de avaliar o desempenho de estruturas de concreto armado, sendo o estudo de novos materiais e composições que possam contribuir com a durabilidade e desempenho de materiais cimentícios relevante. De acordo com estudo de Appelbaum, Stewart e Hartwell (2012) nenhum estudo anterior havia considerado a incorporação do fluorsilicato de sódio nas propriedades do cimento Portland e Pan *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2017) indicam que o uso do fluorsilicato de sódio em materiais cimentícios ainda é limitado.

A originalidade desta tese consiste em análises que não foram evidenciadas em literatura até o momento, sobre o uso do composto fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) como adição em misturas cimentícias com o objetivo de avaliar a melhora do comportamento do material em ambientes que aceleram a deterioração do concreto.

1.5 Estrutura da tese

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, referidos a seguir.

No Capítulo 1 é apresentado a introdução do trabalho, com a descrição do objetivo geral e os objetivos específicos do estudo, assim como também as justificativas, a originalidade e a estrutura da tese.

Os Capítulos 2 e 3 se referem ao referencial teórico da pesquisa abordando os principais fundamentos para a elaboração do estudo. Iniciando com uma abordagem à durabilidade dos materiais cimentícios apresentando a influência dos mecanismos de transporte e deterioração nessa característica, destacando por fim conceitos, fatores condicionantes e ensaios características da ação de sulfatos e carbonatação. Na sequência são apresentados as características e processos de hidratação e desenvolvimento de propriedades das matrizes cimentícias; as adições minerais utilizadas para aperfeiçoar a composição de material cimentício com relação à durabilidade; e a apresentação do produto e uso do fluorsilicato de sódio como material de adição ao cimento Portland.

No Capítulo 4 são descritas as características dos materiais utilizados e o procedimento experimental. Dividindo o experimento em propriedades no estado fresco, propriedades no estado endurecido, propriedades relacionadas a

caracterização da ação de sulfatos e carbonatação do material e as análises da microestrutura.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados dos ensaios, suas discussões, correlações e análises estatísticas relacionadas.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões com as considerações finais do estudo e sugestões para trabalhos futuros.

2 DURABILIDADE E VIDA ÚTIL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

De acordo com a NBR 6118 - Projeto de estruturas de concreto armado (ABNT, 2014) durabilidade pode ser definida como a “capacidade de a estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto estrutural e pelo contratante, no início dos trabalhos de elaboração do projeto.” A durabilidade pode ser definida como a capacidade de resistir a ação de intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração (ACI, 2008).

Devido a durabilidade estar relacionada a deterioração do material essa será fator decisivo em sua vida útil (WEIMER; THOMAS; DRESCH, 2018). De acordo com Roque e Moreno Junior (2005) o conceito de vida útil foi introduzido devido a conscientização sobre parâmetros que devem ser adotados na fase de projeto e influenciam a durabilidade das estruturas a longo prazo. Vida útil é o período no qual se mantém as características das estruturas de concreto, desde que atendidos os critérios de manutenção e uso previstos (ABNT, 2014).

Para o sistema estrutural o tempo mínimo de expectativa de vida útil é de 50 anos, conforme a norma de desempenho brasileira NBR 15575-1 (ABNT, 2021). Durante esse período muitas edificações apresentam desempenho de forma satisfatória. Todavia, lentamente os processos de deterioração acontecem nessas estruturas. Conforme Alexander e Beushausen (2019) ao contrário das edificações de desempenho satisfatório, há estruturas que se deterioram de forma prematura, e como consequência, isso afeta o desempenho e durabilidade durante a vida útil da edificação. A qualidade das edificações brasileiras nos últimos anos apresenta um declínio devido à redução de custos no mercado de construção civil. Isso impactará no aparecimento de manifestações patológicas que afetam a vida útil das edificações (ANDRADE; POSSAN; DAL MOLIN, 2017).

Em 2004, países como França, Alemanha, Reino Unido e Itália (nesse último país, dados de 2002) gastaram a quantia equivalente ou até superior em manutenção e reparos de estruturas, que foi gasto em construção de novas edificações (UEDA; TAKEKAWA, 2007). Pela preocupação com os gastos de reparo e manutenção que as construções com baixa durabilidade apresentam, há cada vez mais proprietários conscientes sobre a importância da durabilidade e investindo inicialmente com garantias de qualidade superior da estrutura (ALEXANDER; BALLIM; STANISH, 2008).

A perspectiva é de que as consequências relacionadas a durabilidade acentuem devido as edificações estarem chegando aos 50 anos. O envelhecimento está associado ainda a baixas resistências do material utilizado antigamente e menores cobrimentos, favorecendo assim o aparecimento de manifestações patológicas (RIBEIRO; CASCUDO, 2018). Assim, pode-se afirmar que a vida útil das estruturas está diretamente ligada à durabilidade desses materiais, relacionando a vida útil com o período que a estrutura suporta os mecanismos de deterioração, sendo a deterioração dos materiais um dos mais complexos problemas da engenharia (ALEXANDER; BEUSHAUSEN, 2019).

Diversos projetos de durabilidade abordam aspectos como a relação água/cimento, teor de cimento e resistência à compressão. Prescrever uma estrutura baseada nessas considerações pode acarretar riscos como retração e/ou fissuração térmica, caso se aumente o teor de cimento das misturas e diminua a relação água/cimento, afetando diretamente a durabilidade (BEUSHAUSEN; TORRENT; ALEXANDER, 2019). A durabilidade deve ser considerada como a característica mais importante de um concreto, ao invés da resistência à compressão que é de comum consideração (AİTCIN, 2008). Tal fato acontece devido muitas normativas considerarem a resistência à compressão como um fator importante no concreto devido a facilidade de mensuração dessa característica (AİTCIN, 2008; ALEXANDER; BEUSHAUSEN, 2019). Apesar de haver inúmeros modelos de previsão de vida útil, na prática esses muitas vezes não são utilizados. Considerar a resistência como parâmetro principal é inadequado, pois existem composições diferentes de concreto que chegarão em mesma resistência, mas com características de durabilidade diferentes (ALEXANDER; BEUSHAUSEN, 2019).

A durabilidade está relacionada a seu comportamento em um determinado ambiente (POSSAN, 2010). Conforme Ragoug *et al.* (2019) os efeitos do ambiente devem ser considerados em um projeto, sendo essa consideração responsável por aprimorar significativamente o desempenho das estruturas de concreto. As condições ambientais estarão diretamente relacionadas com as características de projeto a serem definidas, devido a agressividade do ambiente (DYER, 2014). Essa agressividade ambiental pode ser definida por características dadas pelas condições climáticas e pela presença de substâncias agressivas. Por exemplo, através do nível de agressividade que o material de concreto estará exposto haverá parâmetros variáveis como o cobrimento das armaduras, relação água/cimento e resistência

(ALMEIDA; SALES, 2018). Dessa forma, as normas apresentam classes de agressividade contendo especificações de acordo com diferentes exposições ao ambiente. A normativa brasileira NBR 6118 (ABNT, 2014) apresenta quatro classes de agressividade para caracterizar no projeto diferentes condições de exposição. No entanto, normas de outros países consideram mais variáveis para as condições ambientais.

A norma americana ACI 318:2014 - *Building code requirements for structural concrete and commentary* retrata quatro classes de agressividade que são divididas em 13 subclasses diferentes. A norma europeia EN 206:2013 - *Concrete - Part 1: specification, performance, production and conformity* define seis classes, dividindo em 18 subclasses de acordo com o grupo de mecanismo. A norma canadense CSA A231:2019 - *Concrete materials and methods of concrete construction/Test methods and standard practices for concrete* apresenta seis classes fragmentadas em 23 subclasses; de forma similar a norma australiana AS 3600:2018 - *Concrete structures* definiu seis classes e dividiu em 22 subclasses. Por fim, as normas da Índia e África do Sul, IS 456:2000 - *Indian standard: plain and reinforced concrete - code of practice* e SANS 10100-2:2009 - *The structural use of concrete* respectivamente, apresentam cinco classes de agressividade apenas (BEUSHAUSEN *et al.*, 2021).

O cobrimento é uma das especificações relacionadas a durabilidade do concreto nas normativas. Na norma brasileira NBR 6118 (ABNT, 2014) o cobrimento mínimo irá variar de 20 a 55 mm dependendo da classe de agressividade, tipo e elemento da estrutura. O cobrimento e a qualidade do concreto são condições dependentes sobre a composição do material, uma qualidade maior de concreto pode garantir um cobrimento inferior (ALEXANDER; BALLIM; STANISH, 2008).

Tanto a durabilidade como a resistência estão relacionadas com a estrutura porosa do concreto (ZHANG *et al.*, 2020). Logo, a permeabilidade do material estará relacionada com a durabilidade (MEHTA; MONTEIRO, 2006). É a permeabilidade que permitirá o fluxo de água pura ou contaminada, oxigênio, dióxido de carbono e cloretos, por exemplo, e que controla a saturação no material que, por sua vez, auxilia no desenvolvimento de fenômenos patológicos (WANG; BANTHIA; SUN, 2018). A permeação sucede pela presença de poros no material ou também através de fissuras. A permeabilidade que determinará o grau de dificuldade que os agentes agressivos terão ao penetrar no material cimentício (KAMECHE *et al.*, 2014; RIBEIRO, 2018c).

A permeabilidade do concreto definirá as suas características de durabilidade, pois a entrada de agentes químicos por meio dos poros que influenciará na deterioração do material. Sendo assim, um concreto com baixa relação água/cimento vem demonstrando bom desempenho quando exposto a condições críticas (SANTHANAM; OTIENO, 2016). No estudo de Silva *et al.* (2020) foi avaliada a previsão de vida útil de uma estrutura de concreto armado recém-construída, os autores perceberam que tanto o cobrimento inferior ao mínimo e a relação água/cimento superior ao máximo, desrespeitando os limites das normas brasileiras, resultaram em vida útil abaixo de 50 anos em mais da metade dos elementos estruturais inspecionados.

A previsão da vida útil ainda é limitada devido a mudança das condições climáticas ao longo do tempo, e tal fato deve ser considerado (MEDEIROS-JUNIOR, 2018). Em nível mundial há falta de normativas abrangentes em considerações as diferentes exposições para garantir um projeto durável. Deve ser incluído testes de desempenho envolvendo todos os mecanismos de deterioração, e avaliar os requisitos mínimos pensando em nível de resistência à durabilidade (HOOTON, 2019). A causa dominante da deterioração associada às estruturas é a corrosão oriunda de processo de ingresso de cloretos e carbonatação (SAOUMA; HARIRI-ARDEBILI, 2021). Para os principais agentes, no caso da corrosão, que são os íons cloretos e o dióxido de carbono os modelos de previsão da vida útil visam avaliar a penetração desses agentes através do concreto (ANDRADE; POSSAN; DAL MOLIN, 2017).

Os modelos de previsão de vida útil são derivados do conhecimento e análise dos mecanismos. Há métodos determinísticos, probabilísticos e de engenharia para a previsão de vida útil (LACASSE; SJÖSTRÖM, 2004). O método determinístico expressa a vida útil através de funções e valores que utilizam fatores de degradação como fundamento. Através de cálculos probabilísticos define-se a probabilidade de ocorrer alterações relacionadas a degradação em componentes e os métodos de engenharia são baseados em modelagem do desempenho para cenários diferentes de degradação. E ainda, são utilizados os modelos baseados em computação e algoritmos para explorar a previsão de vida útil (CHEN; JUAN; HSU, 2017).

Diversos estudos preveem a vida útil através de modelos de penetração de cloretos como Andrade (2001), Andrade, Diez e Alonso (1997), Bob (1996), Liang, Wang e Liang (1999), Mazer (2010), Saetta, Scotta e Vitaliani (1993), Wang, Li e Page (2005). Assim como modelos de previsão da carbonatação como Andrade (2004),

CEB (1993), Helene (1997), Ho e Lewis (1987), Izquierdo López (2002), Jiang, Lin e Cai (2000), Papadakis, Vayenas e Fardis (1991), Parrot (1987), Possan (2010), Sentler (1984), Tuutti (1982). Segundo Alexander e Beushausen (2019) o uso de modelos de previsão de vida útil devem ser considerados como ferramentas para auxiliar em projetos acompanhado do julgamento e experiência na construção civil.

Nos materiais cimentícios a durabilidade será influenciada por reações químicas de interação de compostos da pasta de cimento com agentes externos, por corrosão na armadura, ou através de reações internas. Essas reações internas, de modo geral, se manifestam através de falhas físicas do concreto, como porosidade e permeabilidade, resistência reduzida e fissuras. Entre os vários agentes agressivos que atacam as estruturas de concreto armado, destacam-se os íons cloreto, sulfato e dióxido de carbono. Por isso é importante caracterizar o estudo de novos materiais, analisando o comportamento mecânico e a durabilidade frente aos mecanismos de deterioração, respondendo sobre o comportamento à deterioração quanto aos principais agentes causadores.

2.1 Mecanismo de transporte

Nos materiais cimentícios, tanto a presença dos agentes agressivos como o transporte são os fatores mais importantes relacionados a durabilidade (HOSEINI; BINDIGANAVILE; BANTHIA, 2009). A influência na durabilidade acontece por meio do transporte de fluidos pelo concreto na grande maioria das situações (NEVILLE, 2016). De modo geral o processo de deterioração acontece em duas fases, iniciando através de fluidos agressivos (como água, soluções com produtos dissolvidos como sulfato, cloretos, álcalis ou ácidos) que penetram ou são transportados pela estrutura de poros do material até se iniciar as reações de deterioração química (MIRON; MAGANÃ, 2017). A durabilidade dependerá da facilidade com que os fluidos, tanto líquidos como gasosos, possam entrar e se mover pelo concreto (NEVILLE, 2016). Esse transporte pelas estruturas dos poros pode acontecer por um mecanismo único ou combinados (MIRON; MAGANÃ, 2017; NEVILLE, 2016).

Apesar da aparente simplicidade dos materiais a base de cimento, ainda há dificuldade em entender os mecanismos de formação desse material, e ainda a sua distribuição heterogênea de componentes sólidos que prosseguem se modificando com a idade (COIMBRA; LIBARDI; MORELLI, 2006). Essa estrutura complexa, pode facilitar ou dificultar o transporte por um determinado mecanismo (RIBEIRO, 2018c).

Comumente é designado ao termo permeabilidade a caracterização do movimento geral de fluidos pelo concreto, porém há diferentes processos de transporte de fluidos (NEVILLE, 2016). Quatro mecanismos devem ser considerados: permeabilidade, difusão, absorção capilar e migração iônica (BEUSHAUSEN; TORRENT; ALEXANDER, 2019; NEVILLE, 2016; ZHANG; ZHANG, 2014).

A permeabilidade é o fluxo dos fluidos por um meio poroso, referindo-se ao fluxo através de um diferencial de pressão (MILLA *et al.*, 2021). Contribuem para o transporte de fluidos tanto a porosidade como a permeabilidade (KURDOWSKI, 2014). Os poros pertinentes a permeabilidade são aqueles com diâmetro de no mínimo 120 ou 160 nm e de forma contínua. Os poros descontínuos, mesmo que com diâmetros relevantes são ineficazes ao fluxo (NEVILLE, 2016). Um concreto menos permeável irá retardar a taxa de entrada de agentes agressivos, essa taxa mais lenta de transporte irá estender o tempo de iniciação da corrosão (para íons cloretos e CO₂) e consequentemente estendendo a vida útil da estrutura (ALEXANDER; BALLIM; STANISH, 2008). Na pasta de cimento, o tamanho e continuidade dos poros são os principais fatores relacionados a permeabilidade, e conforme o processo de hidratação da mistura se desenvolve a permeabilidade decresce (SILVA, 2007). O desenvolvimento de fissuras e defeitos no concreto contribuirão para uma maior permeação (SANTHANAM; OTIENO, 2016).

Um bom indicativo da porosidade é a determinação da absorção capilar, através dessa análise é possível avaliar a resistência frente a penetração de íons agressivos (SILVA, 2007). A absorção é o movimento capilar nos poros de concreto expostos ao meio ambiente diretamente. A absorção capilar acontece em concreto parcialmente seco, não ocorrendo em concreto completamente seco ou saturado (NEVILLE, 2016). Logo, a absorção capilar não depende somente da composição do material, mas também do seu grau de saturação (BASHEER; KROPP; CLELAND, 2001).

A difusão é um processo no qual o transporte de íons ou moléculas de um meio sólido, líquido ou gasoso acontece por meio de diferenciais de concentração, no qual o fluido se move de locais de maior concentração para de menor concentração (KULAKOWSKI *et al.*, 2016; NEVILLE, 2016; SANTHANAM; OTIENO, 2016). A difusão é um processo espontâneo de transporte de massa devido a uma diferença de potencial químico (RIBEIRO, 2018c). A difusão de gases como o dióxido de

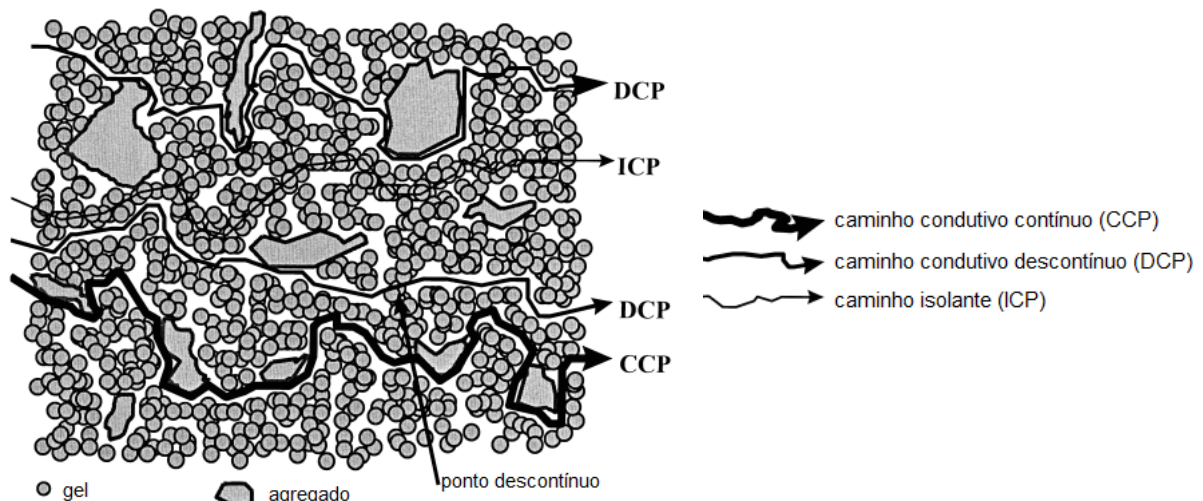
carbono e o oxigênio são importantes no processo de carbonatação e no avanço de corrosão do aço respectivamente (NEVILLE, 2016).

Para avaliar a resistência do concreto frente a penetração de cloretos diversas pesquisas, como Huang e Yang (2018), Medeiros-Junior (2014), Noushini e Castel (2018) e Vincler *et al.* (2019), utilizaram o ensaio de migração iônica. A migração iônica também é um processo de transporte, o qual acontece quando há um potencial elétrico que possibilita o deslocamento dos íons presentes (RIBEIRO, 2018c). Esse campo elétrico pode ser gerado, por exemplo, pelo processo eletroquímico (SILVA, 2006). Em serviço, a migração iônica dificilmente ocorre em estruturas de concreto (SANTHANAM; OTIENO, 2016).

O tipo de mecanismo de transporte (permeabilidade, absorção capilar, difusão e migração iônica) dos agentes agressivos que atuará em uma estrutura de concreto dependerá do tamanho dos poros. Sendo poros de dimensões superiores a 0,1 micrometros os que contribuem para o transporte através de todos os mecanismos já discutidos, e poros menores influenciarão apenas no transporte por difusão e migração iônica. Além da dimensão dos poros, a formação desses caminhos intercomunicáveis na estrutura do material cimentício também é fator de estudo dos mecanismos de transporte (RIBEIRO, 2018c).

Como é possível observar na Figura 1, a microestrutura do concreto pode ser dividida segundo Ollivier, Maso e Bourdette (1995) em: a zona da pasta (o gel formado pela matriz cimentícia), a zona do agregado e a zona de transição (de grande importância para a durabilidade).

Figura 1 – Representação esquemática da microestrutura do concreto

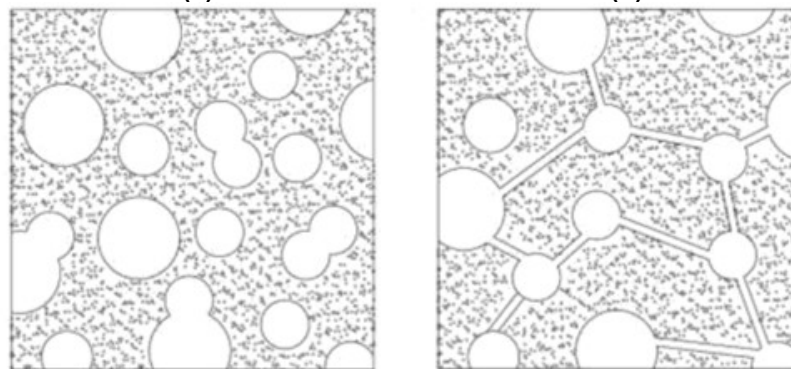


Fonte: Adaptado de Song (2000).

A zona de transição, responsável pelos diferentes caminhos desenvolvidos no material cimentício, apresenta uma zona mais frágil, resultando em maior porosidade. Esses caminhos nas estruturas, são consequentes do uso de água em excesso ao necessário para hidratar o cimento, essa água irá evaporar e durante esse processo será formado os vazios. Os vazios formam uma rede que possui conexão com o ambiente exterior, o que é expressivo no transporte de substâncias agressivas ao material. A deterioração e a corrosão de materiais cimentícios irá depender diretamente dessa rede de poros (RIBEIRO, 2018c).

Porosidade, expressa geralmente em porcentagem, é determinada como o volume total dos poros maiores que os poros do gel do material cimentício. Uma alta porosidade com poros interligados (Figura 2) facilitará o transporte de fluidos e a permeabilidade do material será considerada alta. Caso os poros sejam descontínuos em relação ao transporte, ou de alguma forma ineficazes, a permeabilidade do concreto será baixa mesmo com porosidade alta (NEVILLE, 2016).

Figura 2 – Em (a) um concreto de alta porosidade e baixa interconectividade entre poros e em (b) baixa porosidade e grande interconectividade



Fonte: Adaptado de Bolina, Tutikian e Helene (2019).

Segundo Bolina, Tutikian e Helene (2019) o ingresso de agentes agressivos ocorre através dos poros do material, sendo a quantidade e a conectividade entre os poros fundamental para a análise. De acordo com os autores, se não há conexão entre os poros o acesso de agentes agressivos ocorre de forma lenta, pois não há continuidade no transporte. Percebe-se na Figura 2b um material com menor porosidade, mas maior interconectividade, resultando assim em maior difusividade, sendo este material (b) mais suscetível a entrada de agentes agressivos que o material (a). Sendo assim, Qu *et al.* (2020) afirmam que, a estrutura dos poros, sua

distribuição e tamanho, são parâmetros primordiais, e ao enfrentar diferentes condições de exposição essa microestrutura pode ser alterada.

O transporte da umidade é um processo físico que afeta diretamente a vida útil e a durabilidade dos materiais cimentícios. Caso a superfície do material estiver seca a absorção de água pelos poros será mais rápida do que em relação a um material saturado. Essa água será transportada por ação capilar, até uma profundidade considerável. Esse processo é mais rápido, por exemplo, do que a ação da difusão de íons, e essa secagem pode induzir ao aparecimento de fissuras facilitando ainda mais a penetração de água e de agentes agressivos (ZHANG, P. *et al.*, 2018).

Ao avaliar a qualidade do material deve-se avaliar as propriedades de transporte desse. Pois estarão relacionadas com a facilidade que um fluido pode se mover na microestrutura do material. Para que se possa observar a estrutura dos poros e sua conectividade, testes de permeabilidade, absorção capilar e condutividade são úteis ao medir os mecanismos de transporte e posteriormente correlacionar com os processos de deterioração para avaliação da durabilidade dos materiais (BEUSHAUSEN; TORRENT; ALEXANDER, 2019). Os fatores que influenciam diretamente no transporte de massa são: relação água/cimento; morfologia da zona de transição; adições minerais; umidade relativa e grau de saturação (ZHANG; ZHANG, 2014). Dessa forma, a estrutura da pasta hidratada de cimento influenciará diretamente o transporte (NEVILLE, 2016).

2.2 Mecanismos de deterioração

A durabilidade do material cimentício está relacionada com a resistência do material frente a penetração de substâncias agressivas (NOUSHINI; CASTEL, 2018). Esses agentes podem se apresentar em forma de gases, vapores ou líquidos, que ao ingressar nos poros pode acarretar o início dos mecanismos de deterioração (VILASBOAS, 2013). A entrada dos agentes químicos nocivos ao concreto será então influenciada pelos caminhos de entrada, sendo o aparecimento de fissuras no material um facilitador nesse caso (DYER, 2014). A velocidade que essa penetração ocorre é uma característica fundamental para avaliação da durabilidade e sua interação dependerá dos fatores externos como umidade relativa do ar, orientação de chuva e ventos, temperatura, concentração das substâncias no ar e na água, além das características dos poros e do material (VILASBOAS, 2013).

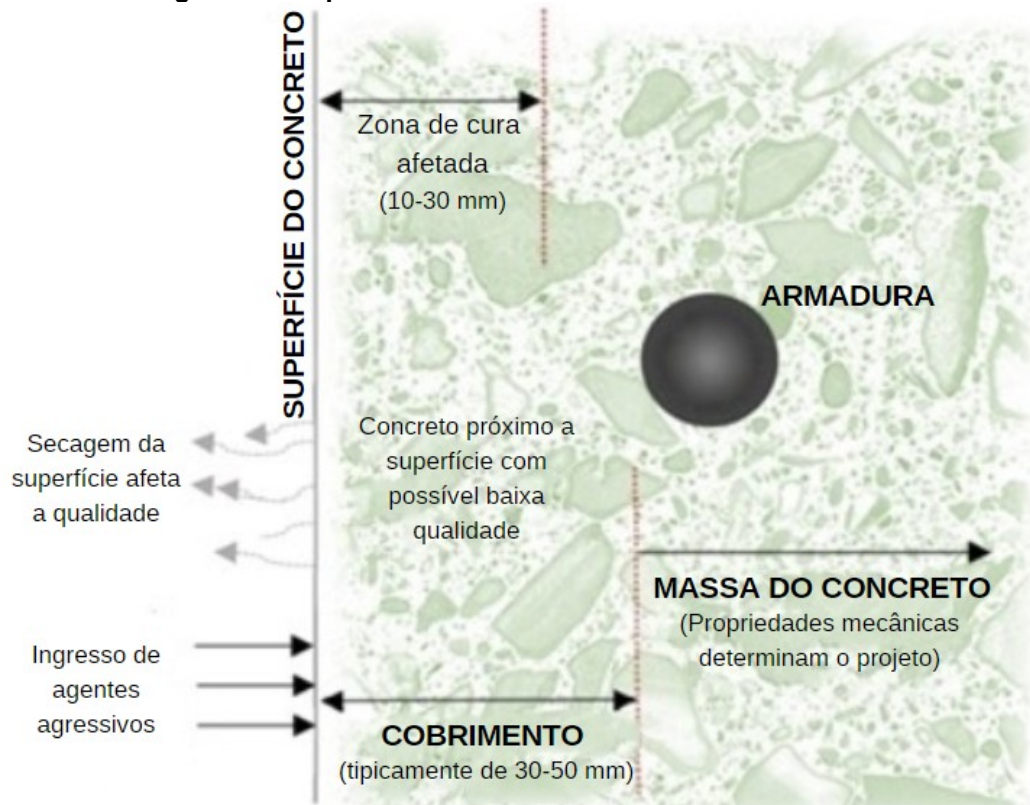
Os mecanismos de deterioração que atingem os elementos de concreto armado podem ser físicos, sendo a maioria desses mecanismos o resultado de mudança de volume, incluindo diferentes formas de retração e a expansão durante o processo de gelo-degelo, e do atrito mecânico que o material pode estar sujeito (DYER, 2014). Os mecanismos de deterioração químicos são nomeados dessa forma pois acarretam alterações químicas nos compostos hidratados da pasta de cimento Portland, sendo um dos mais importantes mecanismos de danos (KOMLJENOVIC *et al.*, 2013). São promovidos por agentes agressivos com origem no meio ambiente ou nos próprios componentes, como os agregados contaminados (BOLINA; TUTIKIAN; HELENE, 2019; DYER, 2014). Os mecanismos de deterioração químicos incluem efeitos decorrentes da ação da água do mar, dos sais à base de cloreto, do dióxido de carbono, dos ácidos e sulfatos, reações álcali-agregado e hidrólise dos componentes da pasta (ALMEIDA; SALES, 2018; QIU, 2020).

Além dos mecanismos físicos e químicos de deterioração, é observado que a ação de organismos vivos pode impactar o desempenho de materiais cimentícios (MARQUEZ-PEÑARANDA *et al.*, 2016). Sendo assim, uma outra linha de estudo investiga os mecanismos de biodeterioração do concreto, que envolve também processos físicos e químicos (DYER, 2017).

Os parâmetros como critério de projeto de durabilidade e desempenho são importantes pois a manifestação da deterioração está associada com processos como a perda de material na superfície do concreto ou fissuras, havendo ainda a possibilidade de apresentação de ambos. A perda de área da seção transversal compromete a capacidade de suporte do elemento, e impacta também na redução do cobrimento que protege a armadura (DYER, 2014). O bom desempenho do concreto dependerá de características como a espessura da camada de cobrimento e a qualidade do material (HO, 2003). A qualidade do cobrimento nas estruturas de concreto armado depende dos materiais, do traço utilizado, processo de cura, adensamento, secagem e penetração de agentes agressivos de forma precoce (ALEXANDER; BEUSHAUSEN, 2019).

Na Figura 3 é destacado as características relacionadas a camada de cobrimento do concreto, visto que para os agentes externos penetrarem, o cobrimento e a qualidade do material serão os mecanismos de defesa do elemento estrutural.

Figura 3 – Esquema da camada de cobrimento do concreto



Fonte: Adaptado de Alexander e Beushausen (2019).

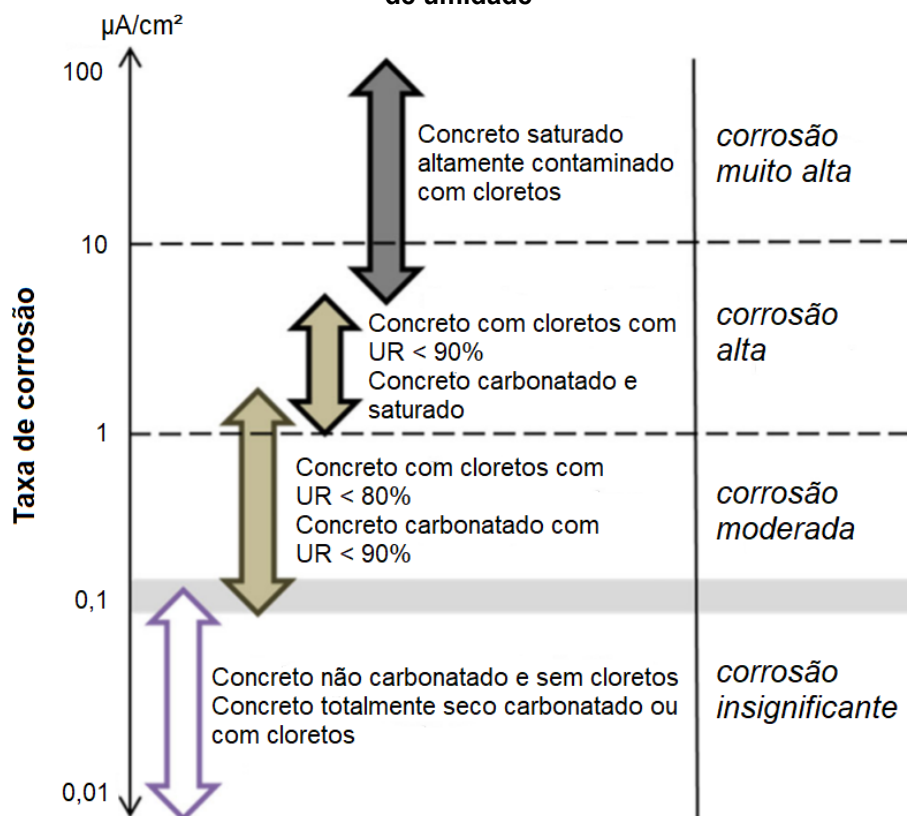
O cobrimento é elemento importante de uma estrutura de concreto armado, essa camada profunda da superfície até o aço que será responsável por prolongar sua vida útil, assim como também a composição alcalina do concreto que influencia nessa proteção. Porém, essa função de proteção pode ser finita por diferentes fatores (DYER, 2014). A fase hidratada e a pasta de cimento endurecida são alteradas através de efeitos físico-químicos, os quais são responsáveis por afetar a durabilidade de materiais cimentícios (TROFIMOV; KRAMAR; SCHULDYAKOV, 2017).

Um dos mecanismos de deterioração predominante em estruturas de concreto armado é a corrosão, sendo os principais fatores desencadeadores a ação de cloretos e a carbonatação do concreto (LI *et al.*, 2017; NDAHIRWA; QIAO; MAHAME, 2018). A corrosão é um processo eletroquímico que ocorre devido a alteração da solução do poro em torno da armadura, que resulta na perda da camada passivadora. A partir do momento que o ingresso dos agentes agressivos acontece, a qualidade do material e o cobrimento são os mecanismos de defesa do material (ALEXANDER; BEUSHAUSEN, 2019). Dessa forma, a passividade da armadura poderá ser preservada se o concreto cumprir com alguns requisitos como: menor permeabilidade,

maior espessura da camada de cobrimento e maior teor de hidróxido de cálcio (KURDOWSKI, 2014).

A corrosão da armadura leva a dissolução do aço em produtos de corrosão, esse processo dá origem a um aumento de volume de até seis vezes maior que o original (LI *et al.*, 2017). Os produtos formados pela corrosão são diferentes óxidos e hidróxidos, como por exemplo: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^2$ (SOUSA, 2018). Os produtos de corrosão irão depender da alcalinidade da solução presente nos poros do concreto, a quantidade de oxigênio e o teor de umidade (LI *et al.*, 2017). Na Figura 4 observa-se diferentes taxas de corrosão de acordo com a saturação do concreto, se está contaminado por íons cloretos e/ou carbonatado.

Figura 4 – Faixas de corrosão de acordo com a presença de cloretos, carbonatação e do teor de umidade



Fonte: Adaptado de Andrade e Izquierdo (2020) *apud* Andrade, Alonso e Rodríguez (1989).

Um concreto que apresente baixa umidade, baixa relação água/cimento e redução da temperatura se destaca pelo resultado de um aumento na resistência à corrosão (KURDOWSKI, 2014). Para a carbonatação, no caso de alta umidade relativa (UR) e períodos de molhagem e secagem, o risco de corrosão aumenta. E para baixa UR a corrosão passa a ser lenta (STEFANONI; ANGST; ELSENER, 2018).

A deterioração do concreto devido à corrosão comumente está relacionada com a expansão e fissuração do concreto, sendo importante acompanhar esse tipo de característica para avaliar o desempenho de uma estrutura (LI *et al.*, 2017). A corrosão provoca tensões de expansão no concreto, acarretando fissuras na área de cobertura. Essa fissuração pode promover a entrada de agentes agressivos agravando a deterioração da estrutura (QIU, 2020). O sulfato apesar de não estar envolvido diretamente no processo de corrosão, influenciará devido a formação de fissuras que facilitam a penetração de oxigênio e umidade para que se desenvolva as reações.

O ataque por sulfatos acontece pela reação entre íons sulfato e produtos do cimento, sendo a manifestação dependente da forma química do sulfato e condições atmosféricas do ambiente de exposição. A carbonatação acontece pelo ingresso de dióxido de carbono que ao reagir com o composto hidróxido de cálcio do material cimentício formará carbonato de cálcio. O ataque de íons cloreto afeta estruturas expostas a alta concentração de sais, como no caso de ambientes marinhos (NDAHIRWA; QIAO; MAHAME, 2018). Apesar de quase todos os elementos químicos da tabela periódica estarem presentes no mar, destaca-se a presença de cloretos, sulfatos e magnésio. Estruturas de materiais cimentícios expostas a ambiente marinho possuem uma propensão a degradação devido a esses elementos agressivos (BALESTRA, 2020). Na Tabela 2 apresentam-se os principais elementos químicos presentes na água do mar e seus respectivos teores médios de concentração.

Tabela 2 – Teor médio de concentração dos principais elementos químicos presentes na água do mar

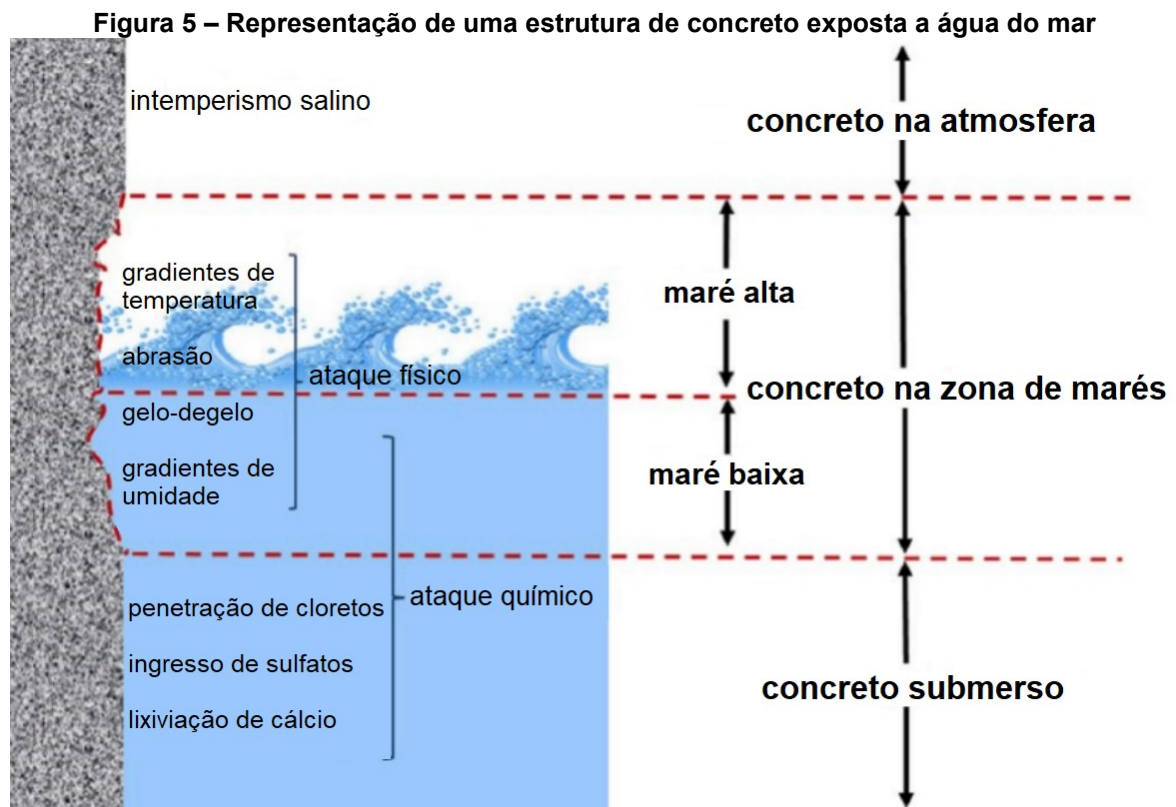
Íons	Cloreto (Cl ⁻)	Sódio (Na ⁺)	Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Magnésio (Mg ²⁺)
Teor médio (mg/L)	20000	11000	2700	1400

Fonte: Mehta e Monteiro (2006).

Dessa forma, a combinação de diferentes mecanismos atuantes em ambientes marinhos pode ser prejudicial a estruturas de concreto. Devem ser considerados os fatores químicos, geométricos, físicos e mecânicos nessa situação de exposição (AÏTCIN, 2008). Em ambiente marinho é importante desenvolver uma mistura de material que seja menos afetada pela carbonatação, pois a reação de carbonatação pode liberar cloretos combinados, tornando-os livres e aumentar a penetração de íons cloretos (QIU, 2020; QU *et al.*, 2020). Ainda, a presença de íons

sulfato em zonas de respingo e de variação de marés também colabora para a deterioração prematura de materiais cimentícios (ZHANG; JIN; LOU, 2019).

Os íons agressivos presentes em águas marítimas podem induzir deterioração física e química em estruturas expostas a essa condição ambiental (QU *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2020). A formação de produtos como gesso e etringita reduzem a qualidade do concreto próximo a sua superfície e se torna suscetível nessa área à ação mecânica de ondas e processos de erosão (SANTHANAM; OTIENO, 2016). Conforme o ponto considerado da estrutura, pode-se ter diferentes condições de exposição e ataques (Figura 5). As principais condições de exposição de um elemento de concreto armado exposto em ambiente marinho são: a zona atmosférica, a zona de marés e a zona submersa.



Fonte: Adaptado de Yi *et al.* (2020).

A corrosão atuará em diferentes taxas quando comparado no ambiente marinho a zona atmosférica e a zona de marés, sendo a zona submersa do concreto com baixa atividade de corrosão (QU *et al.*, 2020). O concreto na atmosfera estará suscetível a ação de corrosão, e na zona de marés estará suscetível aos mecanismos físicos e químicos. Os mecanismos físicos envolvidos estão relacionados a fissuração por gradientes de temperatura e umidade, por ciclos de gelo-degelo e a abrasão pela

ação de ondas, areia ou cascalhos. Os mecanismos químicos ocorrem tanto na zona de marés como na seção na qual o concreto está submerso, estando passível a ataque por sulfatos, cloretos e dióxido de carbono.

A deterioração do concreto pode atuar por diversos mecanismos, porém esta pesquisa irá enfatizar o processo de carbonatação, um dos principais mecanismos de corrosão, e a ação de sulfatos. Sendo esses mecanismos químicos comumente observados em estruturas para diferentes exposições, corroborado por literatura anteriormente.

2.3 Ataque por sulfatos

Dos mecanismos de deterioração, um dos efeitos mais agressivos é produzido por soluções aquosas com presença de sais como o sulfato (GU *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2021; TROFIMOV; KRAMAR; SCHULDYAKOV, 2017). A fonte de sulfato pode ser proveniente de diferentes condições, podendo ser fontes externas ou internas. O ataque de sulfato de forma interna acontecerá se houver uma liberação retardada de sulfatos na pasta de cimento hidratada (COLMAN *et al.*, 2021). As fontes internas podem ser os agregados adicionados ao material ou até mesmo a água de amassamento (MEHTA; MONTEIRO, 2006). De acordo com Silva e Lima (2019) a água de amassamento pode estar contaminada com sulfatos.

Para ocorrer o ataque ao material cimentício o sulfato externo deve estar em forma de solução (NEVILLE, 2016). Nesse caso o ataque químico de sulfato no concreto pode ocorrer na presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de cálcio (CaSO_4) ou sulfato de magnésio (MgSO_4) presentes no solo ou dissolvidos em águas subterrâneas próximas ao material (ACI, 2008; HUANG *et al.*, 2021; NEVILLE, 2016). Os íons de sulfato também podem estar presentes em efluentes industriais (ACI, 2008; HUANG *et al.*, 2021).

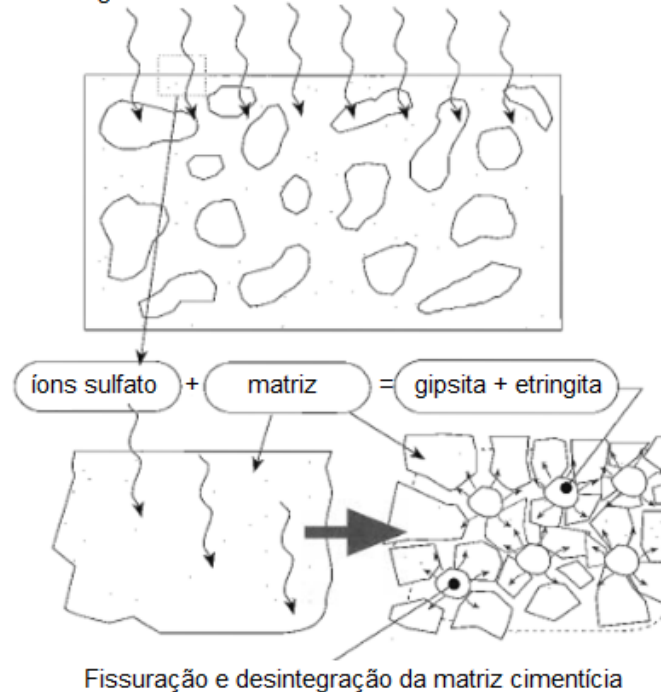
A presença de íons sulfato em ambientes de solo ou água, em contato com materiais à base de cimento, pode ser uma das principais causas de deterioração destas estruturas. O ataque de íons sulfato se destaca principalmente ao lidar com estruturas marítimas, subterrâneas e em aterros sanitários contaminados (MEHTA; MONTEIRO, 2006; WEI; XIAO-GUANG; ZHONG-YA, 2019). Nas águas subterrâneas os sulfatos comumente são naturais, porém podem ser oriundos de fertilizantes ou efluentes industriais (NEVILLE, 2016). Estruturas como fundações, revestimentos de túneis e contenções de resíduos industriais podem ser afetados pelo ataque externo

de sulfatos. Essas grandes infraestruturas limitam as atividades de acompanhamento e de processos de manutenção (IKUMI; SEGURA, 2019).

O material cimentício exposto a sulfato estará suscetível a ataques químicos devido a formação de produtos expansivos e ataques físicos resultantes da cristalização do sal (LIU *et al.*, 2019; RAGOUG *et al.*, 2019). A ação física (geralmente em situações de molhagem e secagem como marés) resulta na deterioração progressiva do concreto devido a cristalização de sais ao evaporar a água (RIBEIRO, 2018a).

O ataque químico acontece quando os sulfatos reagem com a cal livre que foi liberada durante a hidratação do cimento e com o aluminato de cálcio. O resultado dessa reação, como visto na Figura 6, pode ser algum tipo de composto de sulfato que ocupará um volume maior que os compostos originais da matriz cimentícia (MIRON; LARA, 2017). Conforme Liu *et al.* (2020) os principais produtos do cimento que serão atacados pelo sulfato de sódio serão o hidróxido de cálcio, silicato de cálcio hidratado, silicato tricálcico (C_3S) e silicato dicálcico (C_2S).

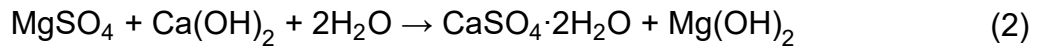
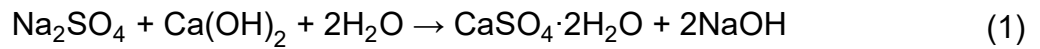
Figura 6 – Representação esquemática da ação de sulfatos
 águas e solos contaminados com sulfatos



Fonte: Adaptado de Emmons (1992).

A reação do íon sulfato com a pasta de cimento endurecida dependerá da forma de solução de sulfato, porém tanto o hidróxido de cálcio como o C-S-H (silicato de cálcio hidratado) podem ser convertidos em gipsita no ataque. Na Equação 1 a

reação é com sulfato de sódio e na Equação 2 com sulfato de magnésio (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

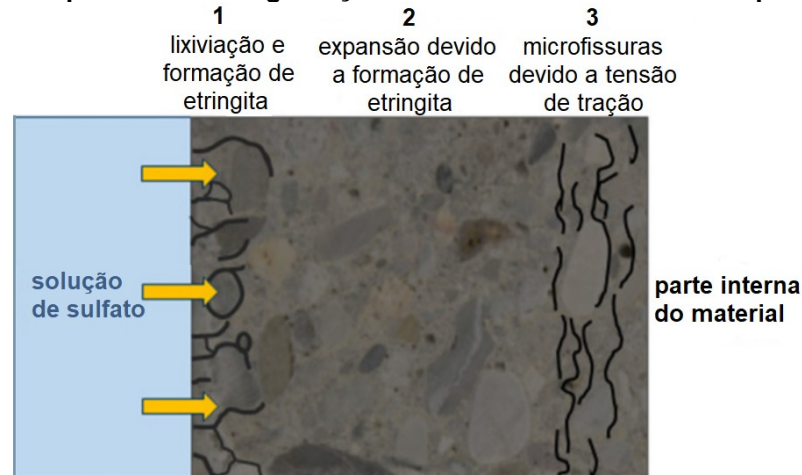


Nessa situação, há uma alteração na matriz cimentícia de forma química, reduzindo o pH da solução de poros do concreto, devido ao consumo do hidróxido de cálcio pela reação química com íons sulfato. Essa reação forma a gipsita e na sequência há a reação da gipsita com aluminato tricálcico formando a etringita. E há também alteração física devido a formação de etringita e gesso que resulta em aumento de volume e conseqüentemente tensões expansivas que resultarão em fissuras. Microfissuras no concreto podem surgir também devido a ações expansivas pela conversão de sulfato de sódio anidro em decahidrato (ACI, 2008; CEFIS; COMI, 2017; IKUMI; SEGURA, 2019; LIAO *et al.*, 2020; MEHTA; MONTEIRO, 2006; NEVILLE, 2016).

A formação de gesso e etringita depende do cálcio, que é obtido pela dissolução do hidróxido de cálcio. Nos estágios finais do processo o cálcio pode ser obtido pelo gel C-S-H, componente que é responsável pela resistência do material cimentício. A dissolução do C-S-H pode resultar na redução da resistência (IKUMI; SEGURA, 2019). Uma outra preocupação em torno do mecanismo de deterioração pelo ingresso de sulfatos é pela perda de massa e impacto no módulo de elasticidade dinâmico das estruturas de concreto (CAO; LI, 2021; LIAO *et al.*, 2020).

Como discutido anteriormente, um dos efeitos responsáveis por esse fenômeno é a dissolução do hidróxido de cálcio pela reação com o sulfato, e outro principal é a dissolução do gel C-S-H com a lixiviação do cálcio que provoca as microfissuras, conforme é visto na Figura 7. O hidróxido de cálcio não contribui com a resistência do concreto, mas o consumo desse pela reação aumenta a porosidade do material e pode facilitar o ingresso de outros agentes (CEFIS; COMI, 2017).

Figura 7 – Vista esquemática da degradação de um material cimentício exposto a sulfatos



Fonte: Adaptado de Cefis e Comi (2017).

O material cimentício apresentará sua camada alterada devido a expansão que induzirá o aparecimento de fissuras, por consequência a resistência do material será influenciada diretamente pelo surgimento das forças expansivas. As fissuras formadas permitirão que os sulfatos ingressem de forma mais profunda. Haverá também perda na capacidade de resistência do elemento (ANDRADE; IZQUIERDO, 2020; CEFIS; COMI, 2017).

Ao se iniciar a exposição frente a íons sulfatos a massa de concreto aumenta como consequência da absorção de água, e depois com o aumento do tempo de exposição há perda de massa (LIAO *et al.*, 2020). A interação entre as fases reativas da pasta de cimento com a fonte externa de íons sulfatos resulta, após exposição contínua, em fissuração e desintegração da estrutura. O aparecimento de danos pode levar décadas em condições de serviço (IKUMI; SEGURA; CAVALARO, 2019).

2.3.1 Fatores que influenciam o ataque por sulfatos

O ingresso de íons sulfatos dissolvidos no concreto resultam em reações com a pasta de cimento hidratada, e de acordo com as condições de exposição podem ocorrer diferentes danos (DYER, 2014). Com relação a exposição a sulfato dois grupos de condicionantes devem ser considerados, o fator material e o fator ambiental (LIU *et al.*, 2019). O fator material corresponde a relação água/cimento, tipo de cimento, uso de adições minerais e tratamentos de superfície (HUANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019) e ao processo de cura (RAMBABU V; MAHINDRAKAR, 2017). Segundo Zhongya, Xiaoguang e Wei (2019) a relação água/cimento e o tipo de

cimento afetará o desempenho de materiais cimentícios frente a exposição por soluções de sulfato.

A penetração de íons sulfato em um material cimentício dependerá da estrutura de poros do material em contato com a fonte externa de sulfatos (IKUMI; SEGURA, 2019). Uma relação a/c alta acarretará maior porosidade e permeabilidade no material cimentício, e conseqüentemente o transporte de íons, como o sulfato, acontecerá de forma mais rápida (GU *et al.*, 2019). A prevenção ao ataque por sulfatos deve ser priorizada através da permeabilidade baixa do material. Para uma baixa permeabilidade três abordagens são recomendadas por diferentes normas: especificar uma relação máxima de a/c, especificar uma resistência mínima e um teor mínimo de cimento (NEVILLE, 2016).

É interessante observar que dentro de um limite máximo, quanto mais elevado o a/c melhor a resistência frente aos sulfatos. Isso acontece pelo fato da microestrutura do material cimentício apresentar maior porosidade e permeabilidade, permitindo que os poros possam ser preenchidos por produtos expansivos (ZHANG; JIN; LOU, 2019).

Outra perspectiva frente a redução da possibilidade de ataque por sulfatos é reduzir a quantidade de Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio) na pasta de cimento hidratada através de misturas minerais (NEVILLE, 2016). O uso de adições minerais ainda é controverso em relação ao ataque de sulfatos (HUANG *et al.*, 2020), a escolha das adições deve ser selecionada pois sua eficiência depende de diversos fatores, como por exemplo, as condições de exposição (ZHANG; JIN; LOU, 2019). Li *et al.* (2020) obtiveram bons resultados com a utilização de adições minerais frente a resistência a soluções com sulfato de sódio, porém outros autores como Huang *et al.* (2017) notaram uma aceleração no processo de deterioração com o uso de misturas minerais.

Para um concreto resistente a sulfato as normativas propõem critérios de projeto, como por exemplo: limite de relação água/cimento e uso de cimento resistente a sulfato (SANTILLÁN *et al.*, 2020). O cimento resistente a sulfato apresenta baixo teor de C_3A (aluminato tricálcico), reduz a fonte mineral para a reação química que resulta na formação da etringita (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2006; SANTILLÁN *et al.*, 2020). Frente às condições severas de exposição, a utilização de cimentos com baixo teor de C_3A não é o suficiente, pois o Ca(OH)_2 e possivelmente o C-S-H presentes são vulneráveis ao ataque de sulfatos (NEVILLE, 2016). Dessa forma, os

fatores ambientais devem ser considerados em situações de projeto, sendo os fatores: o tipo de solução de sulfato presente no ambiente, a temperatura e a umidade relativa (HUANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019).

Na água do mar os sulfatos são tipicamente fornecidos por Na_2SO_4 (QU *et al.*, 2020) e por MgSO_4 (SANTHANAM; OTIENO, 2016). Comparando a solução de Na_2SO_4 com a solução de MgSO_4 , a primeira tende a resultar em ataques químicos de sulfato ao invés de ataques físicos (LIU *et al.*, 2019). Segundo Chen *et al.* (2017) os materiais a base de cimento parcialmente expostos a solução de sulfato de sódio (como em regiões marítimas e lagos salgados) podem apresentar danos de degradação e fissuração mais sérios que a estruturas totalmente imersas a esse agente agressivo.

Em condições de exposição severas, a variação da temperatura e da umidade relativa agrava o ataque por sulfatos, colaborando para deterioração prematura do concreto (ZHANG; JIN; LOU, 2019). A umidade relativa influenciará a difusão nos sulfatos (CEFIS; COMI, 2017), e em conjunto com a umidade, a temperatura do ambiente são fatores que afetam a evaporação da superfície e adsorção capilar (LIU *et al.*, 2019). Uma situação de elevada temperatura e baixa umidade relativa pode levar a evaporação da umidade de maneira rápida e resultar em supersaturação da solução contendo íons de sulfato em um poro (ZHANG; JIN; LOU, 2019). Essa conexão entre meio aquoso externo e a solução de poros altera as condições de equilíbrio acarretando um fluxo de fluídos, o qual dependerá da saturação dos poros (IKUMI; SEGURA, 2019). Com relação a temperatura, nos ataques internos de sulfatos, a formação de etringita tardia pode ser devido a processos de cura nos quais os materiais cimentícios foram expostos a altas temperaturas, seja por tratamento térmico ou por temperaturas internas elevadas no processo de hidratação (GU *et al.*, 2019).

2.3.2 Ensaio característicos ao ataque por sulfatos

Ensaio experimentais relacionados ao ataque do sulfato no cimento diferem entre as amostras (pasta, argamassa ou concreto), relações a/c, geometria das amostras (prisma, cubo ou cilíndrico) e suas dimensões, condições de cura, tipo e concentração da solução (KOMLJENOVIC *et al.*, 2013). Testes em laboratórios podem ser realizados através do armazenamento de amostras em solução de sulfato de sódio, sulfato de magnésio ou em uma mistura de ambos (NEVILLE, 2016).

Diferentes métodos podem ser utilizados para análise de um material cimentício exposto ao sulfato. Os métodos de ensaio utilizados podem ser: expansão, perda de massa, porosidade, resistência à tração e resistência à compressão (KOMLJENOVIC *et al.*, 2013). Testes de expansão e de perda de resistência à compressão são os mais comuns, porém além desses a avaliação da mudança de massa e análises microestruturais também são utilizados (SANTILLÁN *et al.*, 2020). A análise da expansão nem sempre será eficiente, pois não é o principal parâmetro de degradação (IKUMI; SEGURA; CAVALARO, 2019). Dessa forma, a complementação de técnicas é uma abordagem eficiente na análise (SANTILLÁN *et al.*, 2020).

Os ensaios usualmente se baseiam em testes acelerados com o objetivo de avaliar um material para um tempo considerável. O método consiste em avaliar amostras submersas em soluções com presença de sulfato (IKUMI; SEGURA; CAVALARO, 2019). De fato, testes a longo prazo avaliando o desempenho das estruturas em uma situação real seriam mais eficientes para análise de acordo com as condições de campo. Todavia, as investigações realizadas são importantes no desenvolvimento da compreensão dos mecanismos que envolvem o ataque por sulfato (ZHANG; JIN; LOU, 2019).

Segundo Neville (2016) a normativa americana direcionada para a avaliação de desempenho do material cimentício frente aos sulfatos é a ASTM C 1012-09 (*Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*) a qual considera a expansão em amostras de argamassa imersas em solução com sulfato. No Brasil, há a NBR 13583 (ABNT, 2014) de Cimento Portland — Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio, a qual avalia a variação dimensional de amostras de argamassa expostas a solução de sulfato de sódio. Como alternativa aos métodos qualitativos, Liao *et al.* (2020) adotou o método de imersão de longa duração das amostras cimentícias em íons sulfatos, com a finalidade de estudar o transporte dos íons no material. O conteúdo de íons sulfato é mensurado através do método de precipitação de sulfato de bário.

2.4 Carbonatação

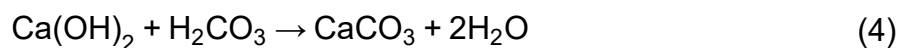
A carbonatação é um dos mecanismos de deterioração mais pesquisado e discutido na construção civil, devido a propensão de grande parte dos materiais cimentícios estarem sujeitos a reação de carbonatação em algum momento de sua vida útil (ASHRAF, 2016). Essa predisposição é por efeito da concentração de CO₂ na atmosfera. A carbonatação se desenvolve através do processo de perda da alcalinidade de materiais cimentícios, que acontece por meio de algumas reações químicas.

O CO₂ gasoso não é reativo, o agente real responsável pelas reações de carbonatação é o ácido carbônico (H₂CO₃), esse é produto da dissolução de CO₂ na presença de umidade (Equação 3) (DYER, 2014; NEVILLE, 2016).



A penetração de CO₂ no concreto e sua transformação em ácido na água dos poros acarreta a diminuição do pH da solução aquosa. Como consequência a camada passivante, que protege a armadura, é destruída e por fim pode facilitar o processo de corrosão (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

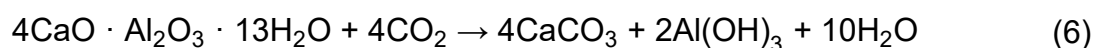
A partir do momento que o fluido está em um poro de concreto, o ácido carbônico reagirá com a portlandita [Ca(OH)₂, CH] para formar carbonato de cálcio, conforme Equação 4 (DYER, 2014).



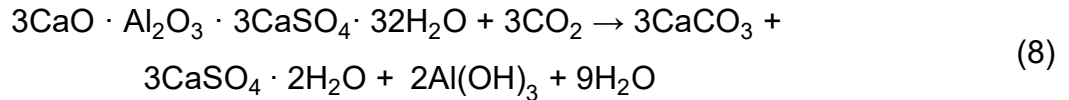
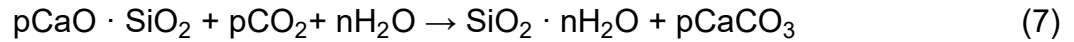
Esse fenômeno é conhecido como carbonatação em materiais cimentícios (QIU, 2020). Sendo a Equação 4 a principal reação de carbonatação, outros compostos também são suscetíveis ao fenômeno, como o C-S-H, C₂S e C₃S (PETER *et al.*, 2008). A reação de carbonatação do silicato de cálcio hidratado (Equação 5), por exemplo, é uma simplificação visto que o C-S-H não tem uma estrutura fixa, sendo a proporção de Ca e Si variáveis (LIPPIATT; LING; PAN, 2020).



A reação do CO₂ pode ocorrer sobre as fases do aluminato, conforme Equação 6 (LIPPIATT; LING; PAN, 2020).

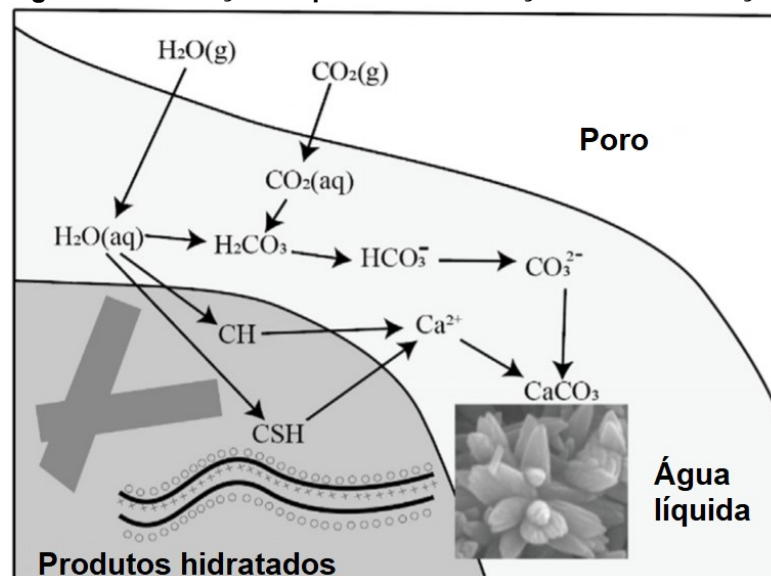


E ainda, as reações de carbonatação incluem também os elementos não hidratados do cimento C_2S , C_3S e etringita, conforme Equações 7 e 8 a seguir (LIPPIATT; LING; PAN, 2020).



O processo de carbonatação dessas diferentes reações será influenciado pela idade, nível de hidratação e concentração de CO_2 do ambiente de exposição (LIPPIATT; LING; PAN, 2020). As reações principais desencadeadas serão entre CO_2 dissolvido com elementos de cálcio, como CH (portlandita) e C-S-H da pasta hidratada (LONG *et al.*, 2018; TING *et al.*, 2021), sendo que essas reações de carbonatação da portlandita e do C-S-H acontecem simultaneamente (CUI *et al.*, 2015). Segundo Lippiatt, Ling e Pan (2020) a reação do $Ca(OH)_2$ (Equação 4) é considerada a principal devido a facilidade de se identificar a decomposição do elemento através de análises termogravimétricas (TGA) ou por difração de raios X (DRX), enquanto os teores de etringita seriam difíceis de mensurar. O transporte das substâncias e o processo da reação de carbonatação é ilustrado na Figura 8, no caso foi assumido apenas o C-S-H participando da reação.

Figura 8 – Ilustração esquemática da reação de carbonatação

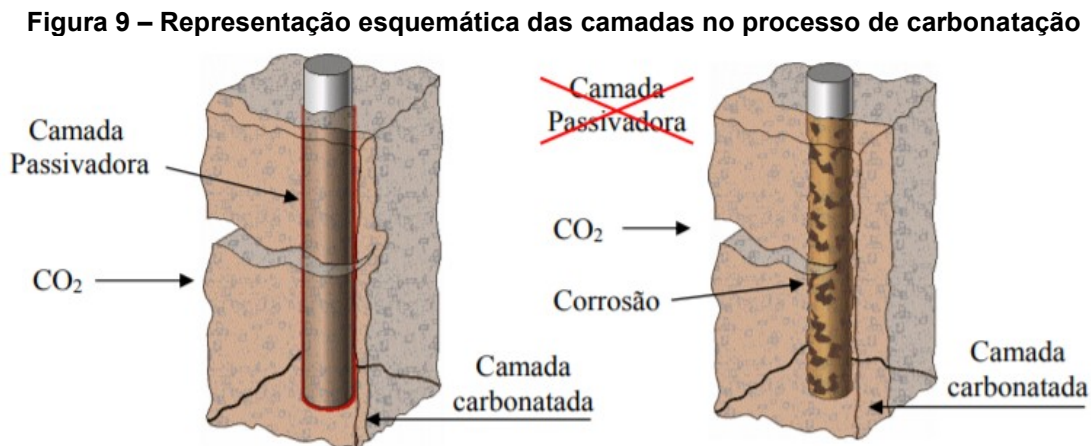


Fonte: Adaptado de Wang, D. *et al.* (2021).

Após a carbonatação, ocorrerá a diminuição do pH do material cimentício devido a redução da alcalinidade do material, sendo esse processo chamado de

neutralização (HUSSAIN; BHUNIA; SINGH, 2017). Essa neutralização com relação ao valor do pH ocorre devido a reação entre os álcalis presentes no material de base cimentícia com o CO_2 do ar, solo ou água subterrânea (GU; JIN; ZHOU, 2016).

O dióxido de carbono será disseminado pela rede de poros, e através das reações que acontecem, o pH que inicialmente era entre 12 e 13 apresentará valores em torno de 9. Após essa neutralização a vulnerabilidade frente a corrosão aumenta, resultando em degradação do concreto (SAMIMI; KAMALI-BERNARD; MAGHSOUDI, 2018). A alcalinidade do material diminuirá de forma gradativa, essa redução acontece enquanto a concentração de hidróxido destrói a passividade da armadura e se inicia a corrosão (Figura 9) (ASHRAF, 2016; TING *et al.*, 2021).



Fonte: Carmona (2005).

A molécula de CO_2 que ingressa em um material com avanço na frente de carbonatação, o qual não contém produtos de hidratação na zona próxima a superfície para desenvolver reações de carbonatação, estará livre para avançar progressivamente no concreto (DYER, 2014). Sendo assim, como as reações vão acontecendo de forma gradativa pela matriz cimentícia, com o tempo a profundidade de carbonatação irá aumentar.

A carbonatação do concreto está diretamente ligada ao coeficiente de difusão de CO_2 determinado pela primeira lei de Fick, mas existem limitações em alguns parâmetros, por exemplo, a difusividade de CO_2 não será uniforme ao longo do tempo e depende fortemente da quantidade de umidade dos poros do concreto, bem como outras variáveis que podem influenciar a microestrutura do concreto, como condição de cura, teor de umidade, localização, tempo decorrido e parâmetros de mistura (YOON; ÇOPUROĞLU; PARK, 2007).

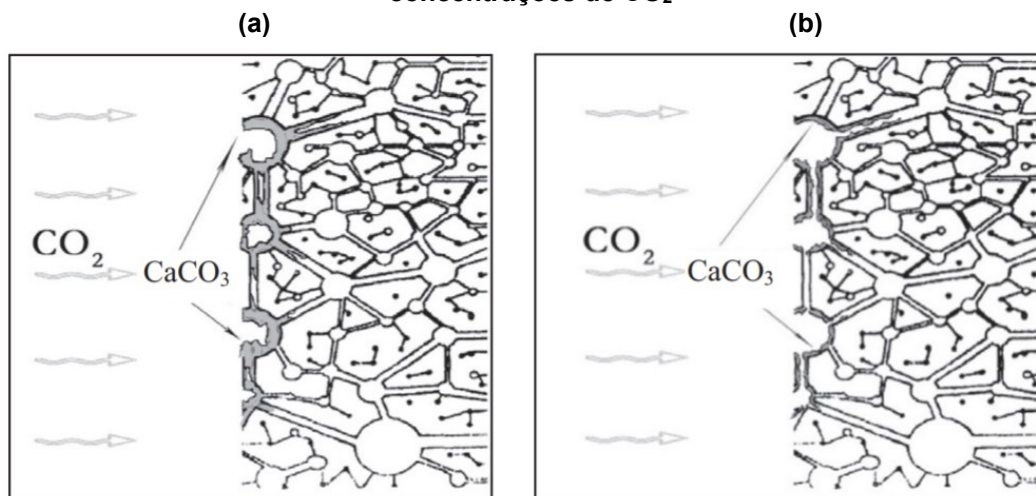
2.4.1 Fatores condicionantes ao processo de carbonatação

Os fatores ambientais que impactam no desenvolvimento da carbonatação são: a concentração de CO_2 , a umidade relativa e a temperatura (DYER, 2014), sendo essas condições investigadas em diversos estudos (QIU, 2020). O ambiente no qual o material cimentício está inserido influenciará no processo de carbonatação, porém mesmo ambientes com baixa concentração de CO_2 serão influenciados (NEVILLE, 2016).

Quanto maior a concentração de gás carbônico no ambiente mais eficaz será a penetração desse agente agressivo. De acordo com Gu, Jin e Zhou (2016) valores normais de concentração de CO_2 são de 0,04% em áreas urbanas e 0,1% em ambientes internos. Em estudo, Sietta e Vitaliani (2004) apresentaram valores de concentração volumétrica de CO_2 para diferentes ambientes, considerando assim concentração de 0,015% para campo aberto, 0,036% para centros urbanos e 0,045% em zonas industriais. E conforme Neville (2016) considera-se teor muito baixo de CO_2 aproximadamente igual a 0,03% em volume (equivalente a uma zona rural), sendo que em grandes cidades o teor médio é de 0,3% podendo chegar em casos excepcionais até 1%. Em um ambiente como o túnel rodoviário, devido aos veículos e sua estrutura o concreto estará suscetível a maiores concentrações de CO_2 .

Na Figura 10 observa-se duas situações, em (a) o desenvolvimento de uma estrutura densa de concreto carbonatado retarda o processo de carbonatação.

Figura 10 – Mecanismo de difusão de CO_2 para o concreto sob (a) altas e (b) baixas concentrações de CO_2



Fonte: Cui *et al.* (2015).

Os poros da camada de superfície do concreto são obstruídos por partículas devido à alta concentração de CO₂, explicando dessa forma porque não há diferenças significativas entre amostras expostas a concentrações superiores a 20%. E à direita da figura em (b) devido à baixa concentração de CO₂ os poros estão parcialmente preenchidos (CUI *et al.*, 2015). A presença de água é fundamental para o desenvolvimento das fases do processo de carbonatação (MARANGU; THIONG'O; WACHIRA, 2019). Dessa forma, a umidade relativa também é um fator importante para o processo de carbonatação e está relacionado diretamente com o grau de saturação dos poros da matriz cimentícia (GU; JIN; ZHOU, 2016). De acordo com Hooton (2019) independente da carbonatação atingir a profundidade de cobertura até a armadura, ainda é necessária a exposição a níveis de umidade relativa superiores a 60% ou ciclos de molhagem e secagem para acarretar risco de corrosão. Neville (2016) e Qiu (2020) indicam que a taxa de carbonatação será alta para umidade relativa entre 50% e 70%, e Gu, Jin e Zhou (2016) avaliam que a umidade relativa entre 70 e 80% é favorável ao processo de carbonatação. Entretanto, a umidade relativa do ambiente influencia parcialmente na umidade relativa interna do material cimentante (STEINER *et al.*, 2020). Possan *et al.* (2017) perceberam que na prática não há uma correlação entre a umidade relativa do ar e a umidade interna do material cimentante.

Em ambiente seco, a umidade interna do material cimentício é baixa para ocorrer as reações, dessa forma não haverá quantidade suficiente de água para dissolver o CO₂ e esse não reage com o cimento hidratado (GU; JIN; ZHOU, 2016; KURDOWSKI, 2014; NEVILLE, 2016; QIU, 2020). Em uma situação de saturação do concreto, os poros estão preenchidos com água, a difusão é lenta e a probabilidade de acontecer a carbonatação é baixa (GU; JIN; ZHOU, 2016; KURDOWSKI, 2014). O processo será lento nessa situação pois a difusão do CO₂ na água é cerca de quatro vezes mais lenta do que no ar (NEVILLE, 2016). Um exemplo dessa situação seria material exposto a zona de marés e respingos, no qual os poros podem ficar saturados de água (QIU, 2020). No entanto, em um ambiente marinho, com a presença de umidade ideal, essa será absorvida pelo concreto em conjunto com o CO₂ dissolvido, iniciando assim a carbonatação (TING *et al.*, 2021).

Para o desenvolvimento da carbonatação a situação ideal é quando a água forma uma camada nas paredes dos poros no qual o CO₂ dissolve e reage com os produtos do concreto (KURDOWSKI, 2014). Dessa forma, a taxa de carbonatação

depende do teor de umidade do concreto, que irá variar de acordo com a sua distância da superfície (NEVILLE, 2016).

A temperatura é condicionante para ativar o transporte, dessa forma para a carbonatação a temperatura influenciará no processo. É esperado que com o aumento da temperatura a velocidade de carbonatação também aumentará, pois haverá um aumento na mobilidade das moléculas (DROUET *et al.*, 2019; DYER, 2014; TUUTTI, 1982). Porém, as variações de temperatura podem originar outros efeitos, impactando diretamente na umidade do material, como por exemplo em climas frios, os líquidos nos poros podem congelar impedindo o transporte (TUUTTI, 1982).

Variáveis como a concentração de CO₂ na atmosfera, temperatura e umidade que estão ligadas com as mudanças climáticas podem afetar diretamente a penetração de CO₂. Esses parâmetros climáticos impactam o processo de deterioração das estruturas através da carbonatação com o passar dos anos (BENÍTEZ *et al.*, 2019). As mudanças climáticas podem resultar em aceleração dos processos de corrosão, desencadeando custos diretos e indiretos preocupantes devido a manutenção e reparo. Para se adaptar a essa realidade o proposto é aprimorar a qualidade do concreto, dos revestimentos e/ou barreiras, assim como também aumentar as espessuras de cobrimento entre 5-10 mm (STEWART; WANG; NGUYEN, 2012).

A emissão de CO₂ cresce com o passar dos anos, é noticiado que 36,42 bilhões de toneladas de CO₂ foram emitidas no mundo em 2019 (RITCHIE; ROSER, 2020). Esforços para reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera levaram ao desenvolvimento de tecnologias voltadas ao sequestro de dióxido de carbono (LIU; MENG, 2021). O efeito da reação de carbonatação poderia ser considerado para o sequestro de dióxido de carbono pelos materiais cimentícios (WANG, D. *et al.*, 2021). A carbonatação natural compensa cerca de um quinto das emissões de CO₂ relacionadas ao concreto, apesar de ser uma parcela significativa, não pode ser considerada suficiente para controle das emissões relacionadas a produção do cimento (LIPPIATT; LING; PAN, 2020).

Além das condições ambientais, as características do concreto também influenciarão no fenômeno de carbonatação. Segundo Köliö *et al.* (2014) como o concreto não é um material homogêneo a taxa de carbonatação depende das propriedades do material. Dessa forma, as condições de cura, os tipos de agregado e tipos de adições minerais podem afetar a profundidade de carbonatação do material

cimentício (QU *et al.*, 2020). Como o transporte das moléculas de CO₂ acontece por difusão, isso significa que a porosidade do material influenciará em grande parte (DYER, 2014). Logo, pode-se relacionar que o tipo de cimento, a relação água/cimento e o grau de hidratação são relevantes (NEVILLE, 2016).

Há uma relação linear entre porosidade e profundidade de carbonatação, se a porosidade aumenta, a profundidade de carbonatação também aumentará (RAO; MEENA, 2017). Dessa forma um dos fatores determinantes é a relação água/cimento (GU; JIN; ZHOU, 2016) pois estará diretamente associada a porosidade e a difusão do CO₂ (QIU, 2020). Concretos de baixa relação água/cimento e mais densos, geralmente apresentam uma taxa de carbonatação mais lenta (KÖLIÖ *et al.*, 2014; RAO; MEENA, 2017).

Os materiais cimentícios com maior porosidade irão admitir maior ingresso de CO₂. A porosidade combinada com a umidade relativa impactará na difusão do dióxido de carbono. Com relação ao tamanho dos poros, quanto mais fino mais fácil será a ocorrência de condensação capilar, então no caso de uma matriz cimentícia com grande quantidade de poros finos, a difusão será lenta, pois, esses poros serão preenchidos por água condensada (MARANGU; THIONG'O; WACHIRA, 2019).

Com relação a porosidade, a conectividade dos poros, como já discutida anteriormente deve ser considerada. Dessa forma, o aumento da porosidade precisa estar acompanhado de um aumento na permeabilidade no material para ocorrer um aumento na velocidade de carbonatação. Segundo Hussain, Bhunia e Singh (2017) o ingresso de CO₂ dependerá principalmente da permeabilidade do material.

A permeabilidade do material pode ser reduzida com baixa relação água/cimento e com o aumento do teor de cimento. A taxa de carbonatação é influenciada pela permeabilidade, e como as mesmas características são relevantes a resistência pode-se dizer que a taxa será inversamente proporcional a resistência do concreto (KURDOWSKI, 2014). Todavia, Neville (2016) discorda que a relação água/cimento e a resistência sejam parâmetros eficazes para caracterizar a microestrutura do material endurecido, considerando que o fator que exerce grande influência na zona de superfície é a cura do concreto. A influência da cura estará relacionada com o processo de carbonatação, quanto maior o período de cura menor a profundidade de carbonatação (RAO; MEENA, 2017).

Outro fator determinante está relacionado ao tipo e o teor de cimento, pois a relação de minerais diferentes e em diferentes quantidades presentes no cimento

podem conter hidratos em diversos volumes (GU; JIN; ZHOU, 2016). O avanço da carbonatação será inversamente proporcional à reserva alcalina dos produtos hidratados do material, e isso dependerá da composição química do cimento (RIBEIRO, 2018b). Quanto maior a quantidade de Ca(OH)_2 no material maior será a quantidade de CO_2 necessária para a reação e isso demandará maior período para que as moléculas avancem na frente de carbonatação (DYER, 2014; GU; JIN; ZHOU, 2016).

As adições minerais também impactam no avanço da carbonatação. A adição de cinzas volantes pode aumentar a profundidade de carbonatação, e a adição de metacaulim reduzir a profundidade (QU *et al.*, 2020). O cobrimento e aplicação de revestimentos de superfície protegem o material cimentício e minimizam a taxa de carbonatação, prolongando a vida útil da estrutura. O revestimento da superfície inclusive é uma forma de prevenir ou retardar o processo de carbonatação (GU; JIN; ZHOU, 2016; RAO; MEENA, 2017). De acordo com Merah (2020) a eficácia e durabilidade de tratamentos de superfície contra a carbonatação dependerá do tipo de material a ser aplicado e quantidade de camadas, sendo possível em alguns casos proteger o concreto por até 5 anos.

A carbonatação do concreto modificará algumas propriedades do material como a retração, resistência, porosidade e suscetibilidade a deformações. Pela perda do filme passivo no aço, a corrosão seria a consequência mais comum no concreto, resultando em fissuras (KURDOWSKI, 2014). Comumente a carbonatação não é deletéria em relação as propriedades mecânicas de materiais a base de cimento Portland (QIU, 2020).

O desenvolvimento de carbonato de cálcio através da carbonatação altera o volume do material cimentício (SHAH *et al.*, 2018), como o CaCO_3 (carbonato de cálcio) ocupa um volume maior que o Ca(OH)_2 o volume dos poros será reduzido e haverá um aumento na resistência (DYER, 2014; GU; JIN; ZHOU, 2016; MARANGU; THIONG'O; WACHIRA, 2019; NEVILLE, 2016). A água liberada nas reações de carbonatação podem auxiliar na hidratação do cimento (NEVILLE, 2016) e ainda na limitação da mobilidade do CO_2 pelos poros (DYER, 2014).

Entender o processo de carbonatação é importante para desenvolver composições que desempenhem bem em serviço, devido a influência dos componentes frente à carbonatação (STEFANONI; ANGST; ELSENER, 2018). Em resumo, a carbonatação é influenciada por condições internas e externas, com

consequências favoráveis e desfavoráveis em relação a matriz cimentícia. A pesquisa com materiais cimentícios expostos a carbonatação é necessária frente ao crescimento da emissão de CO₂ globalmente (MARANGU; THIONG'O; WACHIRA, 2019).

2.4.2 Ensaio para caracterização da carbonatação

A profundidade de carbonatação é a forma mais utilizada para expressar a carbonatação, principalmente por ser um método simples de monitorar o fenômeno (DYER, 2014). Em muitos estudos é utilizado a nível de laboratório o procedimento de carbonatação acelerada. O método consiste em definir uma taxa de concentração de CO₂ para expor a amostra e de acordo com o tempo de exposição, pode-se estimar um tempo em serviço que o material levaria para alcançar a mesma profundidade de acordo com um teor de concentração de CO₂ em serviço (NEVILLE, 2016).

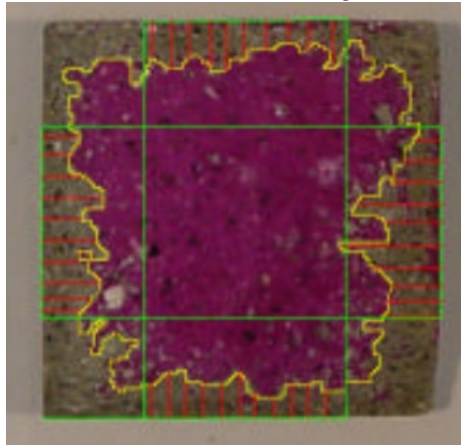
A concentração de CO₂ na câmara de carbonatação para o ensaio pode variar em valores de 0,03% para até 100% de CO₂, sendo o teor de 0,03% uma situação de condição natural de concentração em ensaio (STEFANONI; ANGST; ELSENER, 2018). Nos testes de carbonatação acelerada o teor de concentração de CO₂ está na faixa de 2 a 20% geralmente, o qual pode não representar a condição ambiental real. Estudos que envolvem dados em campo a longo prazo fornecem análises mais realistas das estruturas em serviço (QIU, 2020).

A utilização do indicador de fenolftaleína se tornou o método mais habitual para determinação do progresso da frente de carbonatação em materiais cimentícios (QIU, 2020). E inclusive é o recomendado pela EN 13295:2004 (*Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of resistance to carbonation*) e ISO 1920-12:2015 (*Testing of concrete - Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete - Accelerated carbonation method*), conforme Ribeiro e Cunha (2018) abordam. A solução de timolftaleína ou fenolftaleína pulverizada sobre a superfície de concreto recém fraturado irá indicar onde ocorreu a despassivação do material. No caso da timolftaleína será visível através da mudança de azul para incolor em uma faixa de pH entre 9,3 a 10,5. E a fenolftaleína indicará a transição da cor rosa para incolor em faixa de pH de 8,2 a 10 (DYER, 2014). A cor rosa indica a presença de Ca(OH)₂, mas não significa a ausência total de carbonatação (NEVILLE, 2016).

A eficácia de outros indicadores são estudados atualmente devido à preocupação com a toxicidade da fenolftaleína (CHINCHÓN-PAYÁ; ANDRADE; CHINCHÓN, 2020; VOGLER *et al.*, 2020). Chinchón-Paya, Andrade e Chinchón (2020) obtiveram resultados adequados para carbonatação ao utilizar corante alimentício proveniente de uva e repolho roxo em solução. O uso do indicador amarelo de alizarina R teve resultados compatíveis com a fenolftaleína em pesquisas de Vogler *et al.* (2020) e Vu *et al.* (2020) para avaliar a profundidade de carbonatação.

A frente de carbonatação acontece de forma irregular (Figura 11) em relação a superfície do material cimentício exposto, devido a presença de agregados. Dessa forma a armadura será despassivada de forma variável (ANDRADE; IZQUIERDO, 2020).

Figura 11 – Profundidade de carbonatação em corpo de prova



Fonte: Adaptado de Kulakowski (2002).

Caso quebrar a amostra não seja uma opção, amostras de pó do material podem ser coletadas através de perfuração em diferentes profundidades. Apesar da viabilidade, o cuidado é necessário para não contaminar as amostras com cal livre indicando uma falsa inexistência de carbonatação (NEVILLE, 2016).

Outros ensaios também podem ser utilizados para caracterizar material carbonatado, Qiu (2020) cita a análise termogravimétrica (TGA), microscopia óptica, MEV (microscopia eletrônica de varredura) combinado com EDS (espectroscopia por dispersão de raios X), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), entre outros.

3 ADIÇÕES AO CIMENTO

O cimento é um material que possui características de adesão e coesão, capaz de unir fragmentos minerais. Essa definição engloba uma ampla variedade de materiais cimentícios (NEVILLE, 2016). Ao tratar de materiais cimentícios esse estudo considera tanto a argamassa como o concreto, que são comumente utilizados na construção civil. Para a produção de ambos é necessário um aglomerante, sendo nessa pesquisa avaliado o uso do cimento Portland, o qual de acordo com Coppola, Coffetti e Crotti (2018) é o material de construção mais empregado no mundo.

No processo de fabricação do cimento Portland são utilizadas matérias-primas como calcário, sílica, alumina e óxido de ferro, esses materiais interagem entre si em altas temperaturas e resultam em diversos compostos mais complexos (NEVILLE, 2016). O cimento Portland é constituído principalmente de uma mistura de silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferro aluminato tricálcico (C_4AF) e sulfatos de cálcio (AÏTCIN, 2008). O clínquer é composto principalmente dos minerais expostos acima, o C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF (MEHTA; MONTEIRO, 2006). O C_3A contribui com a resistência inicial do concreto, com o calor de hidratação do cimento e com o tempo de início de pega. Segundo Neville (2016) quanto maior a quantidade de C_3A no cimento maior o calor de hidratação, pois como a reação com a água é rápida, é liberado uma grande quantidade de calor de hidratação que poderá resultar futuramente em fissuração. Para evitar problemas de fissuração deve-se reduzir os compostos como o C_3A e C_3S . De acordo com Campos (2005) a utilização de adições de flúor e gipsita ao clínquer resultam em uma redução de menos de 5% dos níveis de C_3A nos cimentos.

O cimento Portland se torna um agente ligante devido as reações que acontecem na presença de água, formando produtos de hidratação que irão resultar no endurecimento da massa com o tempo (NEVILLE, 2016). O processo de hidratação dos materiais cimentícios não é homogêneo, sendo influenciado por diversos fatores (KURDOWSKI, 2014). Ao entrar em contato com a água, o sulfato de cálcio e compostos de cálcio entram em solução e como resultado das combinações em poucos minutos após a hidratação do cimento surgem os cristais de hidrato de sulfoaluminato de cálcio (comumente chamado de etringita), e poucas horas depois surgem grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e cristais

fibrosos pequenos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que começam a preencher os vazios (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Dessa forma, os produtos de hidratação do C_3S e do C_2S resultam na formação de C-S-H e CH. Nas primeiras idades durante a cura do material cimentício, o CH é útil pois é responsável por fornecer a alcalinidade necessária (NEVILLE, 2016). O C-S-H compõe cerca de 60% do volume da fase hidratada da pasta de cimento, com importância na definição das propriedades do material (MEHTA; MONTEIRO, 2006) e confere resistência aos materiais cimentícios (NEVILLE, 2016). Já os produtos de hidratação do C_3A e do C_4AF não são relevantes para a resistência do material (NEVILLE, 2016).

O aumento da temperatura acarreta a aceleração das reações de hidratação do cimento, formando C-S-H, e resultando em valores superiores de resistência à compressão em idades precoces. Porém, a longo prazo pode haver uma distribuição não uniforme do gel C-S-H o que contribui com a formação de poros maiores e conseqüentemente, propriedades mecânicas e de durabilidade inferiores (JOSHAGHANI; BALAPOUR; RAMEZANIANPOUR, 2018). A resistência do concreto e a estética pode ser afetada devido a deterioração por carbonatação, ingresso de íons sulfato e cloreto (NDAHIRWA; QIAO; MAHAME, 2018). Para avaliação do desempenho, a análise das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios é relevante ao estudo, pois essas podem influenciar a durabilidade (NDAHIRWA; QIAO; MAHAME, 2018; SUSANTO; KOLEVA; VAN BREUGEL, 2017).

O material cimentício deve apresentar durabilidade significativa pois esse é responsável pela proteção da armadura, sendo a permeabilidade a característica determinante da durabilidade da pasta e do concreto. Conseqüentemente, a durabilidade de materiais cimentícios depende principalmente da composição dos materiais, ou seja, do seu traço (KURDOWSKI, 2014). Reduzir a relação água/cimento é indicado em algumas normas e códigos como consideração para aumentar a durabilidade dos materiais cimentícios frente a alguns mecanismos de deterioração (KARAKURT; TOPÇU, 2011). De acordo com Andrade Perdrix (1992) a utilização de aditivos redutores de água, que auxiliem a diminuir a relação água/cimento, colabora para o desenvolvimento de concreto menos permeável.

Além do cobrimento, a alcalinidade fornecida pela pasta de cimento auxilia na formação da camada passivadora na superfície da armadura (SINGH; GHOSH; SINGH, 2002). O concreto é conhecido como um material durável, porém sua

capacidade de resistir a ação de agentes agressivos está relacionada, além das características do material, com a condição do ambiente de exposição. Segundo Douche-Portanguen *et al.* (2005) e Singh, Ghosh e Singh (2002) a condição de proteção é afetada devido presença de sulfatos, umidade e gases corrosivos, sendo que a carbonatação do concreto e a penetração dos cloretos afetam o bom desempenho do material pois resultam em corrosão nas estruturas. A utilização de adições minerais em conjunto com materiais cimentícios podem afetar diretamente a propagação da corrosão (HREN *et al.*, 2019).

O uso de adições minerais visa desenvolver maior durabilidade ao concreto e modificar sua microestrutura. Adições minerais, algumas com propriedades pozolânicas, podem reagir com os compostos da pasta de cimento hidratada ou reduzir a porosidade do material. Segundo Sharma, Jang e Bansal (2022) partículas menores de adições minerais melhoram as reações químicas pelo aumento da área de superfície. As adições mais comuns e mais pesquisadas são a sílica ativa (GONÇALVES *et al.*, 2020), metacaulim (DEY *et al.*, 2021), cinza de casca de arroz (SINGH, 2018), escória de alto forno (KANAMARLAPUDI *et al.*, 2020) e cinzas volantes (MAEIJER *et al.*, 2020), porém não são as únicas a serem utilizadas.

Diversos autores têm estudado a adição de diferentes óxidos em matrizes cimentícias para verificar a influência sobre as propriedades mecânicas e na durabilidade (DEBBARMA; RANSINCHUNG; DHAKA, 2020; KUMAR; BANSAL; GARG, 2021; VALLURUPALLI *et al.*, 2020; YAMATO *et al.*, 2020). O uso de nanomateriais para modificar as características reológicas de materiais a base de cimento é interessante pois estes materiais possuem grande superfície específica proporcionando um aumento na absorção de água; possuem uma maior aglomeração de partículas devido a um aumento das forças de Van der Waals e melhoram a interconectividade das partículas de cimento (VALLURUPALLI *et al.*, 2020).

3.1 Óxidos

O óxido de grafeno é uma das adições minerais que tem sido amplamente estudada nos últimos anos como um novo agente de reforço em materiais cimentícios (LIU *et al.*, 2021). Os teores de adição de óxido de grafeno variam nas pesquisas desde 0,01% até geralmente 2% em relação a massa. Babak *et al.* (2014) observaram aumento de 48% na resistência à tração por compressão diametral com uso de 1,5% de adição de óxido de grafeno em material cimentício. Liu, Li e Xu (2019) e Gu *et al.*

(2020) avaliaram a resistência à flexão de matrizes cimentícias e observaram que com 0,05% de adição de óxido de grafeno há ganhos de 23% e com 1,55% aumento de 49% na resistência aos 28 dias, respectivamente. Liang e Zhang (2020) também constataram aumento na resistência à flexão e na resistência à compressão com a adição de óxido de grafeno.

Alterações nas propriedades reológicas e no processo de hidratação de matrizes cimentícias com óxido de grafeno foram analisadas por Vallurupalli *et al.* (2020), os autores observaram um aumento na tensão de escoamento, na viscosidade e no calor de hidratação da pasta. No processo de hidratação foi observado um aumento e atraso no pico da liberação de calor, sendo que esses efeitos foram atribuídos ao efeito de nucleação produzido pelo óxido de grafeno. Segundo Liu *et al.* (2021) é possível aumentar a impermeabilidade de argamassas com óxido de grafeno, aumentando consequentemente sua resistência contra a ataque de sulfato. Os autores identificaram maior quantidade de produtos de hidratação com o uso do óxido, aumentando a densidade e melhorando a interface entre matriz e agregado.

O uso de óxido de titânio possibilita a redução da porosidade, porém há diminuição nas propriedades de resistência à compressão e flexão (SZYMANOWSKI; SADOWSKI, 2020). Conforme Kadhim, Al-Jadiri e Ali (2019) nanopartículas de óxido de titânio em até 1,5% de adição apresentaram como efeito o enchimento da microestrutura do cimento, reduzindo a quantidade de cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e densificando e compactando a estrutura pelo preenchimento através de gel C-S-H nos vazios. Sikora *et al.* (2021) estudaram o uso de óxido de bismuto e observaram que a adição aumenta a porosidade e reduz a resistência à compressão devido ao óxido ser inerte e não reagir com o cimento. A adição de óxido de nióbio em material cimentício pode promover aumento na resistência à compressão. A adição de óxido de nióbio acarreta aumento da porosidade apesar de se notar uma redução no diâmetro dos poros, o que pode justificar o ganho na resistência (CARDOSO; MAZER, 2022).

3.2 Flúor

O uso do flúor como adição mineral ocorre na indústria de cimento, usualmente na produção do clínquer. Klemm, Jawed e Holub (1979) adicionaram fluoreto de cálcio (CaF_2) no processo de clínquerização e observaram que o CaF_2 reage com o C_3A formando $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ em uma temperatura de 1100 °C e conforme se aumenta a temperatura até 1300 °C a formação desse composto diminui. A

presença de CaF_2 aumenta a taxa de formação de C_3S (alita) no processo de clínquerização do cimento (JOHANSEN; CHRISTENSEN, 1979). A adição de fluorita (CaF_2) no processo de produção do clínquer resulta na formação de C_3S em menores temperaturas assim como o aumento da velocidade na formação dos silicatos. Os autores também observaram a formação de $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ (BLANCO-VARELA; PALOMO; VÁZQUEZ, 1984).

Ao substituir aluminatos e ferrita por CaF_2 , em um teor total de 4% se obtém um cimento com alto teor de alita (75% a 85%) e é possível diminuir a temperatura de clínquerização para 1300°C (BLANCO-VARELA; VÁZQUEZ; PALOMO, 1986). Esse mesmo efeito também foi observado por Dominguez *et al.* (2010), os quais verificaram uma menor temperatura para a formação da alita e aumento nas propriedades mecânicas do cimento. A presença de flúor nas amostras de cimento com adição de CaF_2 sugere que a adição pode ser responsável por auxiliar a formação de álcalis e no desenvolvimento das propriedades mecânicas.

Em termos da reação entre o concreto e o flúor, Iizuka *et al.* (2011) utilizaram pó de concreto para a fixação de flúor em reatores e observaram a formação de CaF_2 . Na tabela periódica o flúor está na mesma coluna do cloro, 7A – não metais, e, assim como o cloro, em meios alcalinos o flúor pode produzir corrosão por pites, no entanto, em baixas quantidades ele reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitando CaF_2 , diminuindo a disponibilidade de flúor livre (MACÍAS; ESCUDERO, 1994).

A ação do efeito corrosivo do flúor sobre as armaduras de concreto também foi estudada por Singh, Gosh e Singh (2002) que observaram que em pequenas quantidades (< 25 ppm) a velocidade da corrosão pode ser o dobro da velocidade devido a ação de íons cloretos, porém em altas concentrações (> 100 ppm) os autores observaram um efeito inibidor na taxa de corrosão devido a um processo de polarização anódica. Por outro lado, Ngala, Page e Page (2003) utilizaram monofluorofosfato de sódio como inibidor de corrosão tendo observado a formação de produtos da hidrólise (PO_3F^{2-} , PO_4^{3-}) nos poros do concreto e que foram estes produtos da hidrólise que podem ter atuado como inibidor, uma vez que não detectaram o monofluorofosfato de sódio no interior da massa de concreto.

Para atender o objetivo dessa pesquisa, foi escolhido o fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) como produto para avaliar a adição de flúor em materiais cimentícios com o intuito de formar CaF_2 . A presença de silicato de sódio no composto pode contribuir para a formação de C-S-H adicional, o que foi observado por Fonseca (2021) e Kim e

Kitagaki (2020) os quais indicaram que a reação do Ca(OH)_2 com o silicato de sódio no concreto produz gel de C-S-H e como consequência melhora a durabilidade, bloqueando poros capilares.

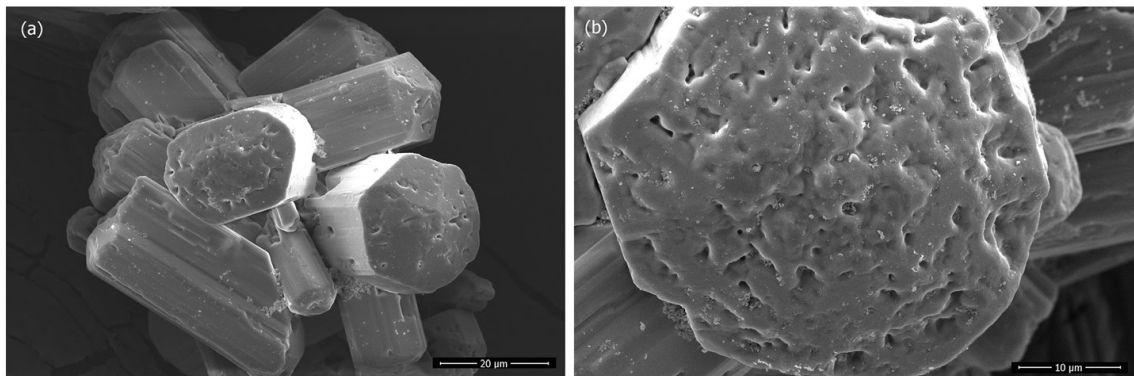
3.2.1 Fluorsilicato de sódio

O fluorsilicato pode ser usado no concreto como adição no intuito de melhorar a resistência e a dureza (LI *et al.*, 2015) e como consequência espera-se que a durabilidade do material possa ser aprimorada. Dessa forma, é utilizado como aditivo em materiais cimentícios com o intuito de alterar suas propriedades, podendo ser aplicado em materiais cimentícios como um agente acelerador, como tratamento de superfície e impermeabilizante (WANG *et al.*, 2017). Segundo Aïtcin (2008) o uso de fluorsilicato é recomendado para evitar a reação álcali-agregado, devido ao efeito repelente à água desse composto que pode controlar a reação. Ao comparar com outros produtos como fluorsilicato de magnésio, fluoreto de sódio e fluoreto de cálcio, o fluorsilicato de sódio é o melhor entre eles em relação a retardar a pega (WANG *et al.*, 2017).

Comumente, o fluorsilicato de sódio é utilizado para ajustar o teor de flúor em estações de tratamento de água (HANEKE; CARSON, 2001; LACSON; LU; HUANG, 2020; SOUZA, 2007). O composto também é utilizado para controle de cáries, para aplicações em lavanderias comerciais, em esmaltes para porcelana, na metalurgia, cola, conservantes de couro e madeira e em inseticidas e raticidas (HANEKE; CARSON, 2001). Estudos indicam que ingestão ou contato prolongado ao pó podem trazer riscos à saúde (HANEKE; CARSON, 2001). Apesar da toxicidade do fluorsilicato de sódio, há estudos sobre o uso do composto em tratamentos de câncer indicando que o composto pode danificar células leucêmicas humanas (MACHALINSKI *et al.*, 2003).

O composto de fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) é formado por cristais de formato hexagonal observados através de microscopia eletrônica de varredura na Figura 12. Ao avaliar os espectros de EDS (espectroscopia por dispersão de raios X) as quantidades representativas de cada elemento foram medidas iguais a 33,2% de Na, 16,62% de Si e 50,18% de F (ARIANPOUR; ARIANPOUR, AALI, 2021).

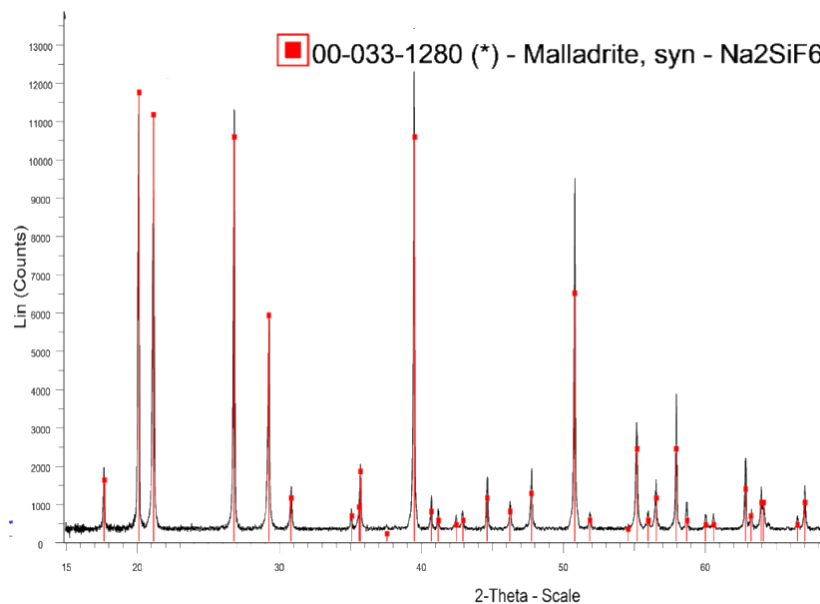
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura de amostra de Na_2SiF_6



Fonte: Arianpour, Arianpour e Aali (2021).

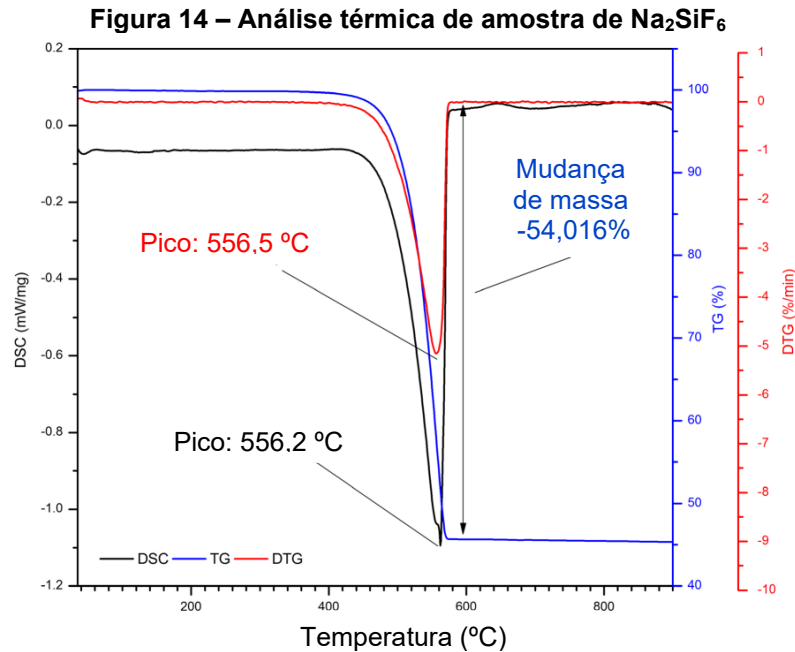
O fluorsilicato de sódio é comumente comercializado em forma de pó (HANEKE; CARSON, 2001). A análise do pó de fluorsilicato de sódio por difração de raios X (Figura 13) evidencia que os picos podem ser atribuídos a fase *Malladrite* (uma espécie de mineral) (ARIANPOUR; ARIANPOUR; AALI, 2021; NDIAYE *et al.*, 2022). Pode-se concluir que o fluorsilicato de sódio é um material cristalino com poucos picos diversos (ARIANPOUR; ARIANPOUR; AALI, 2021).

Figura 13 – Difratoograma de raios X de amostra de pó de Na_2SiF_6



Fonte: Ndiaye *et al.* (2022).

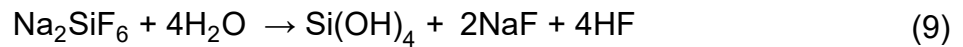
A análise térmica de uma amostra de fluorsilicato de sódio demonstra que não há picos significativos até a temperatura de 400 °C devido a estabilidade estrutural do composto, conforme observado na Figura 14 (ARIANPOUR; ARIANPOUR, AALI, 2021).



A adição de fluorsilicato de sódio em materiais cimentícios pode ser considerada pouco explorada (APPELBAUM; STEWART; HARTWELL, 2012; PAN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017). O fluorsilicato de sódio pode ser utilizado como mineralizador no processo de clínquerização do cimento, sendo eficiente por conter 60,61% em peso de flúor. O Na_2SiF_6 possui efeito de diminuição na quantidade de C_3S formado pela clínquerização do cimento (TAZUDDIN; AIYER; CHATTERJEE, 2020). Há potencial de uso do fluorsilicato de sódio em conjunto com outros compostos para tratamento de superfície de concretos (PAN *et al.*, 2017). Com o intuito de aprimorar a durabilidade do concreto, o fluorsilicato de sódio pode ser utilizado como tratamento de superfície. Nesse método, a utilização do fluorsilicato de sódio resultará em reações com o concreto colaborando com a redução da carbonatação (PAN *et al.*, 2018). O uso de fluorsilicato de sódio como tratamento de superfície é capaz de aumentar a resistência do concreto em relação à permeabilidade à água (JIA *et al.*, 2016).

Em geopolímeros a base de metacaulim a adição de fluorsilicato de sódio se mostrou eficiente para aumento da resistência mecânica até 2% de adição do composto (HADDAJI *et al.*, 2021). A adição de fluorsilicato de sódio em materiais cimentícios com cimento supersulfatado (CSS) é capaz de aumentar a resistência mecânica quando comparado com a referência. Conforme os autores explanam, esse aumento é possível devido a formação de quantidades significativas de gel $\text{Si}(\text{OH})_4$

pela reação (Eq. 9) do fluorsilicato de sódio durante hidrólise (DVORKIN; NIHAIEVA, 2021).

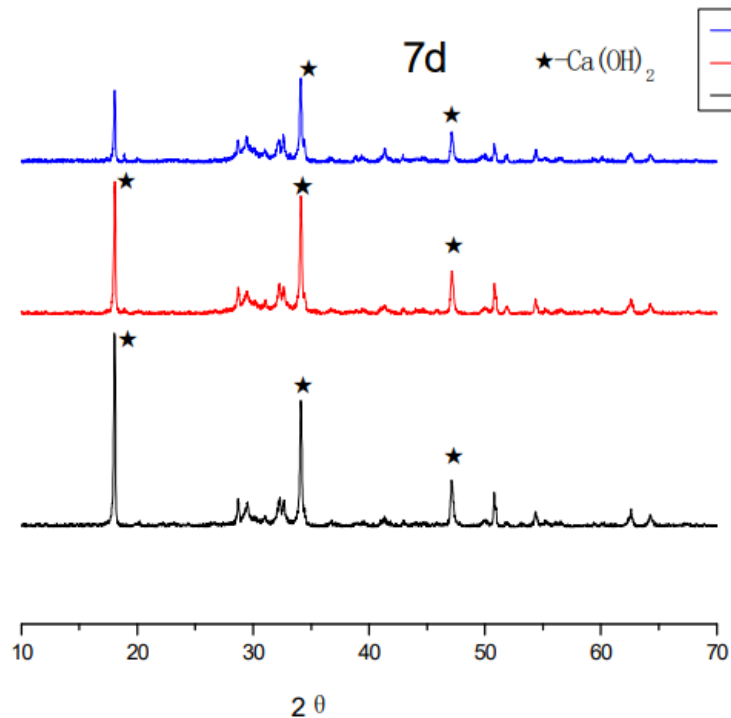


O estudo da adição de fluorsilicato de sódio em diferentes porcentagens (1, 2, 3 e 4%) no cimento Portland tipo I concluiu que quanto maior a adição de fluorsilicato de sódio menor será a resistência à compressão do material cimentício (APPELBAUM; STEWART; HARTWELL, 2012).

O tempo de pega é afetado devido a reação do fluorsilicato com os álcalis do cimento (WANG *et al.*, 2017). Estudos como Wang, Y. *et al.* (2021) indicam o efeito retardador do fluorsilicato de sódio ao ser utilizado em materiais cimentícios. No entanto, para adições de 1% de fluorsilicato de sódio em misturas de cimento Portland não houve efeito significativo no tempo de pega (APPELBAUM; STEWART; HARTWELL, 2012). Avaliando a relação água/cimento autores indicam que essa influenciará a proporção de dosagem de fluorsilicato de sódio resultando em diferentes tempos de pega. A concentração crítica de fluorsilicato de sódio para um a/c igual a 0,25 é de 0,5%, e para a/c de 0,5 a dosagem crítica é de 2%. Concentrações maiores que as críticas reduzem o efeito de retardo na pega (WANG *et al.*, 2017). Para cimento de baixa temperatura de calcinação, a fluidez da pasta de cimento com superplastificante à base de éteres policarboxilatos (PCE) é reduzida pela adição de íons de flúor, mas a quantidade de superplastificante adsorvida é aumentada (PLANK *et al.*, 2015).

A mistura de fluorsilicato de sódio ao cimento não altera os produtos de hidratação, como pode se observar na Figura 15. Ao observar três diferentes níveis de adição de Na_2SiF_6 em pasta de cimento, Wang *et al.* (2017) observaram que após 7 dias o pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminui, indicando a possibilidade de consumo de Ca^{2+} conforme há aumento do teor do fluorsilicato de sódio.

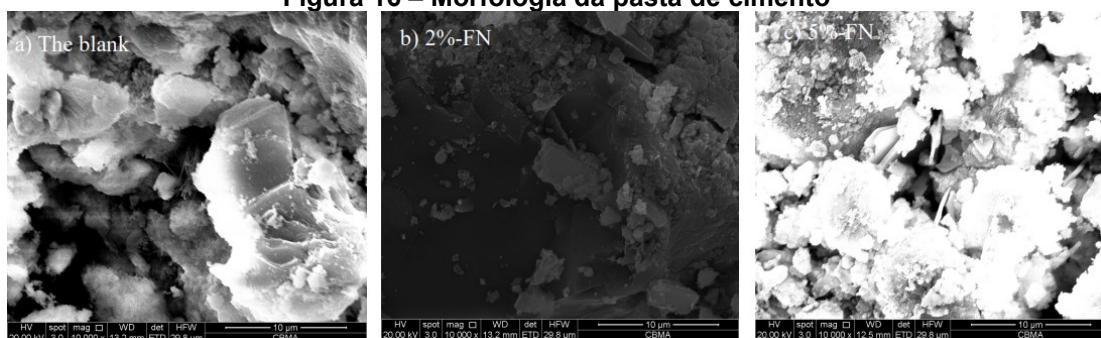
Figura 15 – Difratoograma de raios X de pastas após 7 dias de hidratação



Fonte: Wang *et al.* (2017).

As imagens obtidas através de microscópio eletrônico da pasta de cimento com a adição de fluorsilicato de sódio (Figura 16) indicam que com o aumento da incorporação de fluorsilicato de sódio há redução de produtos de Ca(OH)_2 , corroborando com os resultados da análise de fases do material. Na imagem da esquerda tem-se a pasta de cimento referência, no centro pasta com 2% de adição de fluorsilicato de sódio e na direita 5% de fluorsilicato de sódio.

Figura 16 – Morfologia da pasta de cimento

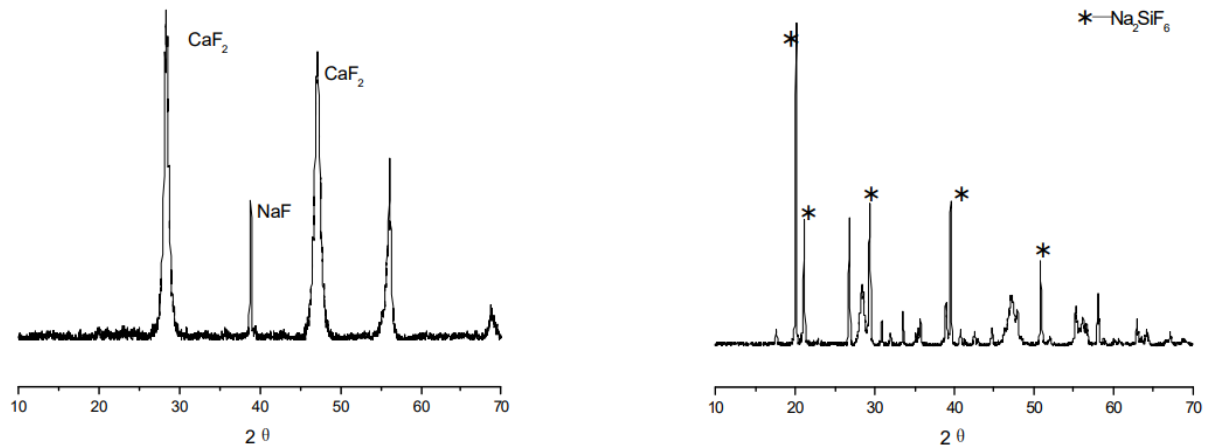


Fonte: Wang *et al.* (2017).

O fluorsilicato de sódio não reage diretamente com o dióxido de carbono por essa solução ser um ácido leve, mas pode reduzir o teor de Ca(OH)_2 e apresenta efeito significativo no teor de CaCO_3 . Esse consumo de Ca(OH)_2 e aumento de CaCO_3 podem levar a redução da porosidade de materiais cimentícios (PAN *et al.*, 2016).

O produto da reação de fluorsilicato de sódio com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é apresentado na Figura 17a através de análise dos compostos por meio de análise por DRX e os produtos da reação com o C-S-H é apresentado na Figura 17b.

Figura 17 – DRX de análises do produto da reação de (a) Na_2SiF_6 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b) Na_2SiF_6 e C-S-H



Fonte: Wang *et al.* (2017).

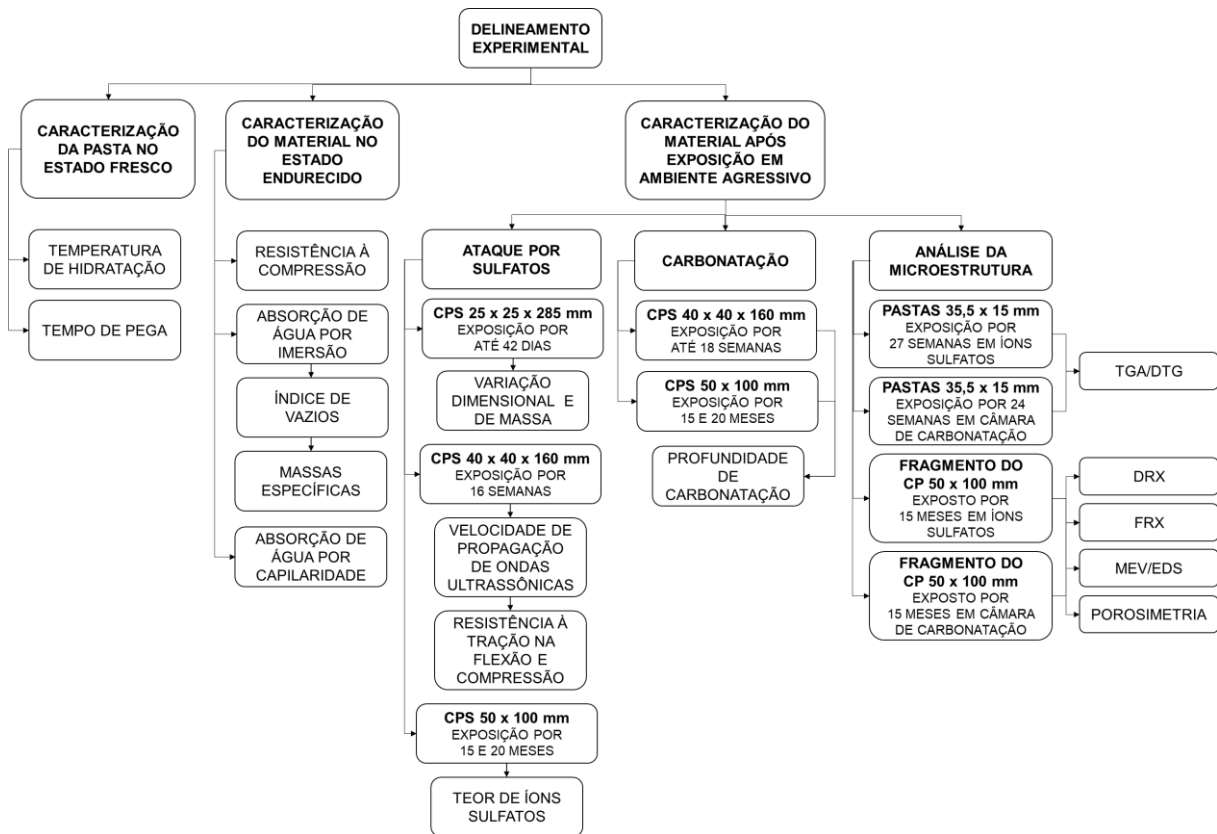
A adição de fluorsilicato de sódio não altera os compostos de hidratação do cimento, sendo a principal função do composto formar CaF_2 . Não há efeito químico entre o fluorsilicato de sódio e o silicato de cálcio hidratado. Dessa forma, a incorporação de fluorsilicato de sódio no cimento resulta em cristais de CaF_2 de baixa solubilidade, devido ao fluorsilicato ser transformado em flúor em ambiente alcalino e então combinar com cálcio. No caso de teores altos, o flúor acelera a dissolução do cálcio promovendo a dissolução do silicato e reduzindo o tempo de pega. Em baixas concentrações a formação do fluoreto de cálcio é menor, porém com área superficial específica grande, sendo de fácil adsorção a superfície do clínquer dificultando o processo de hidratação e retardando a pega (WANG *et al.*, 2017).

Por fim, o efeito do fluorsilicato de sódio, utilizado como adição na mistura para a produção de materiais cimentícios (pasta, argamassa ou concreto), foi pouco explorado em estudos anteriores. Apresentando discrepâncias nos resultados de caracterização do comportamento do material e com análises simplificadas de resposta de tempo de pega e resistência à compressão. Nesse contexto, considerando as lacunas presentes foi desenvolvido um programa experimental com o objetivo de contribuir sobre a influência do fluorsilicato de sódio nas propriedades do material cimentício e frente aos mecanismos de deterioração considerados: ação de sulfatos e carbonatação.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como o objetivo desse trabalho foi caracterizar a influência da adição de fluorsilicato de sódio ao cimento e avaliar o comportamento frente ao ataque de sulfato e de carbonatação, as hipóteses aventadas foram verificadas através de um programa experimental. O procedimento experimental compreende a caracterização dos materiais utilizados na pesquisa e os métodos empregados para atingir os objetivos propostos. Um resumo dos procedimentos são apresentados no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados



Fonte: Autoria própria (2022).

Além de avaliar a adição de fluorsilicato de sódio, foi estudado o comportamento do material cimentício com diferentes relações a/c. Para a caracterização no estado fresco foi avaliada a evolução da temperatura de hidratação e o tempo de pega do material. No estado endurecido foi avaliada a resistência à compressão, a absorção de água por imersão e por capilaridade, índice de vazios, massa específica seca, massa específica saturada, massa específica real e absorvidade. Para avaliação após os mecanismos de degradação, foram executados

corpos de prova cilíndricos e prismáticos, os quais foram expostos a diferentes condições e ensaios.

Para os ensaios de caracterização após exposição a íons sulfatos, corpos de prova prismáticos de 40 x 40 x 160 mm foram moldados para avaliar a resistência à tração na flexão, resistência à compressão axial e velocidade de propagação de ondas ultrassônicas após exposição de 16 semanas. Corpos de prova de 25 x 25 x 285 mm foram moldados para análise da variação dimensional e linear após exposição por até 42 dias. E para análise quantitativa de íons sulfatos, corpos de prova cilíndricos (100 x 50 mm) permaneceram por 15 e 20 meses em respectivo ambiente agressivo. Para verificar o desempenho à carbonatação foi realizada a avaliação da profundidade de carbonatação de corpos de prova de 40 x 40 x 160 mm expostos por até 18 semanas em câmara de carbonatação, e em corpos de prova cilíndricos de 100 x 50 mm expostos por 15 e 20 meses em câmara.

Com uma amostra de cada traço experimental que foi exposto durante 15 meses ao seu respectivo meio agressivo foram realizadas análises microestruturais de porosimetria através da intrusão por mercúrio (PIM), microestrutura das amostras através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), associada a espectrografia por dispersão de energia (EDS), espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX). A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em amostras de pasta que foram submetidas a exposição de carbonatação por 24 semanas e em imersão de solução de sulfato de sódio por 27 semanas.

Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente com o auxílio de software, verificando a existência de diferenças significativas entre os grupos de amostras.

A seguir, no Quadro 1, é apresentado o resumo dos procedimentos adotados nesse trabalho.

Quadro 1 – Resumo dos procedimentos adotados

(continua)

	Ensaio	Amostragem	Método / Equipamento
Caracterização da pasta no estado fresco	Temperatura de hidratação	4 repetições por traço	Calorímetro semi-adiabático
	Tempo de pega	1 repetição por traço	NBR 16607:2018
Caracterização do material no estado endurecido	Resistência à compressão	6 repetições por traço Idade: 28 dias	NBR 7215:2019
	Absorção de água por imersão		
	Índice de vazios Massa específica seca Massa específica saturada Massa específica real	4 repetições por traço Idade: 28 dias	NBR 9778:2009
	Absorção de água por capilaridade	4 repetições por traço Idade: 28 dias	NBR 9779:2012
Caracterização do material após exposição em ambiente agressivo		Ação de sulfatos	
	Variação dimensional e variação de massa de barras expostas à solução de sulfato de sódio	4 repetições por traço Leituras após 14, 28 e 42 dias	NBR 13583:2014
	Variação da massa de barras expostas à solução de sulfato de sódio	4 repetições por traço Leituras após 14, 28 e 42 dias	Balança com precisão de 0,01 g
	Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas	6 repetições por traço após 16 semanas	NBR 8802:2019
	Resistência à tração na flexão e compressão	6 repetições por traço após 16 semanas	NBR 13279:2005
	Teor de íons sulfatos	6 repetições por traço após 15 meses 6 repetições por traço após 20 meses	Adaptação do APHA Method 4500 SO ₄ ²⁻ (2018)
		Carbonatação	
	Profundidade de carbonatação	6 repetições por traço após 4, 6, 8, 10, 14 e 18 semanas 6 repetições por traço após 15 meses 6 repetições por traço após 20 meses	Colorimétrico com aspersão por fenolftaleína
		Análise da microestrutura	
	Análise termogravimétrica	1 amostra por traço exposto a sulfatos por 27 semanas 1 amostra por traço exposto a carbonatação por 24 semanas	Shimadzu – modelo TGA50 / PerkinElmer, modelo STA-8000
Difratometria de raios X	1 fragmento por traço exposto a sulfatos por 15 meses 1 fragmento por traço exposto a carbonatação por 15 meses	Shimadzu - modelo XRD-7000	

Quadro 1 – Resumo dos procedimentos adotados

(conclusão)

	Ensaio	Amostragem	Método / Equipamento
Caracterização do material após exposição em ambiente agressivo	Espectrometria por fluorescência de raios X	1 fragmento por traço exposto a sulfatos por 15 meses	Shimadzu - modelo EDX-720/800HS
		1 fragmento por traço exposto a carbonatação por 15 meses	
	Microscopia eletrônica de varredura com espectrografia por dispersão de energia	1 fragmento por traço exposto a sulfatos por 15 meses	Zeiss - modelo EVO MA 15
		1 fragmento por traço exposto a carbonatação por 15 meses	
Porosimetria por intrusão de mercúrio	1 fragmento por traço exposto a sulfatos por 15 meses	Quantachrome - modelo Poremaster 33	
	1 fragmento por traço exposto a carbonatação por 15 meses		

Fonte: Autoria própria (2022).

4.1 Materiais

Apresentam-se nessa seção os materiais utilizados na pesquisa, assim como a caracterização destes, indicando dados de fabricantes ou ensaios realizados.

4.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado foi o cimento Portland CP V-ARI (cimento Portland de alta resistência inicial), sendo escolhido por possuir menos adições. O cimento está em conformidade com a norma NBR 16697 (ABNT, 2018) e apresenta massa específica de 3,09 g/cm³. Nas Tabelas 3 e 4 são apresentadas suas características físicas, químicas e mecânicas.

Tabela 3 – Características físicas e mecânicas do cimento Portland CP V-ARI

Expansibilidade à quente (mm)	Tempo de pega (min)		Consistência normal (%)	Blaine (cm ² /g)	Finura (%)		Resistência à compressão (MPa)			
	Início	Fim			#200	#325	1 d	3 d	7 d	28 d
0,21	209	256	29,9	4.411	0,07	0,33	23,6	39,5	45,3	53,8

d: dias

Fonte: Fabricante (2019).

Tabela 4 – Composição química do cimento Portland CP V-ARI

Perda ao fogo (%)	Resíduo Insolúvel (%)	Equivalente Alcalino	CaO livre (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
3,62	0,81	0,69	0,97	4,46	19,28	3,00	61,86	2,59	2,95

Fonte: Fabricante (2019).

4.1.2 Fluorsilicato de sódio

O composto fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) obtido é um produto químico comercializado na forma de pó cristalino, sendo as informações técnicas apresentadas na Tabela 5 e a caracterização química na Tabela 6, ambas fornecidas por fabricante.

Tabela 5 – Caracterização do fluorsilicato de sódio

Aspecto	Sólido
Odor	Inodoro
pH	3,0 – 3,7 (solução saturada 1%)
Ponto de fusão	500 °C
Densidade	2,68 g/cm ³
Solubilidade	0,652 (g/100g H ₂ O)

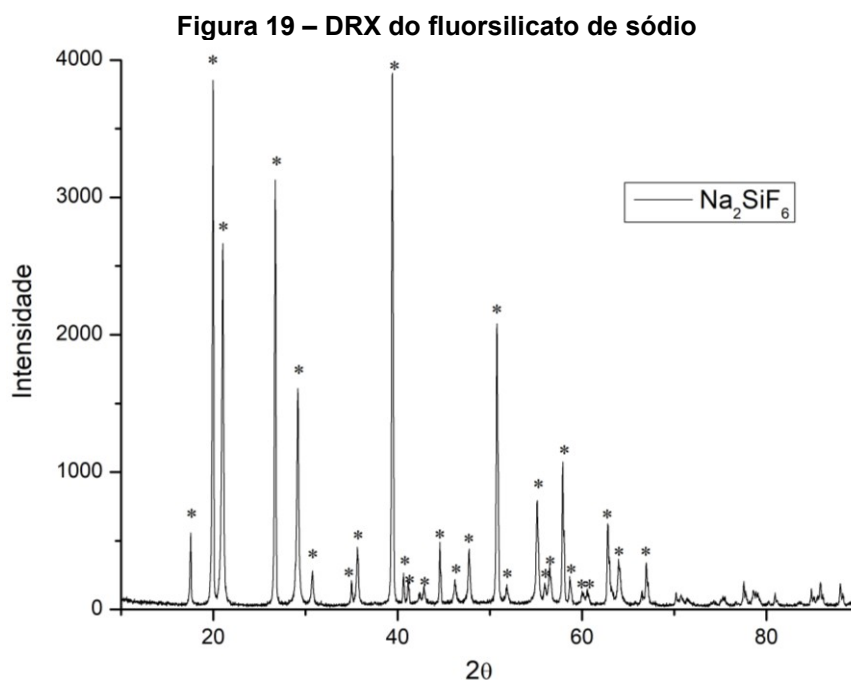
Fonte: Fabricante (2019).

Tabela 6 – Caracterização química do fluorsilicato de sódio

Elemento	Na_2SiF_6	HCl	Fe	Cl	SO_4	Perda por secagem	Insolúveis em água	Pb	F
(%)	98 – 100	0,10	0,02	0,15	0,25	0,30	0,50	0,01	59 – 60,5

Fonte: Fabricante (2019).

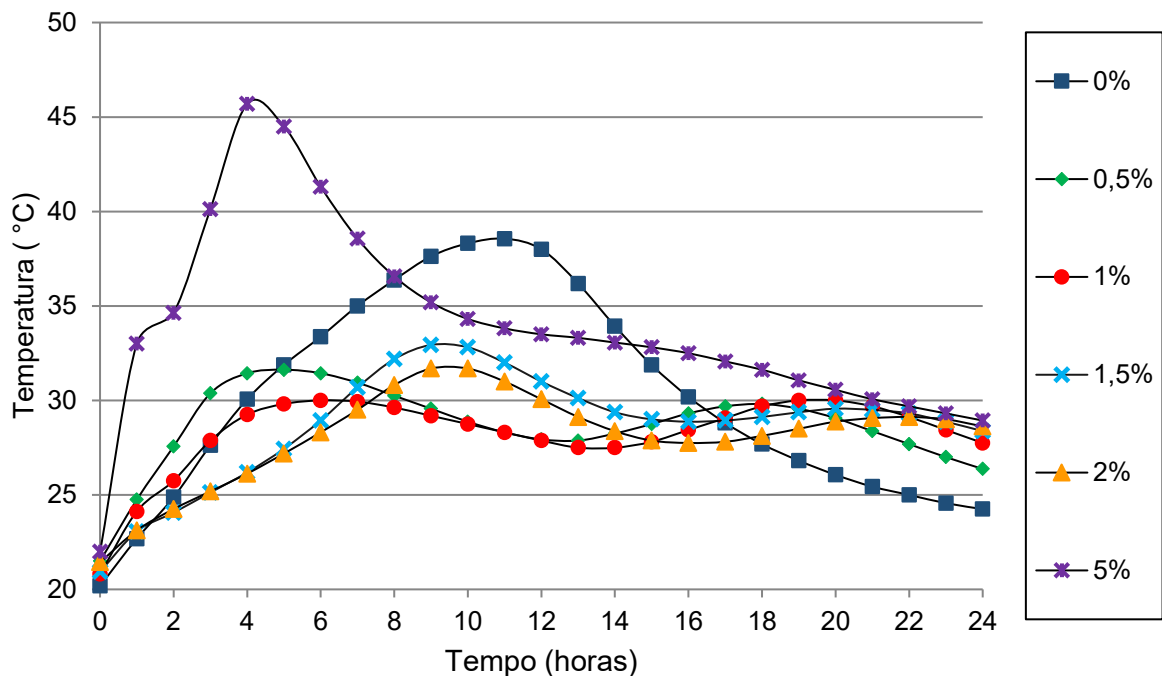
Foi realizado análise de DRX de uma amostra do composto utilizado no estudo, conforme apresentado na Figura 19, apresentado os picos indicados coerentes ao comparar com outros estudos, como Ndiaye *et al.* (2022) e Singh e Moharil (2020).



Fonte: Autoria própria (2022).

Para a determinação do teor de fluorsilicato de sódio a ser adicionado foi realizado ensaio de resistência à compressão em corpos de prova de argamassa com traço 1:3 (cimento:areia) com a relação água/cimento de 0,55 (valor de a/c intermediário que foi adotado em estudo). Considerando o mesmo a/c foram avaliadas em pastas a influência dos diferentes teores de fluorsilicato de sódio no desenvolvimento da temperatura de hidratação (Figura 20) e do espalhamento (Figura 21). Para avaliar a influência da adição de fluorsilicato de sódio foram consideradas as seguintes adições: 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 5% em relação à massa de cimento.

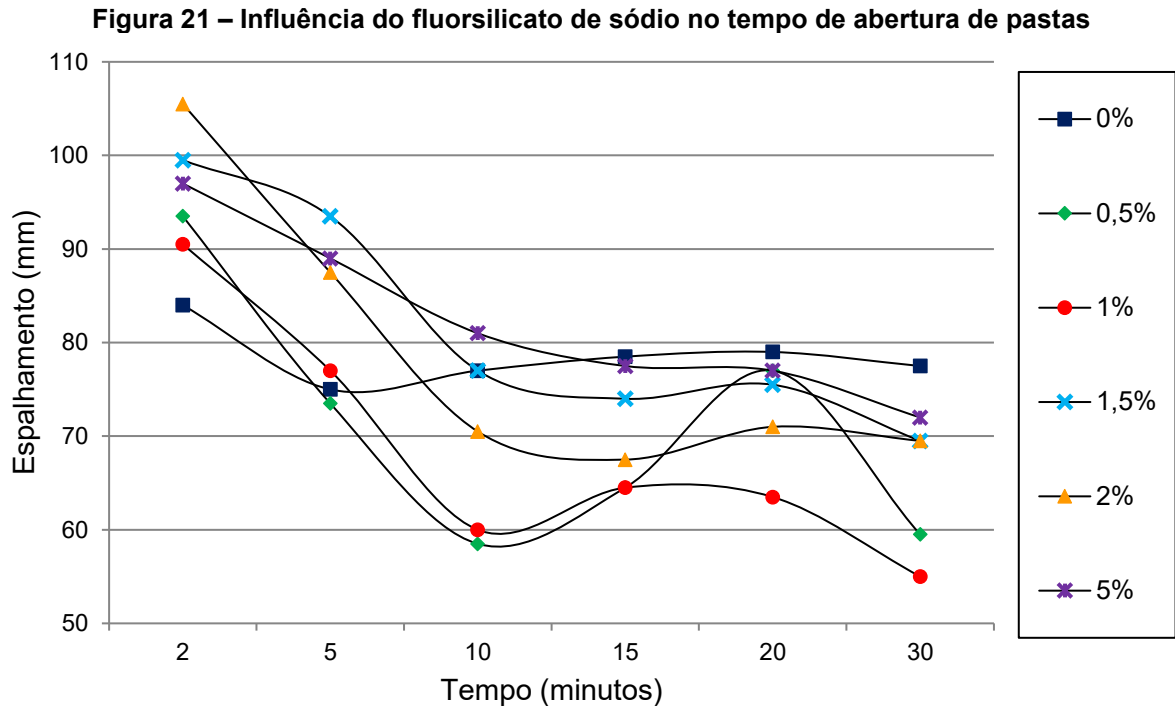
Figura 20 – Influência de diferentes teores de fluorsilicato de sódio na temperatura de hidratação



Fonte: Autoria própria (2019).

As temperaturas foram registradas por meio de calorímetro semi-adiabático seguindo as mesmas condições descritas no item 4.3.1. Através do desenvolvimento da temperatura de hidratação durante o período de 24 horas foi observado que entre 0,5% e 2% de adição de fluorsilicato de sódio há uma tendência de diminuição dos picos de temperatura durante o processo de hidratação, e as temperaturas se mantêm altas por um período maior do que a pasta referência. O teor de 5% demonstra um comportamento particular, atingindo temperaturas maiores do que a referência e em um tempo menor, tal comportamento condiz com o identificado por Wang *et al.* (2017) que indicam que um alto teor de fluorsilicato de sódio aumenta a dissolução de Ca^{2+}

devido a maior concentração de F^- , promovendo a dissolução do silicato e reduzindo o tempo de pega. As curvas similares ao desenvolvimento da hidratação da pasta referência são as adições de 1,5% e 2%, sendo a adição de 1,5% com menor variação de temperatura ao comparar com a referência.



Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores médios dos diâmetros medidos para o espalhamento através do mini cone de Kantro apresentados na Figura 21 demonstram que a adição de fluorsilicato de sódio apresenta inicialmente um maior espalhamento e com o passar do tempo as pastas com a adição se tornam mais consistentes. A pasta com adição de 2% é a que apresenta maior diferença em relação a consistência na leitura inicial, e as adições de 0,5% e 1% apresentam comportamento mais próximo a referência nos primeiros 5 minutos. Após 10 minutos a consistência das pastas com adição de 1,5% e 5% são mais próximas a pasta referência.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em corpos de prova de 50 mm x 100 mm confeccionados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019), sendo mantidos após desmoldagem por 28 dias em câmara úmida até a data de ensaio. Na Tabela 7 são apresentados os valores médios (para 6 corpos de prova) de resistência à compressão com as variações de adição do fluorsilicato de sódio definidas.

Tabela 7 – Valores médios de resistência à compressão para diferentes teores de fluorsilicato de sódio

Teor de adição de fluorsilicato de sódio (%)	RC ¹ (MPa)	SD ² (MPa)	CVar ³ (%)
0	20,6 ^{AB}	2,4	11,7
0,5	25,8 ^B	3,3	12,7
1,0	23,9 ^B	3,5	14,7
1,5	23,2 ^{AB}	4,5	19,4
2,0	20,8 ^{AB}	1,8	8,6
5,0	17,7 ^A	0,9	5,1

¹ Resistência à compressão

² Desvio padrão

³ Coeficiente de variação

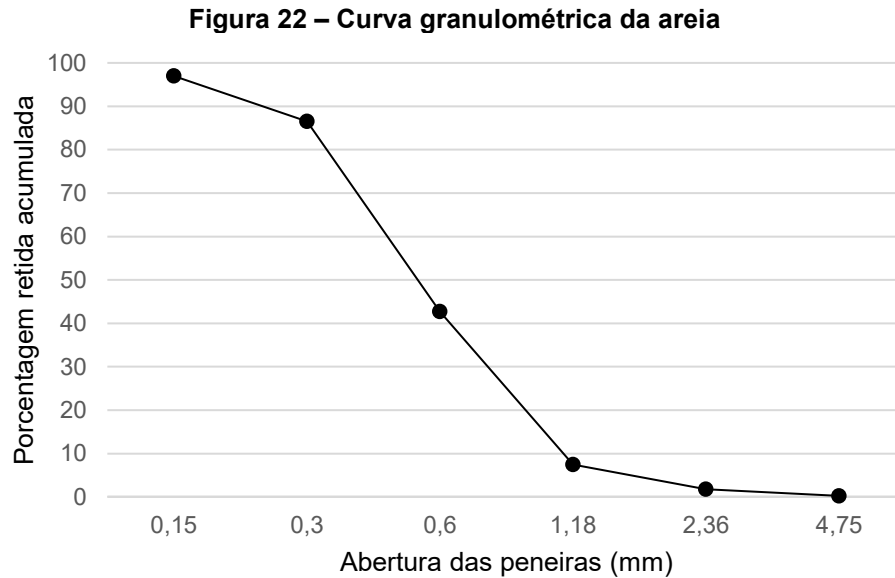
* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: A autoria própria (2019).

A resistência à compressão para diferentes teores de adição de fluorsilicato de sódio, apresentou diferenças significativas ao comparar os resultados da adição de 0,5% e 1% com relação a argamassa com 5%. Para as demais comparações não houve diferença estatística. Há um ligeiro aumento nas médias de resistência à compressão com a adição de fluorsilicato de sódio até o teor de 1,5%. Percebe-se que a partir de 2% de adição a resistência apresenta uma queda em seu valor médio caracterizando um possível teor crítico de adição em relação a resistência à compressão. Como não há diferença significativa entre os teores de 0,5%, 1%, 1,5% e 2%, considerou-se estudos anteriores de Appelbaum, Stewart e Hartwell (2012) e Wang *et al.* (2017) os quais identificaram melhores condições para adição entre 1 e 2% de fluorsilicato de sódio. Segundo Wang *et al.* (2021) altos teores de fluorsilicato de sódio promovem diminuição na resistência à compressão do concreto. Considerando que nas análises das pastas o teor de 1,5% demonstra comportamento mais próximo à referência em consistência e desenvolvimento da temperatura de hidratação, o teor de adição escolhido para dar continuidade a pesquisa foi o valor de 1,5%.

4.1.3 Areia

Foi utilizada areia natural de uma beneficiadora da região de Curitiba, classificada por esta como areia fina. A curva granulométrica da areia é apresentada na Figura 22, obtida de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003).



Fonte: Aatoria própria (2019).

O diâmetro de partícula máxima da areia é igual a 2,4 mm e seu módulo de finura igual a 2,36, o qual de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009) se enquadra na zona ótima para agregado miúdo utilizado em concretos. A massa específica da areia é igual a 2,62 g/cm³ conforme determina o ensaio na NBR NM 52 (ABNT, 2009).

4.1.4 Superplastificante

Utilizou-se como aditivo o superplastificante à base de policarboxilato. Sua dosagem foi definida previamente em estudos para ser utilizada nas argamassas com relação água/cimento de 0,40. O percentual de aditivo utilizado foi de 0,25%, e foi definido com o objetivo de ajustar o abatimento das argamassas através de incorporações em diferentes níveis avaliando o seu ponto de saturação. A densidade do aditivo é de 1,1 g/cm³. Segundo Gu, Jin e Zhou (2016) os agentes redutores de água podem reduzir de forma considerável a difusão do CO₂ nos materiais cimentícios, o que ocorre principalmente pelo fato de se reduzir a relação água/cimento e diminuindo consequentemente a porosidade do material.

4.1.5 Água

A água utilizada na produção da argamassa é proveniente da rede de abastecimento da SANEPAR, de Curitiba, Paraná.

4.2 Dosagem da argamassa

Para a dosagem da argamassa foi definido o traço de 1:3 (cimento:areia) conforme norma NBR 7215 (ABNT, 2019), utilizando a adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio em relação à massa de cimento conforme estudos anteriores. Optou-se por produzir argamassas pelo fato de resultarem em menores corpos de prova, e de acordo com Pauletti, Possan e Dal Molin (2007) e Gu, Jin e Zhou (2016) minimiza-se dessa forma a influência do agregado graúdo, por exemplo, na frente de carbonatação. Considerando ainda, que a análise da argamassa a frente de carbonatação é mais definida (NEVILLE, 2016), diversos trabalhos optaram por corpos de prova de argamassa em ensaios de carbonatação (GERVAIS *et al.*, 2004; KULAKOWSKI, 2002; PAPADAKIS, 2000; PAULETTI, 2009).

Foram estabelecidas três relações água/cimento, 0,40 para obtenção de um material menos poroso, 0,55 uma relação intermediária (sendo comumente utilizado em concretos convencionais) e 0,70 com o objetivo de obter um material mais poroso. Conforme Pauletti (2009) as relações de a/c 0,40, 0,55 e 0,70 compreendem os três níveis de resistência, sendo esses níveis, respectivamente, o alto, intermediário e baixo. O traço com relação água/cimento de 0,40 teve adição de 0,25% de superplastificante para obter melhor fluidez na argamassa. O delineamento experimental é apresentado na Tabela 8, de acordo com nomenclatura utilizada para a caracterização das amostras e é apresentado o índice de consistência realizado conforme recomendações da NBR 7215 (ABNT, 2019).

Tabela 8 – Delineamento experimental

Nomenclatura	Traço (cimento:areia)	Fator a/c	Teor de fluorsilicato de sódio (%)	Consumo de cimento (kg/m ³)	Índice de consistência (mm)
T040	1:3	0,40	0	535	234
T040F	1:3	0,40	1,5	535	233
T055	1:3	0,55	0	495	256
T055F	1:3	0,55	1,5	495	254
T070	1:3	0,70	0	461	316
T070F	1:3	0,70	1,5	461	307

Fonte: Autoria própria (2019).

A moldagem dos corpos de prova foi realizada imediatamente após a mistura em misturador mecânico, com os moldes previamente untados com óleo mineral. A

moldagem dos corpos de prova cilíndricos de 50 x 100 mm seguiu o recomendado pela NBR 7215 (ABNT, 2019), com o depósito da argamassa nos moldes realizado com o auxílio de uma espátula, em quatro camadas aproximadamente semelhantes em quantidade, sendo em cada camada aplicado 30 golpes com soquete para o adensamento. A camada superior é rasada após o último adensamento e então os corpos de prova são alocados em câmara úmida até a desmoldagem.

A confecção dos corpos de prova prismáticos de 40 x 40 x 160 mm e de 25 x 25 x 285 mm foi executada com a colocação da argamassa nas formas em duas camadas aproximadamente iguais, cada uma das camadas adensada com auxílio do soquete.

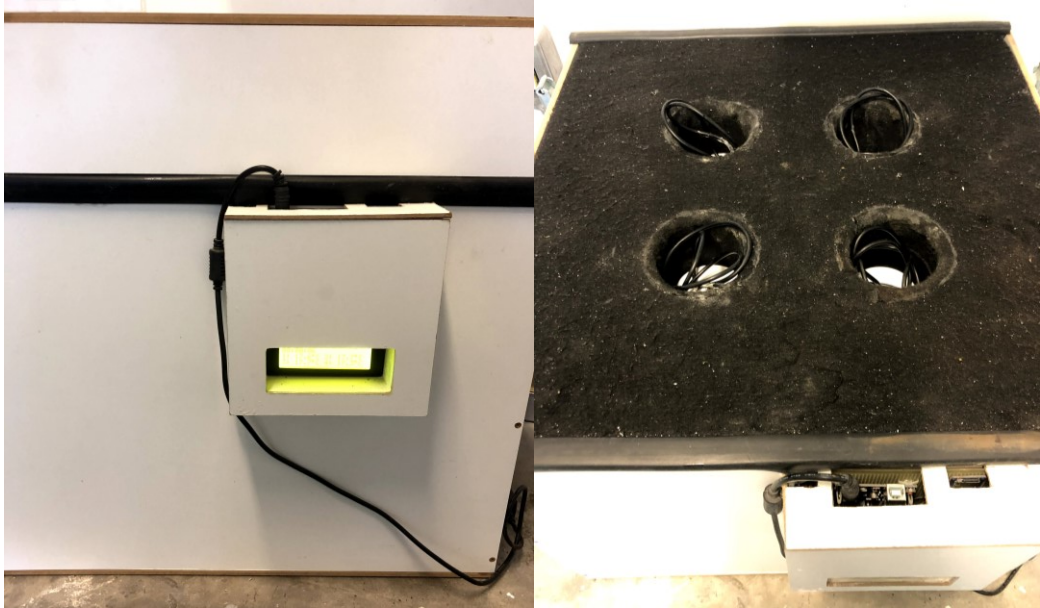
4.3 Caracterização do material no estado fresco

Para análise da influência no estado fresco da adição de fluorsilicato de sódio em diferentes relações água/cimento foram realizados ensaios de caracterização para determinar a temperatura de hidratação e o tempo de pega. Para ambas as análises foram executadas pastas compostas de cimento, água e fluorsilicato de sódio. Os materiais seguiram o que foi definido no delineamento experimental na Tabela 8 de acordo com as variações de a/c e de adição de fluorsilicato de sódio, porém sem adição de areia e superplastificante.

4.3.1 Temperatura de hidratação

Este ensaio visa analisar a variação da temperatura das pastas através de um calorímetro semi-adiabático adaptado (Figura 23), que faz leituras da temperatura através de sensor a cada um minuto. Os sensores são capazes de leitura de temperatura na faixa de -55 °C a 125 °C, com precisão de $\pm 0,5$ °C. Foram analisadas quatro amostras para cada uma das variáveis. O ensaio foi realizado por 24 horas e o laboratório foi mantido a temperatura de 23 °C durante a realização do ensaio.

Figura 23 – Calorímetro semi-adiabático



Fonte: Autoria própria (2019).

4.3.2 Tempo de pega

Para a determinação do tempo de início e fim de pega foi utilizado o aparelho de Vicat (Figura 24), operado manualmente, sendo o preparo das amostras conforme procedimento da NBR 16606 (ABNT, 2018). Após 30 minutos do preparo foram iniciadas as leituras com intervalo inicial de 10 minutos para cada leitura, sendo que próximo ao final do ensaio o intervalo das leituras foi reduzido a 5 minutos.

Figura 24 – Determinação de início e fim de pega



Fonte: Autoria própria (2022).

O tempo de início e de fim de pega foi calculado e ensaiado de acordo com a norma NBR 16607 (ABNT, 2018). Após o momento que foi constatado o início da

pega, o molde cheio foi invertido e a agulha de Vicat trocada para iniciar a determinação do fim de pega. Foram realizadas duas repetições para verificação do tempo de início e fim de pega.

4.4 Caracterização do material no estado endurecido

Para a caracterização do material no estado endurecido foram realizados ensaios de resistência à compressão, absorção de água por imersão, índice de vazios, massa específica seca, massa específica saturada, massa específica real e absorção de água por capilaridade. Todos os ensaios foram realizados em amostras de argamassa.

4.4.1 Resistência à compressão

Para a manufatura dos corpos de prova foram utilizados moldes cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, sendo moldados seis corpos de prova por mistura realizada. Após 28 dias de cura em câmara úmida os corpos de prova foram ensaiados, seguindo a norma NBR 7215 (ABNT, 2019). O equipamento utilizado foi a máquina universal EMIC, modelo DL 3000 com aquisição de dados por computador. Os corpos de prova foram capeados com peças de neoprene envoltos por formas de aço (em forma de capacete) para que cada corpo de prova fique centrado no eixo do carregamento.

4.4.2 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica

Para a realização dos ensaios foram moldadas amostras cilíndricas de 50 x 100 mm, analisando quatro repetições por mistura. Os ensaios foram realizados com amostras na idade de 28 dias e o procedimento de ensaio seguiu a norma NBR 9778 (ABNT, 2009) para a determinação das massas. Através desse ensaio foi possível caracterizar a absorção de água por imersão, o índice de vazios, massa específica da amostra seca, massa específica da amostra saturada e massa específica real.

4.4.3 Absorção de água por capilaridade

Para a determinação da absorção de água por capilaridade foram moldados, em corpos de prova cilíndricos de 50 x 100 mm, quatro amostras referentes a cada composição. A determinação seguiu o procedimento da NBR 9779 (ABNT, 2012)

obtendo como resultado a absorção após 3 h, 6 h, 24 h, 48 h e 72 h. Além da absorção de água por capilaridade normatizada, com os dados desse ensaio foi calculada a absortividade das argamassas, de acordo com a Eq. 10 descrita por Nepomuceno (2003):

$$S = \frac{V_w}{A \cdot \sqrt{T}} \quad (10)$$

Onde:

S: absortividade (g/cm².min^{1/2});

V_w: volume de água absorvida pelo corpo de prova (m_{sat-72h} – m_s) (g);

A: área da seção transversal (cm²);

T: tempo (minutos).

A absortividade é um parâmetro relacionado a velocidade de penetração da água nos momentos iniciais, e dependerá das características superficiais da argamassa (SANTOS; FONTES; LIMA, 2017).

4.5 Avaliação e estudo das características após exposição à íons sulfatos

Para análise da argamassa com adição de fluorsilicato de sódio foi avaliado o comportamento do material em exposição à íons sulfatos para todas as composições, anteriormente descritas na Tabela 8, com exceção do ensaio de variação dimensional e de massa, o qual adotou um traço descrito na Tabela 9 conforme recomendação da respectiva norma.

4.5.1 Determinação da variação dimensional

O método para análise da variação dimensional dos corpos de prova expostos a solução de sulfato de sódio seguiu as recomendações da NBR 13583 (ABNT, 2014). A normativa recomenda que o traço da argamassa seja de 1:3,2 (cimento:areia) com a/c de 0,60, o que difere dos demais traços adotados no estudo. Por questões de logística e disponibilidade de moldes, para essa análise foi utilizada a dosagem recomendada, sendo então o traço e suas características apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Dosagem para análise da variação dimensional

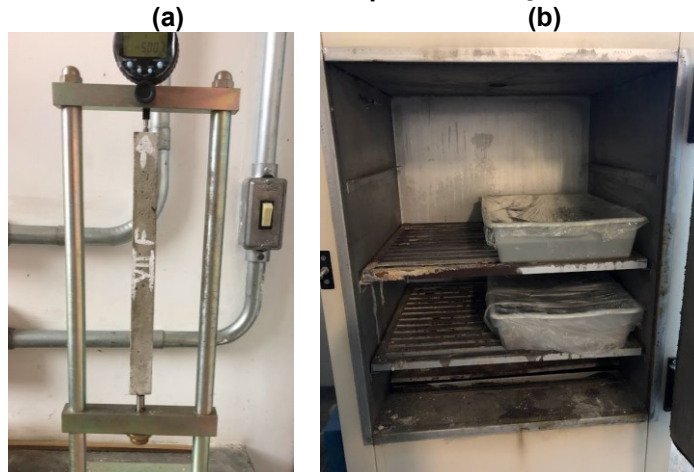
Nomenclatura	Traço (cimento:areia)	Fator a/c	Teor de fluorsilicato de sódio (%)	Consumo de cimento (kg/m ³)	Índice de consistência (mm)
T060	1:3,2	0,60	0	466	265
T060F	1:3,2	0,60	1,5	466	264

Fonte: Autoria própria (2022).

Foram moldadas 8 amostras para cada traço, sendo 4 desses corpos de prova direcionados a água saturada com cal e os outros 4 em solução agressiva de sulfato de sódio. Corpos de prova prismáticos de argamassa com dimensões de 25 x 25 x 285 mm foram moldados para análise da variação dimensional e de massa, sendo mantidos em câmara úmida por 2 dias até a desmoldagem, e então foram condicionados durante 12 dias em tanque com água saturada com cal, em laboratório com temperatura controlada em 23 °C. O preparo da solução de sulfato de sódio seguiu as recomendações da NBR 13583 (ABNT, 2014). Foi adicionado 100 g de Na₂SO₄ anidro com 800 ml de água destilada, adicionando a quantidade suplementar de água destilada até completar 1 litro de solução. Após completa homogeneização com auxílio de um bastão de vidro, foi medido o pH da solução o qual resultou em 7. A solução permaneceu por 24 horas em ambiente com temperatura controlada de 23 °C antes do uso.

Após o período de cura foi realizado a leitura inicial do comprimento da barra no extensômetro (Fig. 25a), para posterior depósito em respectiva exposição. Os recipientes foram cobertos com filme plástico para minimizar a evaporação (Figura 25b) e mantidos em estufa a 40 °C.

Figura 25 – Em (a) leitura inicial da barra em extensômetro, em (b) bandejas com as barras em imersão a sua respectiva solução



Fonte: Autoria própria (2022).

Foram realizadas leituras dos comprimentos das barras aos 14, 28 e 42 dias. Para a realização das leituras os corpos de prova foram retirados da solução e permaneceram por 10 minutos em ambiente com temperatura de 23 °C até o momento da leitura. Para a aferição no extensômetro, antes de cada leitura foi realizada a calibração utilizando a barra-padrão. Os corpos de prova foram posicionados sempre com a mesma extremidade voltada para cima, e a menor medida foi anotada após rotacionado lentamente as amostras. O instrumento de medição possui precisão de 0,001 mm.

A expansão individual foi calculada, conforme indicação da normativa, sendo apresentado na Equação 11.

$$E_i = \frac{(L_x - L_0)}{L_e} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde:

E_i : expansão individual (%);

L_x : leitura realizada na idade x correspondente (mm);

L_0 : leitura inicial (mm);

L_e : comprimento efetivo da barra (mm).

A expansão média foi calculada considerando a média dos valores individuais dos quatro corpos de prova submetidos a mesma solução. Com os valores médios foi possível obter a expansão resultante, comparando o resultado das amostras submetidas a solução de sulfato de sódio com as amostras submetidas a solução saturada com cal, conforme Equação 12.

$$A_e = E_s - E_a \quad (12)$$

Onde:

A_e : expansão resultante (%);

E_s : expansão média das barras curadas em solução agressiva de sulfato de sódio (%);

E_a : expansão média das barras curadas em água saturada com cal (%).

4.5.2 Determinação da variação de massa

A análise da variação de massa foi avaliada nos corpos de prova submetidos a determinação da variação dimensional. Após a leitura em extensômetro, os corpos de prova foram pesados em balança com precisão de 0,01 g antes de retornar para o recipiente com a solução, sendo realizadas leituras de massa com 14, 28 e 42 dias de exposição. A finalidade foi observar a possibilidade de perda de massa após a exposição em solução de sulfato de sódio.

4.5.3 Determinação da velocidade da propagação da onda ultrassônica

Para a análise foram moldados 6 corpos de prova para cada traço definido nas Tabelas 8 e 9. Corpos de prova de dimensão de 40 x 40 x 160 mm foram moldados com argamassa para avaliação da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, da resistência à tração na flexão e resistência à compressão axial do material cimentício após exposição a solução com sulfato de sódio. O processo de cura, o qual totalizou 14 dias, foi o mesmo das amostras de 25 x 25 x 285 mm. O preparo da solução de 10% de sulfato de sódio seguiu as mesmas diretrizes mencionadas acima e o teor de 10% de solução foi escolhido com base em outros estudos que também utilizaram esse teor, como Demir, Güzelkücük e Sevim (2018), In *et al.* (2016), Li *et al.* (2013), Uysal e Sumer (2011) e Yang *et al.* (2020). Os corpos de prova permaneceram em recipiente plástico fechado (Figura 26) imersos em solução de sulfato de sódio à temperatura ambiente durante 16 semanas até a data de ensaio. Durante o período de ensaio foi acompanhado a densidade da solução com o objetivo de que essa permanecesse constante, igual a 1,6 g/cm³.

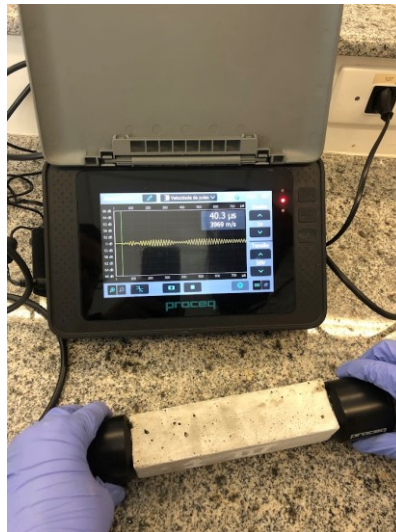
Figura 26 – Corpos de prova imersos em recipiente com solução de sulfato de sódio



Fonte: Autoria própria (2022).

A velocidade da propagação da onda ultrassônica foi realizada conforme indicação da norma NBR 8802 (ABNT, 2019), com equipamento da marca Proceq, modelo Pundit PL-2 e frequência de 54 kHz e transdutores com diâmetro de 50 mm. O equipamento foi calibrado antes de cada análise, e a determinação foi realizada através de transmissão direta conforme observado na Figura 27, após 16 semanas de exposição a solução de sulfato de sódio.

Figura 27 – Equipamento para determinação da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas



Fonte: Autoria própria (2022).

Com o uso de equipamento de ultrassom é possível obter o tempo levado entre a emissão e recepção do pulso ultrassônico entre as faces do corpo de prova, sendo possível o cálculo da velocidade da propagação da onda conforme Equação 13.

$$V = \frac{L}{t} \quad (13)$$

No qual:

V: velocidade de propagação da onda ultrassônica (m/s);

L: distância entre os eixos e/ou as faces dos transdutores (m);

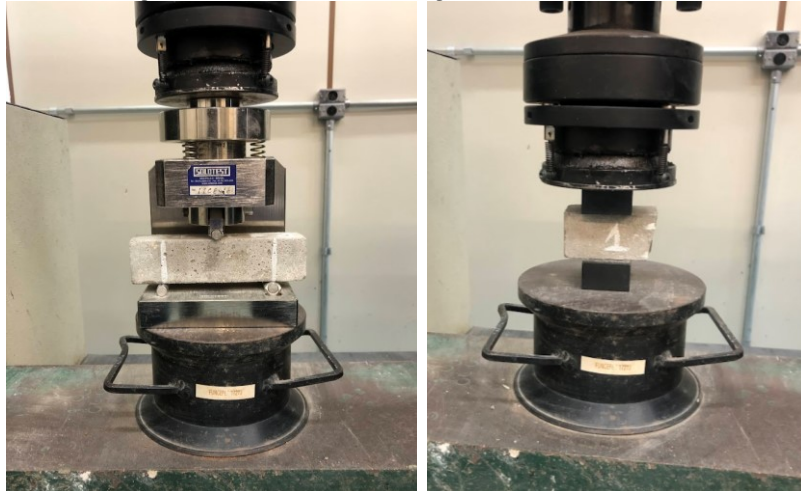
t: o tempo decorrido desde a emissão da onda até a sua recepção (s).

4.5.4 Determinação da resistência mecânica

A determinação da resistência à tração na flexão e da resistência à compressão foi realizada nas 6 amostras por traço que passaram pelo ensaio de

velocidade de propagação de ondas ultrassônicas. O ensaio seguiu os requisitos da NBR 13279 (ABNT, 2005), sendo realizado primeiro o ensaio de resistência à tração na flexão e com as metades da ruptura dessa análise foi realizado o ensaio de resistência à compressão (Figura 28) em máquina universal EMIC, modelo DL 3000 com aquisição de dados por computador.

Figura 28 – Determinação da resistência à tração na flexão e resistência à compressão



Fonte: Autoria própria (2022).

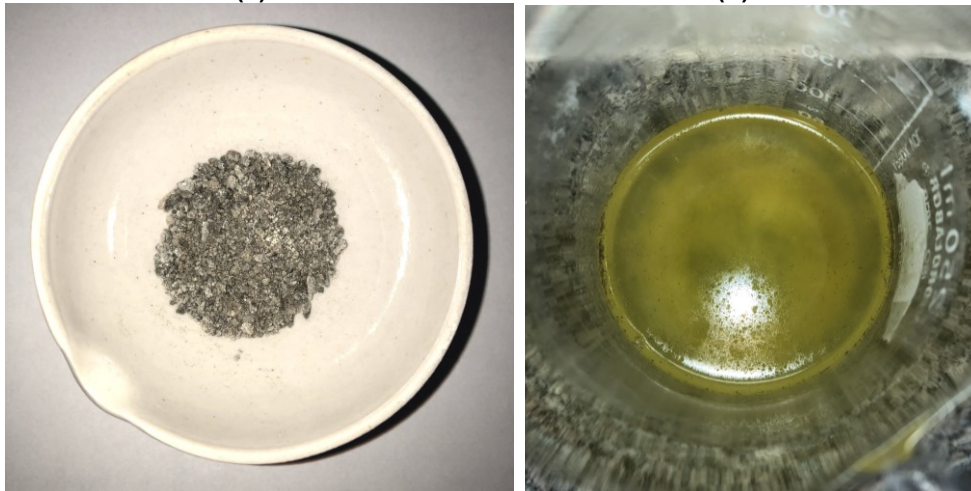
4.5.5 Determinação quantitativa de sulfatos

O procedimento para a determinação quantitativa de sulfatos foi baseado na adaptação da APHA Method 4500 SO_4^{2-} (2018). O método apresenta um procedimento de determinação do teor de sulfatos em cimento similar a norma ASTM C 114 - *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement* (2018). A diferença entre os métodos está no procedimento de cálculo da quantidade de sulfatos, sendo que na ASTM C 114 (2018) primeiro é determinado o teor de SO_3^- para então determinar o teor de SO_4^{2-} .

Os corpos de prova para análise foram moldados seguindo as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 2019) em corpos cilíndricos de 50 x 100 mm e permaneceram por cura em câmara úmida durante 28 dias. Foram moldados 12 corpos de prova para cada traço definido na Tabela 8, dos quais 6 foram destinados a exposição em solução de sulfato de sódio por 15 meses e outros 6 corpos de prova por durante 20 meses. Após o período de cura os corpos de prova foram depositados em recipiente com 10% de solução de Na_2SO_4 (sulfato de sódio), solução essa que teve preparo como foi indicado em 4.5.1. Durante o período de análise não foi constatado evaporação da solução.

Para a execução do ensaio foram retiradas amostras de 5 ± 2 g (m_{inicial}) de cada corpo de prova submetido a solução de sulfato de sódio. Uma única amostra foi extraída de cada corpo de prova da sua região superficial, com profundidade de retirada entre 0 e 5 mm, através de desagregação mecânica (com auxílio de talhadeira e martelo). Essas amostras foram primeiramente moídas com auxílio de pistilo e posteriormente peneiradas, sendo utilizado os fragmentos com dimensão inferior a $850 \mu\text{m}$ (Figura 29a). Em um béquer foi adicionado a amostra e 25 ml de água destilada, e na sequência aos poucos foi adicionado 10 ml de ácido clorídrico, misturando com o auxílio de uma haste de vidro. Na sequência foi adicionado 15 ml de água destilada quente e foi aguardado 15 minutos para iniciar a filtração (Figura 29b).

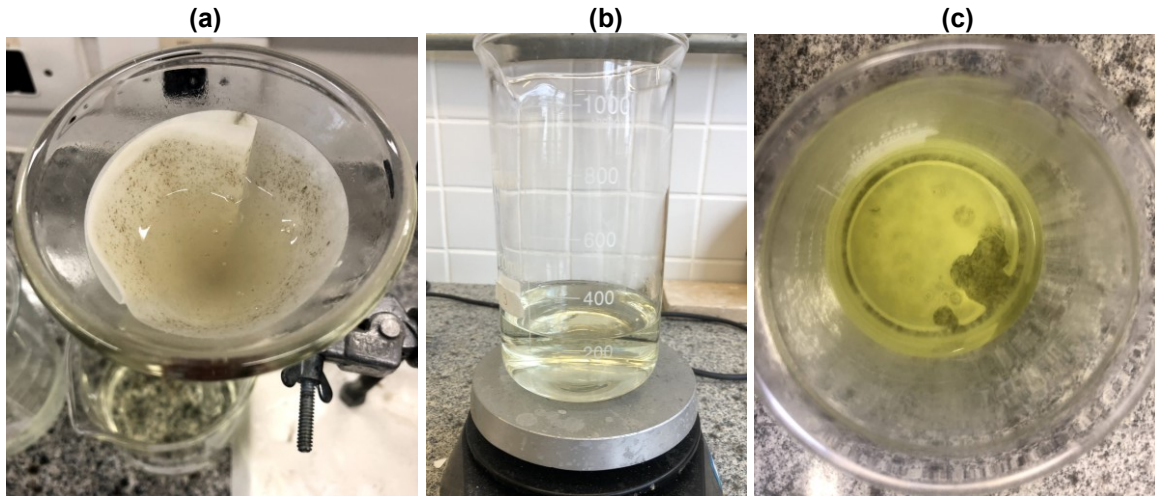
Figura 29 – Amostra moída sendo preparada para ensaio (a) e solução da amostra após adição de ácido clorídrico e água destilada (b)



Fonte: Autoria própria (2020).

No processo de filtração (Figura 30a) através de filtro de papel de média porosidade (teor de cinza de $0,00009$ g) os resíduos foram lavados com água destilada quente e o volume da solução passou para 250 ml. O conteúdo diluído foi aquecido (Figura 30b) até a ebulição e então foi adicionado lentamente 10 ml de BaCl_2 (100 g/l), mantendo a ebulição até a formação dos precipitados (Figura 30c).

Figura 30 – Etapa de (a) filtração, em (b) processo de aquecimento e em (c) precipitado formado



Fonte: Autoria própria (2020).

Em seguida as soluções foram levadas ao banho-maria (Figura 31a) com temperatura de 75 °C por 12 horas, mantendo o volume original constante do equipamento. Após o período a solução foi filtrada (Figura 31b) com filtro de papel de porosidade média. A solução foi descartada e o papel filtro com o material retido foi depositado em cadinho e levado ao forno-mufla a 800 °C por 30 minutos para calcinar (Figura 31c).

Figura 31 – Etapa de (a) banho-maria, em (b) material retido pós filtração (c) material na mufla



Fonte: Autoria própria (2020).

Após resfriarem as amostras foram pesadas ($m_{\text{calcinada}}$), obtendo assim o teor de sulfatos presente em cada amostra através da Equação 14:

$$\text{SO}_4^{-2} = \left(\frac{m_{\text{calcinada}} \cdot 0,4116}{m_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (14)$$

Onde:

SO_4^{-2} : quantidade de sulfatos em %;

$m_{\text{calcinada}}$: massa calcinada após forno mufla (g);

m_{inicial} : massa da amostra inicial retirada do corpo de prova (g).

4.6 Avaliação e estudo das características após exposição à carbonatação

Para análise da argamassa com adição de fluorsilicato de sódio foi avaliado o comportamento do material em que ficou exposto à carbonatação, sendo todas as composições, anteriormente descritas na Tabela 8 analisadas. Para essa análise os ensaios foram divididos de acordo com o tempo de exposição em curta duração e longa duração, devido aos procedimentos adotados.

4.6.1 Determinação da profundidade de carbonatação

Para avaliar o desenvolvimento da profundidade de carbonatação, com exposição de curta duração, foram moldados corpos de prova prismáticos de 40 x 40 x 160 mm. O processo de cura úmida dos corpos de prova durou 28 dias, e após a cura esses foram submetidos à um pré-condicionamento em sala climatizada a 23 °C. Foi aguardado a estabilização de massa dos corpos de prova, e então foram envolvidos por filme plástico para serem acomodados durante 14 dias em sala climatizada para promover a estabilização da umidade interna das amostras. Ao finalizar a etapa de pré-condicionamento os corpos de prova foram selados com tinta epóxi, permanecendo apenas duas faces expostas (de lados opostos) à exposição do CO_2 (Figura 32), com o objetivo de direcionar o fluxo da difusão.

Figura 32 – Corpos de prova com aplicação de tinta epóxi



Fonte: Autoria própria (2022).

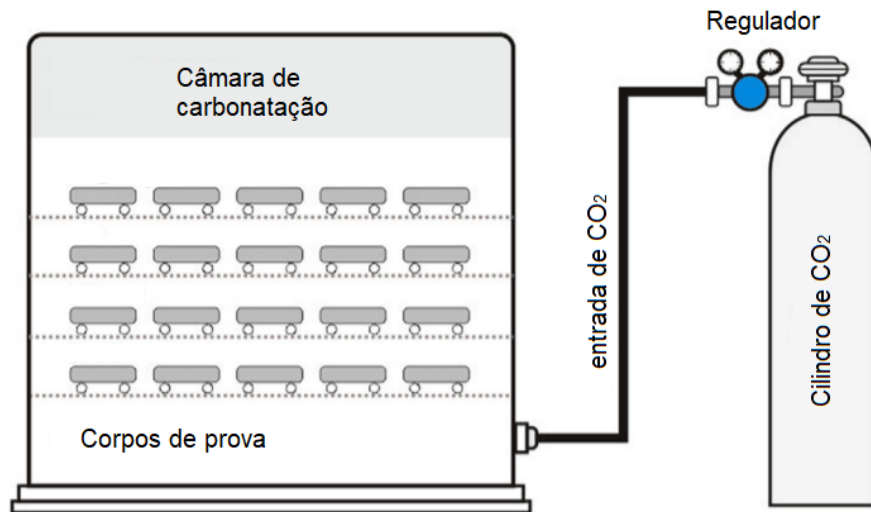
Após a aplicação de tinta epóxi os corpos de prova foram alojados em câmara de carbonatação (Figura 33 e 34). A câmara de carbonatação foi desenvolvida no Laboratório de Materiais de Construção da UTFPR Ecoville, e é composta por uma caixa de madeira compensada revestida interna e externamente por fibra de vidro com resina de poliuretano, com porta vedada sob pressão. Internamente, conta com prateleiras e com serpentina de cobre perfurada localizada na parede do fundo e na parte superior da câmara para dispersar o CO₂. Na parte inferior estão localizados dois sistemas de ventilação para forçar a circulação internamente. Um sistema eletrônico foi instalado internamente com sensores para medir a concentração de CO₂, umidade e temperatura por minuto.

Figura 33 – Câmara de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 34 – Esquema da câmara de carbonatação



Fonte: Adaptado de Moon e Choi (2019).

Através de um sensor há registros de concentração de CO₂, umidade e temperatura na câmara de carbonatação. Na Tabela 10 são apresentados os valores médios de concentração de CO₂, umidade e temperatura durante os meses de ensaio.

Tabela 10 – Valores médios de concentração de CO₂, temperatura e umidade para ensaio de curta duração e o desvio padrão dos parâmetros

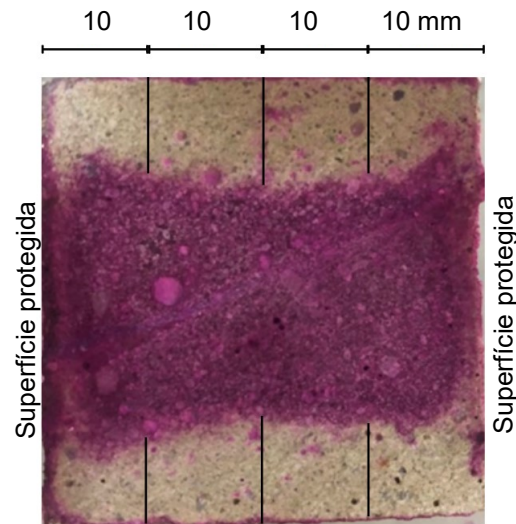
Concentração de CO ₂ (%)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
0,21 (0,04)	19,2 (1,67)	64,4 (13,92)

Fonte: Autoria própria (2022).

Para a análise da profundidade de carbonatação foi utilizado um colorimétrico com aspersão por fenolftaleína, avaliando a evolução em um mesmo corpo de prova durante semanas. Foram analisados 6 corpos de prova para cada traço da Tabela 8, sendo as leituras de profundidade verificadas após 4, 6, 8, 10, 14 e 18 semanas. Na respectiva data de ensaio as amostras foram retiradas da câmara de carbonatação e com o auxílio de serra circular de bancada foi possível obter fatias de 20 mm para a análise colorimétrica, o restante do corpo de prova foi selado com tinta na face de corte e retornou para a câmara para a continuidade do teste.

O indicador colorimétrico utilizado foi preparado com 1% de fenolftaleína, 29% de água destilada e 70% de álcool etílico. Na amostra fragmentada foi aspergido a solução de fenolftaleína e então realizada a medição com um paquímetro com precisão de $\pm 0,05$ mm nas extremidades das faces que estavam em exposição (que não houve aplicação de resina). Em cada face foram registradas 3 medidas, distanciadas 10 mm entre si (Figura 35).

Figura 35 – Pontos de medição da amostra fragmentada carbonatada



Fonte: Autoria própria (2022).

A análise de profundidade de carbonatação de longa duração foi realizada em corpos de prova cilíndricos de 50 x 100 mm, os quais permaneceram por cura em câmara úmida durante 28 dias para então serem expostos a seu respectivo ambiente agressivo. Foram moldados 12 corpos de prova por traço definido em Tabela 8, os quais após a cura foram alocados em câmara de carbonatação (Fig. 33), sendo 6 repetições por traço mantidos em câmara por 15 meses e as outras 6 repetições durante 20 meses.

Os valores médios de concentração de CO₂, umidade e temperatura para esse período diferem da análise anterior de curta duração e são apresentados na Tabela 11. Durante esse período de até 20 meses de uso da câmara de carbonatação ocorreram fatores que impossibilitaram o acesso a instituição¹, e então há períodos sem registro desses dados. Como a liberação do gás do cilindro era manual, acredita-se que principalmente a concentração de CO₂ pode ter sido ainda menor do que o valor médio apresentado.

Tabela 11 – Valores médios de concentração de CO₂, temperatura e umidade para ensaio de longa duração e o desvio padrão dos parâmetros

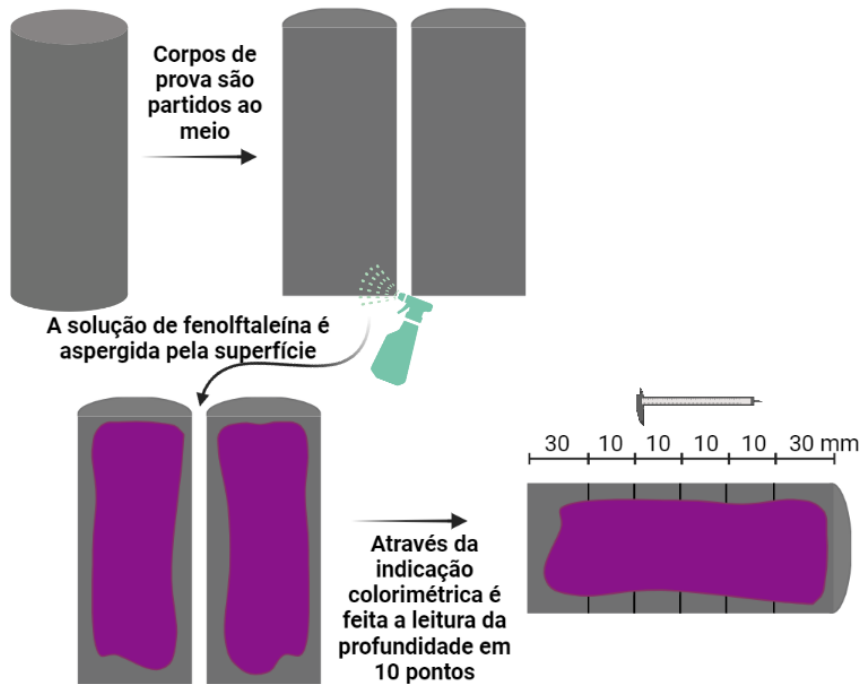
Concentração de CO ₂ (%)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
0,21 (0,08)	23,1 (1,25)	78,1 (19,70)

Fonte: Autoria própria (2021).

¹ Período de isolamento durante a Covid-19.

Em cada corpo de prova foi realizada uma única análise com 10 medições de profundidade na idade de ensaio. Após o tempo determinado as amostras foram retiradas da câmara e rompidas por compressão diametral em duas partes (Figura 36).

Figura 36 – Processo de determinação da profundidade de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2021).

Sobre a superfície foi aspergido a solução de fenolftaleína, a qual indica através de coloração rosa a faixa de material não afetada pela carbonatação e a zona incolor indica a frente carbonatada. A frente de carbonatação foi determinada com auxílio de paquímetro com precisão de medição de $\pm 0,05$ mm, foi realizada a leitura em 10 pontos, sendo 5 pontos a partir de cada extremidade da amostra, distanciados 10 mm entre as leituras. Com esses 10 pontos foi determinado o valor médio de profundidade de carbonatação por amostra.

4.7 Análise da microestrutura

Os ensaios que envolvem a análise da microestrutura do material cimentício estudado foram a análise termogravimétrica (TGA/DTG), difratometria de raios X (DRX), espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Todas as análises foram realizada após

exposição em respectivo ambiente agressivo, à ação de íons sulfato ou à ação de carbonatação. Os procedimentos e preparo da análise foram os mesmos independentemente do tipo de exposição, por isso são explicitados a seguir.

4.7.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de identificar os eventos de perda de massa e colaborar com as demais análises da microestrutura, como DRX e FRX. Para a realização do ensaio de análise termogravimétrica foram preparadas pastas de cimento respeitando as variações de água definidas e adição de fluorsilicato de sódio. Devido a inviabilidade de análise de todos os traços e disponibilidade de laboratórios, foram escolhidas as amostras que seriam analisadas e essas foram enviadas para análise em dois laboratórios diferentes.

O material para a análise foi moldado em recipiente cilíndrico de 35,5 mm de diâmetro por 15 mm de altura. Para cada traço analisado foram produzidas duas amostras, sendo cada uma destinada ao respectivo ambiente agressivo. As pastas que ficaram imersas em solução de sulfato de sódio (T040, T040F, T070, T070F, T060 e T060F), seguiram o preparo de cura e exposição conforme informado no item 4.5.1, sendo o período total de exposição de 27 semanas. As pastas que foram alocadas em câmara de carbonatação (T040, T040F, T070 e T070F) seguiram o preparo de cura conforme 4.6.1 e permaneceram em exposição por 24 semanas.

As amostras T070, T070F, T060 e T060F foram analisadas pelo Laboratório de Análise de Materiais da UTFPR Londrina, através de equipamento Shimadzu - modelo TGA50. As amostras T040 e T040F foram ensaiadas no Laboratório de Materiais da UNILA utilizando o equipamento PerkinElmer, modelo STA-8000. O preparo das amostras foi realizado através de secagem em estufa à 40 °C por 24h e após esse período cada amostra foi levada ao moinho de panela para fragmentação. Após moagem, o material passou por peneira com abertura de 150 µm e foram separadas 50 mg de cada amostra para ensaio. Para análise do material em equipamento esse foi mantido a 35 °C por uma hora para então ser aquecido de 35 °C até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com fluxo de nitrogênio de 20 ml/min.

4.7.2 Difractometria de raios X (DRX)

A finalidade do método de difração de raios X (DRX) foi avaliar as fases cristalinas das amostras, identificando prováveis interações dos compostos hidratados com os agentes agressivos considerados no estudo. O ensaio foi realizado com equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000, o qual apresenta tensão de 60 kV e potência de 3 kW de potência, com tubos geradores de raios X de cobre para análise de fases e de cromo para tensões residuais. O ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na sede Centro do campus Curitiba.

Para a realização do ensaio foi coletado um fragmento de cada traço executado de argamassa, o qual foi exposto ao respectivo ambiente agressivo por 15 meses (fragmentos retirados após o ensaio de determinação quantitativa de íons sulfatos e após o ensaio de profundidade de carbonatação). O processo de fragmentação consistiu no uso de talhadeira e martelo, para obtenção de fragmentos cúbicos de até 15 x 15 x 15 mm. No caso do material exposto a íons sulfatos o fragmento foi retirado da região superficial do corpo de prova. Nos corpos de prova submetidos à câmara de carbonatação os fragmentos obtidos foram das regiões carbonatadas ou próximas a extremidade superficial quando a indicação colorimétrica não identificou carbonatação.

O preparo da amostra consistiu em secagem por meio de estufa à temperatura de 40 °C durante 24 horas, e então foram fragmentadas com auxílio de almofariz e pistilo para se obter o pó para o ensaio e foram passadas na peneira de 0,075 mm e por fim destinadas ao ensaio.

4.7.3 Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)

A análise de espectrometria por fluorescência de raios X é uma análise quantitativa. O objetivo foi caracterizar quimicamente os compostos, através do equipamento Shimadzu, modelo EDX-720/800HS. O ensaio foi realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na sede Ecoville do campus Curitiba.

Assim como na análise de DRX, foi avaliada uma amostra por traço executado e exposto por 15 meses em ambiente agressivo (sulfato de sódio e câmara de carbonatação). Nos corpos de prova foram fragmentadas amostras conforme já descrito em 4.7.2 para a análise. As amostras utilizadas no ensaio foram previamente

secas em estufa à temperatura de 40 °C por 24 horas, após isso as amostras foram levadas ao moinho de panela para pulverizar a amostra e obter o material passante na peneira de 0,075 mm.

4.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de raios X EDS)

A finalidade da análise de microscopia eletrônica de varredura com EDS é observar e identificar os elementos químicos presentes na amostra. Tal análise permite identificar a formação de produtos que caracterizem as ações dos agentes agressivos estudados. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO MA 15, equipado com espectroscopia por dispersão de raios X (EDS) o qual fornece a composição química dos elementos. O ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na sede Centro do campus Curitiba.

Uma amostra por traço definido na Tabela 8 foi analisada após exposição em respectivo ambiente agressivo durante 15 meses, assim como já abordado em 4.7.2, sendo utilizado o mesmo processo de fragmentação já indicado. O preparo das amostras cúbicas retiradas dos corpos de prova se iniciou através de secagem por estufa a 40 °C por 24 horas e após as amostras foram colocadas em dessecador com sílica gel até o momento do ensaio. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro para ser possível reproduzir as imagens de alta resolução da superfície da amostra.

4.7.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Para análise da porosidade das amostras foi aplicado o método de porosimetria por intrusão de mercúrio. O ensaio foi conduzido em um porosímetro Quantachrome, modelo Poremaster 33, com faixa de pressão de 0,2 a 33000 psia e tamanho dos poros entre 1100 a 0,0064 μm . O ensaio foi realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na sede Ecoville do campus Curitiba.

Assim como nas análises de DRX, FRX e MEV, um fragmento foi obtido por traço após a determinação quantitativa do teor de íons sulfatos e um fragmento foi obtido por traço executado após a leitura da profundidade de carbonatação, com tempo de exposição de 15 meses em ambos os casos. O processo de obtenção da amostra por meio de fragmentação foi o mesmo já indicado em 4.7.2. Para essa

análise foram utilizadas amostras cúbicas de aproximadamente 15 mm x 15 mm x 15 mm. O ensaio consiste em utilizar uma amostra seca e pesada sendo então depositado na câmara do equipamento, para então através de vácuo e pressão o mercúrio ser introduzido nos poros da argamassa.

4.8 Análise estatística

Os resultados obtidos com os ensaios de resistência à compressão, absorção de água por imersão, variação dimensional e de massa de barras expostas à solução de sulfato, velocidade de propagação de ondas ultrassônicas e resistência à tração na flexão e compressão de barras sulfatadas, teor de íons sulfatos e profundidade de carbonatação foram analisados estatisticamente. O objetivo foi determinar se a relação água/cimento e a adição de fluorsilicato de sódio apresentaram efeito estatisticamente significativo nos parâmetros analisados. O intervalo de confiança adotado foi de 95%.

Os valores foram tratados através do método de Peirce primeiramente, para detectar eventuais *outliers*, o que significa conforme Ghosh e Vogt (2012) encontrar em uma pesquisa por amostragem valores discrepantes em relação ao conjunto de dados. O método de Peirce, apesar de antigo é amplamente utilizado atualmente (CALLEGARO *et al.*, 2014). Conforme Ross (2003) o método de Peirce deve considerar primeiramente o cálculo da média e desvio padrão para o conjunto de dados analisado, e então é obtido o valor correspondente de R de acordo com o número de observações (Tabela 12), para a primeira verificação assume-se que há apenas uma observação duvidosa.

Tabela 12 – Valores de R para critério de Peirce

nº total de observações	nº de observações duvidosas		
	1	2	3
3	1,196		
4	1,383	1,078	
5	1,509	1,200	
6	1,610	1,299	1,099

Fonte: Adaptado de Ross (2003).

Com o valor de R calcula-se o máximo desvio permitido, através da Equação 15, e então para qualquer dado suspeito deve-se avaliar se a relação da Equação 16 será verdadeira.

$$|x_i - x_m|_{\text{máx}} = R \cdot SD \quad (15)$$

$$|x_i - x_m| > |x_i - x_m|_{\text{máx}} \quad (16)$$

No qual:

x_i : é um valor medido suspeito;

x_m : é o valor médio do conjunto de dados;

R: é o valor tabelado de acordo com o número total de observações e o número de observações suspeitas;

SD: é o desvio padrão da amostra de todo o conjunto de dados.

Caso a relação da Equação 16 ser verdadeira o valor deve ser rejeitado, caso contrário o valor suspeito é mantido. Se houver a possibilidade de mais do que uma observação ser duvidosa, adota-se o valor de R correspondente ao novo número de observações duvidosas e inicia-se o processo novamente de análise.

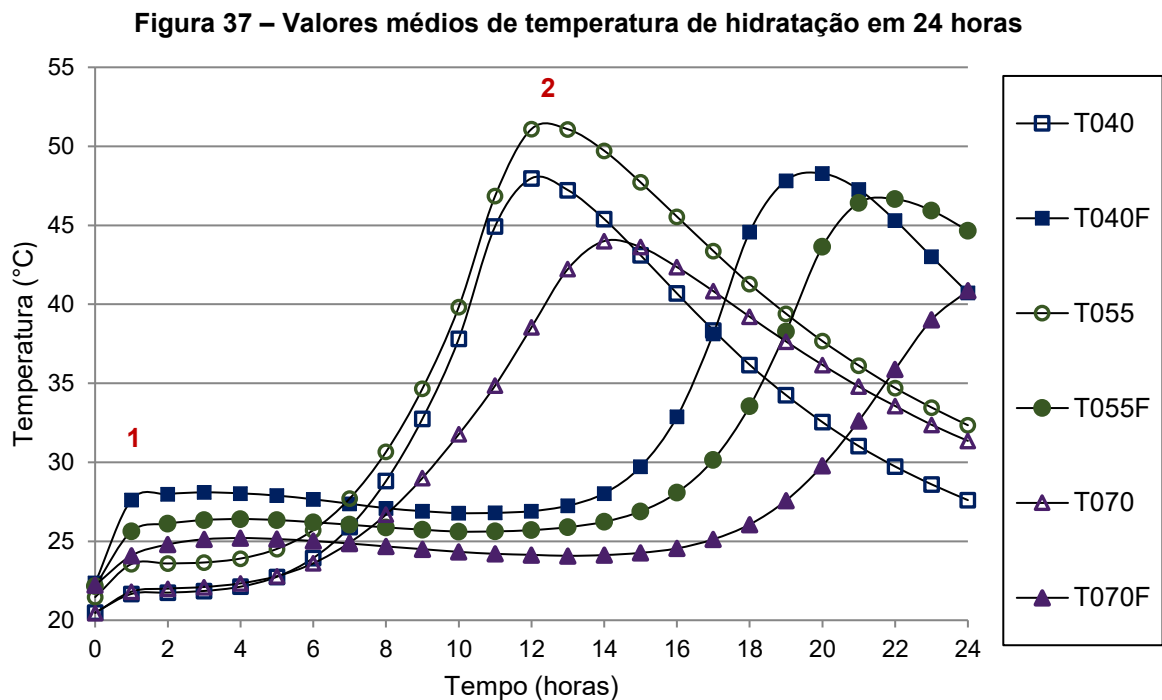
Após a avaliação de valores espúrios pelo critério de Peirce foi realizado o teste estatístico de normalidade Shapiro-Wilk para cada grupo. Para o caso de conjunto de dados que apresentou distribuição normal foi realizada a análise de variância (ANOVA) com posterior teste de Tukey para comparar as médias. Os conjuntos de dados que não apresentaram distribuição normal foi realizado o teste não paramétrico de significância de Kruskal-Wallis com posterior aplicação do teste Dwass-Steel-Critchlow-Fligner (DSCF) para comparar as médias. Nos casos em que a suposição de homogeneidade de variâncias não foi atendida (verificado através do Teste de Levene) o teste aplicado para comparar as médias foi o teste de Games-Howell. Ambos os processos aconteceram com auxílio de software específico. Os demais resultados foram interpretados através de método comparativo ou qualitativo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos desta pesquisa. Os resultados estão divididos em propriedades do material no estado fresco e estado endurecido e os resultados de caracterização após exposição em respectivo ambiente agressivo com análises das microestruturas e a correlação de resultados.

5.1 Propriedades do material no estado fresco

A temperatura de hidratação foi mensurada dentro de um período de 24 horas para quatro repetições de cada amostra, sendo avaliada os valores médios de evolução de temperatura conforme é apresentado na Figura 37.



Fonte: Autoria própria (2020).

A elevação de temperatura apresenta um processo semelhante ao avaliar a calorimetria de uma amostra cimentícia, na qual a temperatura aumenta progressivamente até o pico de calor e então se inicia a perda de temperatura até alcançar a temperatura ambiente (ZHANG, H. *et al.*, 2018). Conforme Neville (2016) o primeiro pico da curva (1) corresponde as reações de hidratação iniciais do cimento, envolvendo o C_3A . Durante as primeiras horas de análise, a adição de fluorsilicato de

sódio, aumenta as reações de hidratação do aluminato de cálcio, que conforme Cherem da Cunha *et al.* (2008) é representado pelos picos mais altos.

O segundo pico (2) observado na curva corresponde ao pico de temperatura máximo, que de acordo com Cherem da Cunha *et al.* (2008) representa a reação com C₃S principalmente. O aumento da temperatura começou próximo a 4h de hidratação para as pastas referência e este período de indução foi estendido por cerca de 14-17h com a adição de fluorsilicato de sódio. A mistura com adição de fluorsilicato de sódio e a/c igual a 0,70 é a que mais foi influenciada em relação ao período de indução, sendo o maior atraso. É possível observar que a adição de fluorsilicato de sódio retarda o início do pico de temperatura de hidratação independente da relação a/c.

Tal condição é fundamentada em estudo de Wang *et al.* (2017), o qual indica o potencial de retardador de pega do uso do fluorsilicato de sódio. Conforme Shanahan, Tran e Zayed (2017) o gradiente de temperatura do processo de hidratação pode resultar em tensões térmicas e fissuras que podem comprometer a durabilidade do material. Dessa forma, a utilização de retardadores de pega apresenta o intuito de minimizar a fissuração térmica, sendo então o uso de fluorsilicato de sódio um potencial contribuinte a essa condição. Para as amostras sem a adição de fluorsilicato de sódio, pode-se considerar de acordo com Joshagani, Balapour e Ramezaniapour (2018) que esse aumento da temperatura é condizente com uma hidratação do cimento de forma mais rápida, colaborando com maior resistência à compressão nas idades iniciais, o que se concretiza na resistência aos 28 dias apresentado no item 5.2.1. No entanto, com o tempo poderá haver uma distribuição não uniforme do C-S-H o que pode acarretar em poros maiores que podem prejudicar a durabilidade.

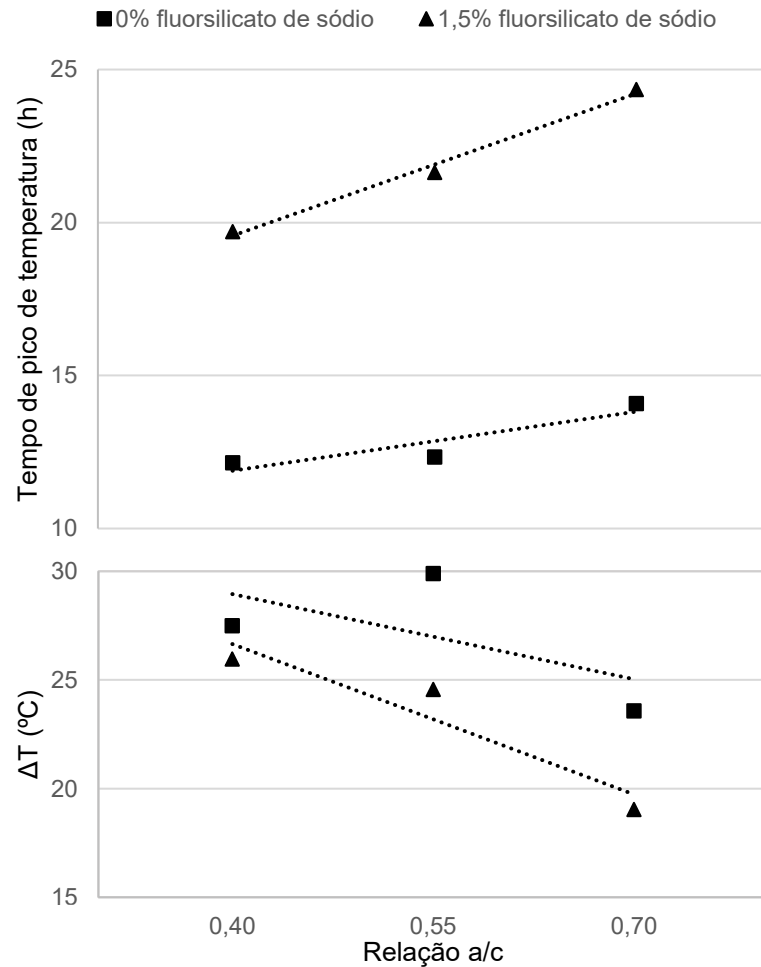
Após o primeiro período de indução a taxa de hidratação atinge o pico (2), conforme observado na Figura 37, de acordo com Neville (2016) esse pico normalmente acontece próximo ao período de 10 horas. O tempo médio desse pico para a pasta com a/c 0,40 foi de 12:09h (0% de fluorsilicato de sódio) e de 19:42h (1,5% de fluorsilicato de sódio), representando um efeito retardador médio de 7:33h. Para o a/c 0,55 essa diferença foi de 9:18h e para o a/c 0,70 de 10:16h.

Em função da relação a/c observa-se um decréscimo nas temperaturas de pico conforme o teor de água na mistura aumenta. A adição de fluorsilicato de sódio não influencia de forma significativa na temperatura de pico para a relação a/c de 0,40. Tal condição é alterada com maiores teores de água na mistura, com a adição de

fluorsilicato de sódio a temperatura de pico diminui de 51,4 °C para 46,7 °C na relação a/c 0,55, e de 44 °C para 41,3 °C para mistura com a/c de 0,70.

Ambas as relações em função do tempo de pico e sua variação máxima de temperatura são relacionadas na Figura 38.

Figura 38 – Efeito do tempo de pico de calor e variação máxima da temperatura das pastas



Fonte: Autoria própria (2020).

O tempo de pico de temperatura aumenta conforme a relação a/c aumenta, isso ocorre segundo Andrade (2008) devido a teoria cinética de hidratação, a qual relaciona o aumento do tempo de pega conforme o acréscimo de água em uma pasta.

O tempo de início de pega e fim de pega, apresentados na Tabela 13, são referentes as pastas dos traços definidos em estudo sem o uso de areia e superplastificante. Com o aumento do a/c das pastas foi observado um aumento nos tempos de pega, o que está de acordo com literatura, pois segundo Quarcioni (2008) com o aumento de água há um maior distanciamento das partículas, causando efeito físico de dispersão e retardando o tempo de pega. De acordo com a NBR 16697

(ABNT, 2018) o cimento Portland CP V-ARI deve apresentar tempo de início de pega ≥ 60 min e tempo de fim de pega ≤ 600 min para pastas de consistência normal. Dessa forma, a mistura T070F não apresenta concordância com a instrução normativa, no entanto a quantidade de água para a pasta de consistência normal é menor que o a/c 0,70. Para material cimentício com a/c mais elevado, como de 0,70, deve-se dosar a quantidade crítica de fluorsilicato de sódio a ser adicionada para não prejudicar o tempo de pega.

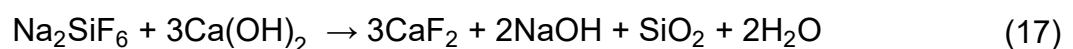
Tabela 13 – Valores médios de tempo de pega

Mistura	Tempo de início de pega (min)	Tempo de fim de pega (min)
T040	208	312
T040F	226	326
T055	345	436
T055F	386	495
T070	440	481
T070F	897	942

Fonte: Autoria própria (2022).

A adição de fluorsilicato de sódio retardou o tempo para iniciar a pega nas pastas, o que influenciou no atraso de tempo para o fim da pega ao comparar com as pastas de referência. As pastas de a/c 0,40 obtiveram um aumento de 8,7% no tempo de início de pega com a adição de fluorsilicato de sódio, para o a/c 0,55 esse aumento foi de 11,8% e nas pastas de a/c 0,70 o incremento no tempo foi de 103,9%. O tempo de fim de pega resultou em aumentos de 4,5% para pastas de a/c 0,40, 13,5% para pastas de a/c 0,55 e 95,8% para pastas de a/c 0,70 pela influência da adição de fluorsilicato de sódio. O incremento nos tempos de início e fim de pega não é o mesmo para todos os traços, essa diferença é maior conforme se aumenta o teor de a/c. O efeito retardador no Na_2SiF_6 conforme Wang *et al.* (2017) é influenciado pela dosagem de teor de adição e pela relação a/c.

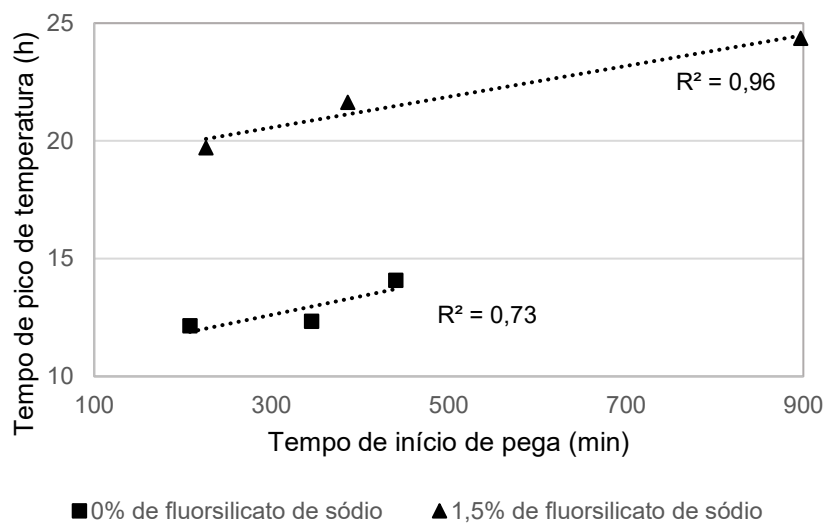
A interação do fluorsilicato de sódio com o hidróxido de cálcio presente no cimento poderá desenvolver produtos como CaF_2 e SiO_2 , conforme demonstrado na Equação 17.



Esses produtos são responsáveis por afetar a hidratação do cimento e seu tempo de pega. Mehta e Brady (1977) ressaltam que o flúor em quantidade significativa afeta o processo de hidratação do cimento Portland. Acredita-se que a adição de fluorsilicato de sódio no cimento altera a hidratação do C₃A. Segundo Tabikh e Miller (1971) íons fluoretos em solução podem precipitar em forma de CaF₂ e esse composto ser responsável pela criação de uma camada deposicional envolta aos grãos de cimento. Além disso, ainda há a possibilidade de ligações de Si-O-Si formando zonas protetoras mais rígidas. Guo *et al.* (2019) ao utilizar silicato de sódio como adição no cimento verificou que o composto diminuiu a produção de etringita devido ao atraso na hidratação do C₃A.

A correlação entre as análises de temperatura de hidratação e tempo de pega é apresentada na Figura 39, através dos dados do tempo para alcançar o pico de temperatura pela análise através de calorímetro com relação ao tempo de início de pega determinado por traço.

Figura 39 – Correlação entre tempo para o pico de temperatura e tempo de início de pega

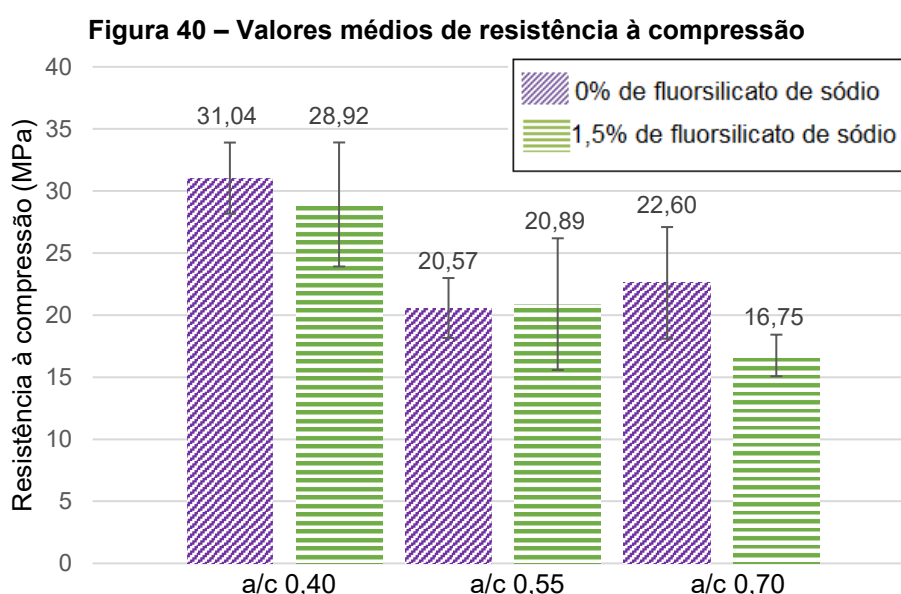


Fonte: Autoria própria (2022).

O coeficiente de correlação de Pearson (R) para as amostras com a adição de fluorsilicato de sódio foi de 0,98 indicando uma correlação forte entre as propriedades conforme foi explorado na discussão anterior, consequência do desenvolvimento da interação química do fluorsilicato de sódio com o cimento. O valor de R para as amostras sem a adição foi de 0,85, também indicando a forte correlação das propriedades.

5.2 Propriedades do material no estado endurecido

Os valores médios de resistência à compressão da mistura aos 28 dias das argamassas são apresentados na Figura 40 a seguir com representação das barras de desvio padrão nas amostras. Segundo Neville (2016) a utilização de argamassa para ensaios de resistência é pertinente, pois os ensaios são de natureza comparativa. A influência do cimento será a mesma em argamassa e em concretos, e estudos demonstram que a resistência dos corpos de prova assume uma linearidade ao comparar os dois materiais.



Fonte: Autoria própria (2020).

Em função da relação a/c observa-se que a tendência é de queda na resistência conforme se adiciona maiores teores de água em função do cimento. Somente no caso das amostras sem o fluorsilicato de sódio que houve aumento da resistência ao comparar a/c 0,55 com a/c 0,70. Esse acréscimo foi na ordem de 9,9% sobre o valor médio e pode ser explicado devido à dispersão de valores que acarretou no desvio padrão elevado. Como o processo para garantir planicidade da superfície dos corpos de prova foi de capeamento com lâmina de neoprene confinada, isso pode ter afetado a dispersão de valores maiores nesse ensaio, o que foi corroborado por Cangussu *et al.* (2022).

A adição de fluorsilicato de sódio não demonstra efeito superior nas médias de resistência em geral, sendo que na relação a/c de 0,55 houve um discreto acréscimo da resistência com a adição de fluorsilicato de sódio de cerca de 1,6%.

Para a relação a/c de 0,40 houve um decréscimo na resistência de 6,8% e para a relação a/c 0,70 essa queda foi de 25,9% em função da adição de fluorsilicato de sódio na argamassa. Na Tabela 14 é apresentada a comparação das médias dos resultados de resistência à compressão, após análise de variância. A comparação de médias apresentada compara a variação da relação a/c na vertical, sendo as letras maiúsculas que identificam se há diferença estatística entre os valores médios. E na horizontal é comparado a adição de fluorsilicato de sódio para uma mesma relação a/c através das letras minúsculas.

Tabela 14 – Comparação de médias dos resultados de resistência à compressão

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,40	31,04 ^{Aa}	28,92 ^{Aa}
0,55	20,57 ^{Ba}	20,89 ^{ABa}
0,70	22,60 ^{Ba}	16,75 ^{Bb}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Exceção da análise linear para a/c 0,55 e 0,70, e da análise vertical de 1,5% de fluorsilicato de sódio que foi aplicado teste de Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2020).

Após análise da variância observa-se que houve diferença estatisticamente significativa tanto para a relação a/c como para o fluorsilicato de sódio. Para as amostras de a/c 0,40 houve diferença estatística significativa ao comparar com o a/c 0,55 e a/c 0,70, porém não há diferença estatística significativa da resistência quando comparado a/c 0,55 com a/c 0,70 no caso das amostras referência. Para as amostras com adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio a variação do a/c só demonstrou diferença estatisticamente significativa comparando o a/c 0,40 com o a/c 0,70. Já a adição de fluorsilicato de sódio só apresentou diferença estatística significativa no caso das amostras com a/c 0,70, indicando que para maiores teores de água/cimento a adição pode conduzir a uma queda significativa na resistência à compressão. Para argamassas com a/c de 0,40 e 0,55, a adição de fluorsilicato de sódio não se mostrou significativa, esse comportamento pode ser consequência dos elevados valores de desvio padrão das amostras com adição de fluorsilicato de sódio.

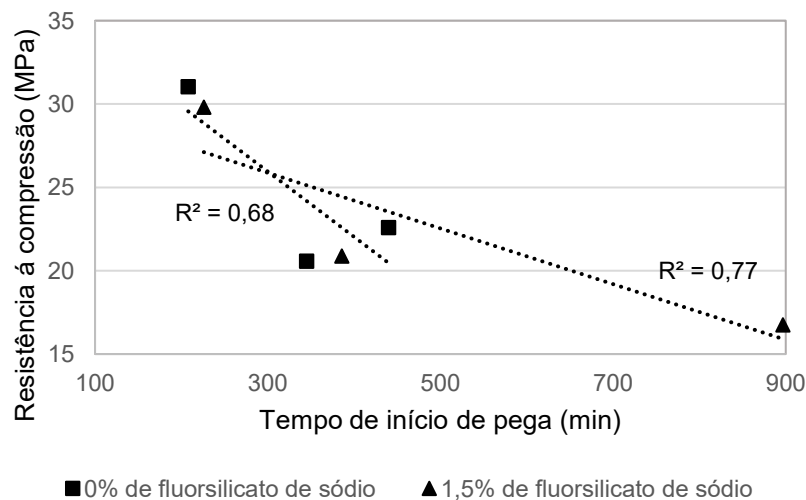
Sauman (1990) estudou o uso de gesso natural com teores de Na_2SiF_6 para a produção do cimento e avaliou a influência dessa adição na resistência de pastas e no grau de hidratação. O autor constatou que a resistência após 24 horas de cura cairá com o uso do fluorsilicato de sódio, no entanto após 7 dias de cura a resistência

à compressão é quase idêntica, e com 28 dias de idade a pasta pode apresentar resistência superior a pasta referência. Dessa forma, considerando o comportamento das argamassas com a adição de fluorsilicato de sódio, a resistência à compressão pode apresentar valores superiores, com relação a referência, à longo prazo devido a hidratação dos compostos do cimento serem mais lentas.

Segundo Wang *et al.* (2017) não há interação química entre o fluorsilicato de sódio e o C-S-H. Sendo assim, os resultados sem diferença estatística significativa da resistência à compressão aos 28 dias é devido à baixa influência do teor de 1,5% do Na_2SiF_6 no material cimentício. Segundo Haddaji *et al.* (2021) ao avaliar a resistência de geopolímeros com adição de fluorsilicato de sódio foi possível aumentar a resistência até um nível de adição de 2%. Esse aumento ocorreu devido ao aumento da razão Si/Al, o que levou a um aumento da ligação Si-O-Si. Ao analisar o FRX para as argamassas submetidas após carbonatação e ação de sulfatos (Tabelas 28 e 32) não há essa constatação da relação Si/Al para todos os traços. Dessa forma, pode-se considerar que houve uma quantidade de adição a qual não reagiu, segundo Haddaji *et al.* (2021) um excesso de Na pode levar a eflorescência, desenvolvendo carbonato de sódio e levando a deterioração da resistência mecânica.

Como os resultados de temperatura de hidratação e tempo de pega estavam relacionados a interações químicas, para complementar a análise foi realizada a correlação entre resistência à compressão e tempo de início de pega, apresentada na Figura 41.

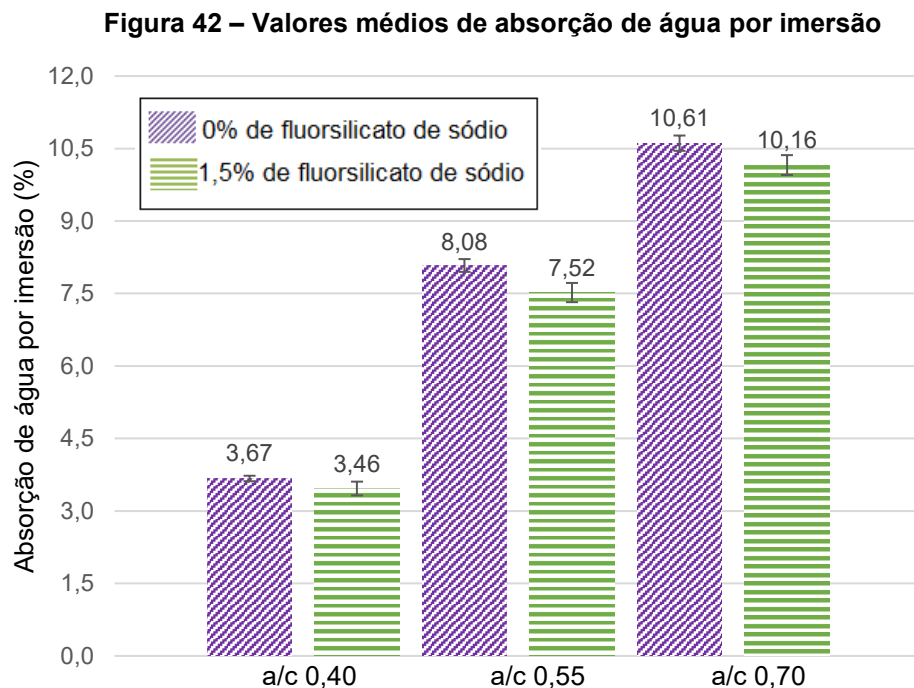
Figura 41 – Correlação entre resistência à compressão e tempo de início de pega



Fonte: Autoria própria (2022).

O coeficiente de correlação R é mais baixo ao comparar com a correlação da Figura 39, resultando em 0,88 com a adição de fluorsilicato de sódio e 0,82 para as argamassas sem a adição. Esse valor mais baixo não indica a falta de correlação, apenas que essa interação é mais fraca. Esse resultado pode estar relacionado à falta de produtos formados para o desenvolvimento da resistência à compressão aos 28 dias.

Os resultados para absorção de água por imersão aos 28 dias são apresentados na Figura 42, com indicação dos valores médios de quatro repetições e indicação de barras do desvio padrão de cada amostra.



Fonte: Autoria própria (2020).

A absorção de água por imersão aumenta conforme são adotadas maiores relações a/c. Com o aumento da relação a/c de 0,40 para 0,55 o aumento de absorção de água por imersão foi de cerca de 120,2% para as amostras sem adição de fluorsilicato de sódio e de 117,3% para a adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio. Os incrementos com o aumento da relação a/c de 0,55 para 0,70 foram menos expressivos na ordem de 31,3% para a referência e de 35,1% para a adição de fluorsilicato de sódio. Percebe-se que esses incrementos nos valores de absorção de água por imersão são semelhantes em relação à referência e as argamassas com adição de fluorsilicato de sódio quando a relação a/c é modificada.

Isso já foi observado por outros estudos, como Pinto, Macedo e Medeiros-Junior (2018) e Medeiros-Junior, Munhoz e Medeiros (2019), os quais indicam que o aumento da absorção de água por imersão é influenciada pela relação água/cimento devido a modificação de propriedades como a permeabilidade e porosidade da microestrutura do material.

Ao considerar os valores médios, a absorção de água por imersão para uma mesma relação a/c apresentou médias menores com a adição de fluorsilicato de sódio. Ao comparar T040F com T040 a redução da absorção foi de 5,7%, do T055F para o T055 a redução foi 6,9% e do T070 para o T070F resultou em 5,4% de decréscimo. A absorção de água por imersão diminui com a adição do fluorsilicato de sódio devido a interação demonstrada na Eq. 17. Há produto formado de CaF_2 pelo consumo de hidróxido de cálcio apresenta baixa solubilidade em água, sendo menos solúvel que o hidróxido de cálcio, por isso a absorção de água é menor com a adição ao comparar com o material referência.

Para análise das amostras de forma estatística, apresenta-se na Tabela 15 a comparação de médias.

Tabela 15 – Comparação de médias dos resultados de absorção de água por imersão

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,40	3,67 ^{Aa}	3,46 ^{Aa}
0,55	8,08 ^{Ba}	7,52 ^{Bb}
0,70	10,61 ^{Ca}	10,16 ^{Cb}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Exceção da análise linear do a/c 0,55 o qual foi realizado o teste de Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2020).

Pela análise de variância das amostras percebe-se que há diferença significativa quando a variável independente considerada é a relação a/c, tanto para as amostras sem adição de fluorsilicato de sódio, como para as adições de fluorsilicato de sódio. Analisando a variável da adição de fluorsilicato de sódio, o único grupo que não apresentou diferença significativa foram as amostras T040 quando comparadas com T040F, sendo assim para a relação a/c de 0,55 e 0,70 a diferença nos valores médios de absorção de água por imersão se mostraram estatisticamente significativas.

Fonseca (2021) ao utilizar silicato de sódio como adição em argamassas com a/c 0,5 observou comportamento similar com relação à absorção de água por imersão. A autora obteve redução na absorção com o uso da adição em teores de 2,5% e 5% em relação a massa de cimento. A redução da absorção foi na ordem de 8% ao comparar com a referência, próximo à redução de 6,9% desse estudo para o a/c 0,55 e com uso de fluorsilicato de sódio. Dessa forma, a interação do flúor no composto não deve ser o único responsável pelas alterações nas características do material.

De acordo com Santhanam e Otieno (2016) o ensaio de absorção por imersão é simples de se executar, porém não representa a porosidade em sua totalidade, pois há dificuldade de se penetrar em todos os poros. Porém, ainda é considerado um parâmetro válido para indicar e correlacionar com a durabilidade. Dessa forma, o uso de fluorsilicato de sódio indica possibilidade de melhora na estrutura dos poros devido a redução da absorção de água por imersão. Pinto (2019) em seu estudo com CP V-ARI observou forte correlação entre a absorção de água por imersão e a profundidade de carbonatação, sendo que a maior absorção de água por imersão resultará em maior profundidade de carbonatação.

Na Tabela 16 e na Tabela 17 são apresentados os valores médios de índice de vazios para 28 dias com a análise estatística para quatro repetições.

Tabela 16 – Valores médios de índice de vazios

Mistura	I_v¹ (%)	SD²	CVar³ (%)
T040	7,58	0,09	1,21
T040F	7,40	0,30	4,05
T055	16,02	0,32	1,99
T055F	15,07	0,29	1,90
T070	20,30	0,26	1,28
T070F	19,66	0,34	1,74

¹ Índice de vazios

² Desvio padrão

³ Coeficiente de variação

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 17 – Comparação de médias dos resultados de índice de vazios

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,40	7,58 ^{Aa}	7,40 ^{Aa}
0,55	16,02 ^{Ba}	15,07 ^{Bb}
0,70	20,30 ^{Ca}	19,66 ^{Cb}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Exceção da análise linear do a/c 0,40 o qual foi realizado o teste de Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2020).

Para as amostras sem fluorsilicato de sódio (T040, T055 e T070) conforme se aumenta o teor de água o índice de vazios acresce em níveis de 111,3% do a/c 0,40 para 0,55 e em 26,7% do a/c 0,55 para 0,70. Para as amostras com fluorsilicato de sódio, o índice de vazios aumenta do T040F para T055F cerca de 103,6% e do T055F para T070F cerca de 30,5%. As porcentagens de incremento da absorção são proporcionais as porcentagens de decréscimo do índice de vazios.

A utilização do fluorsilicato de sódio reduziu o índice de vazios 2,4% para relação a/c 0,40, para o a/c 0,55 a redução foi de 5,9% e a/c 0,70 houve decréscimo de 3,2%. Indicando até o momento discretas melhorias nas características relacionadas a estrutura dos poros da amostra com o uso do fluorsilicato de sódio. O uso do fluorsilicato de sódio utilizando a/c de 0,55 demonstrou maior influência positiva nas propriedades de resistência à compressão, absorção de água por imersão e índice de vazios até essa etapa de estudo.

Delgado *et al.* (2021) ao estudar diferentes adições obteve que apesar da redução do índice de vazios ser próximo a 2% com o uso de adição ao material cimentício, foi possível obter melhoras do comportamento no material frente a agentes agressivos em níveis próximos a 28%.

Assim como nos resultados descritos anteriormente para absorção, é notado diferença significativa em função do aumento da relação a/c nas misturas. E para a adição de fluorsilicato de sódio é identificada diferença estatisticamente significativa para as misturas de a/c igual a 0,55 e 0,70.

Os valores médios de massa específica seca, saturada e real são relatados na Tabela 18 em conjunto com os valores de desvio padrão e coeficiente da variação.

Tabela 18 – Valores médios de massa específica seca, massa específica saturada e massa específica real

Nomenclatura	T040	T040F	T055	T055F	T070	T070F
ρ_s^1 (g/cm ³)	2,07	2,14	1,98	2,00	1,91	1,94
SD ²	0,002	0,006	0,010	0,017	0,004	0,007
CVar ³ (%)	0,09	0,26	0,48	0,84	0,21	0,36
ρ_{sat}^4 (g/cm ³)	2,14	2,21	2,14	2,16	2,12	2,13
SD ²	0,007	0,001	0,017	0,015	0,002	0,005
CVar ³ (%)	0,33	0,06	0,80	0,68	0,07	0,24
ρ_r^5 (g/cm ³)	2,23	2,31	2,35	2,36	2,40	2,41
SD ²	0,007	0,003	0,035	0,014	0,003	0,007
CVar ³ (%)	0,30	0,13	1,50	0,60	0,11	0,29

¹ Massa específica seca

² Desvio padrão

³ Coeficiente de variação

⁴ Massa específica saturada

⁵ Massa específica real

Fonte: Autoria própria (2020).

As massas específicas seca, saturada e real possuem comportamento similar para as variações de a/c e para o uso do fluorsilicato de sódio. O aumento do teor a/c demonstra redução na massa específica seca e saturada, e aumentos na massa específica real. O uso de fluorsilicato de sódio demonstra discretos incrementos nas médias de massa específica seca, saturada e real.

Para a argamassa de a/c 0,40 o uso de 1,5% de fluorsilicato de sódio resultou em acréscimo de 3,4% para a massa específica seca em comparação com a argamassa sem a adição. A massa específica saturada e a massa específica real apresentaram a mesma tendência de aumento com uso do fluorsilicato de sódio. As amostras de T055F resultaram em aumento de 1% da massa específica seca em comparação com sua referência T055. Para massa específica saturada o acréscimo do valor médio foi de 0,9% para a mesma comparação, e na massa específica real o incremento foi de 0,4%. Com relação as amostras T070F, o uso do fluorsilicato de sódio demonstrou incrementos de 1,6%, 0,5% e 0,4% para massa específica seca, massa específica saturada e massa específica real, respectivamente. Dessa forma as amostras com a/c de 0,55 e 0,70 demonstraram as menores influências nas propriedades de massa específica com o uso de fluorsilicato de sódio.

Na Tabela 19 é apresentada as comparações estatísticas de média para massa específica seca, massa específica saturada e massa específica real.

Tabela 19 – Comparação de médias dos resultados de massa específica

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
Massa específica seca		
0,40	2,07 ^{Aa}	2,14 ^{Ab}
0,55	1,98 ^{Ba}	2,00 ^{Ba}
0,70	1,91 ^{Ca}	1,94 ^{Cb}
Massa específica saturada		
0,40	2,14 ^{Aa}	2,21 ^{Ab}
0,55	2,14 ^{Aa}	2,16 ^{Ba}
0,70	2,12 ^{Aa}	2,12 ^{Bb}
Massa específica real		
0,40	2,23 ^{Aa}	2,31 ^{Ab}
0,55	2,35 ^{Ba}	2,36 ^{Ba}
0,70	2,40 ^{Ba}	2,41 ^{Ca}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. A análise linear para a/c 0,40 da massa específica saturada, e a análise vertical de 0% de adição para massa específica saturada foram avaliadas pelo teste DSCF. As análises da coluna de 0% para massa específica seca e massa específica real, e a coluna de 1,5% para massa específica saturada foram avaliadas pelo teste de Games-Howell.

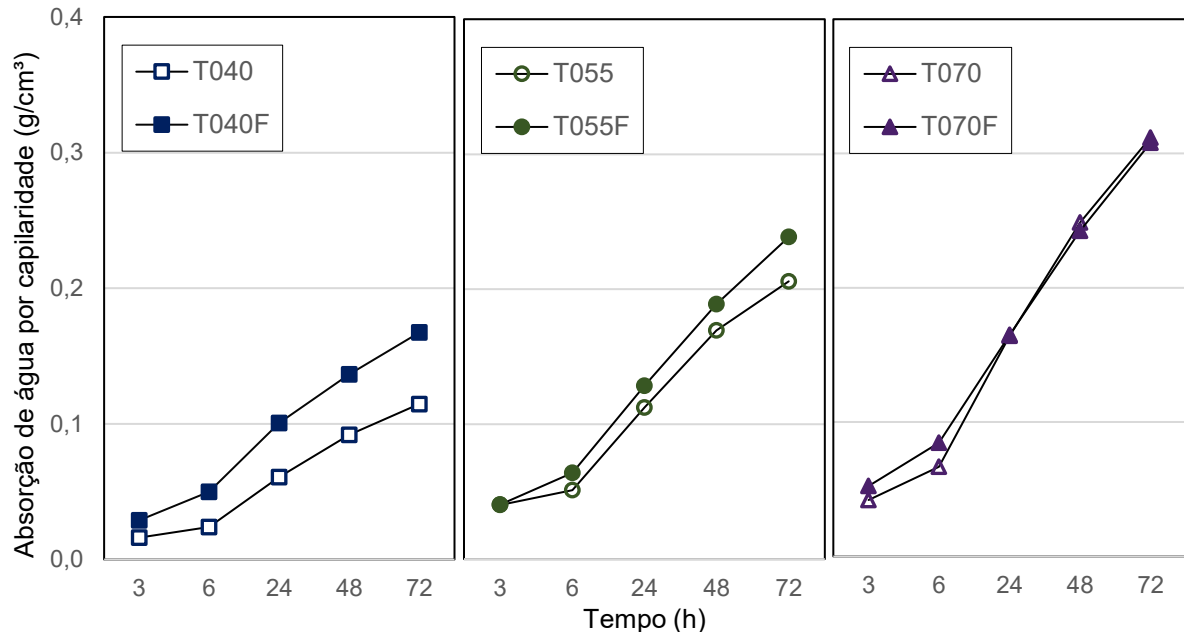
Fonte: Autoria própria (2020).

Para as argamassas de a/c 0,40 todas as massas específicas apresentaram diferença estatisticamente significativa para a adição do fluorsilicato de sódio. O uso do fluorsilicato de sódio nas misturas de argamassa não apresentou diferença estatisticamente significativa na massa específica seca, saturada e real para a/c de 0,55, e para o a/c de 0,70 na massa específica real. Tal fato pode ser resultado dos valores mais altos de desvio padrão desses conjuntos de dados. Para a relação água/cimento a mudança desse fator se demonstrou significativa estatisticamente para todos os casos, exceto para massa específica saturada sem adição de fluorsilicato de sódio.

Com o uso do fluorsilicato de sódio houve redução na absorção de água por imersão e aumento na massa específica seca como consequência do menor índice de vazios. Essa resposta para todos os traços estudados demonstra a influência do composto CaF_2 formado pelo uso do Na_2SiF_6 como destacado na Equação 17 descrita anteriormente. No entanto, o ganho de massa específica é baixo para todas as variações a/c, com aumentos próximos a 1% até 3%.

Ao considerar a durabilidade do material, conforme Delgado *et al.* (2021) a permeabilidade é uma característica que precisa ser considerada, e material com alto índice de vazios e alta capilaridade estará mais suscetível aos agentes agressivos. Na Figura 43 são apresentados os valores médios de quatro repetições de absorção de água por capilaridade mensuradas após 3, 6, 24, 48 e 72 horas.

Figura 43 – Valores médios de absorção de água por capilaridade



Fonte: Autoria própria (2020).

Os valores de absorção de água por capilaridade estão próximos ao considerar a adição de fluorsilicato de sódio para uma mesma relação a/c. Observe-se que nas primeiras horas de ensaio há incrementos nos valores médios com a adição de fluorsilicato de sódio. Comparando T040F com T040 observa-se que com três horas de ensaio o incremento da absorção foi de 81% com o uso do fluorsilicato de sódio. Após 24 horas os incrementos para a/c 0,40 foram de 65,6%, e após 72 horas passou a 45,2% a diferença. Pode-se observar que os acréscimos foram reduzindo com o passar do tempo durante o ensaio.

Para a relação a/c 0,55 os valores médios foram iguais para a absorção por capilaridade às 3 horas, sendo de 0,04 g/cm², em 24 horas de ensaio passou a ser de 14,3% o aumento da absorção e com 72 horas o incremento foi de 16%. Ao avaliar T070F com T070 a absorção aumentou 23,8% com o fluorsilicato de sódio de acordo com absorção por capilaridade para 3 horas, após 24 horas houve um aumento de 0,6% e após 72 horas houve redução do índice de 12%.

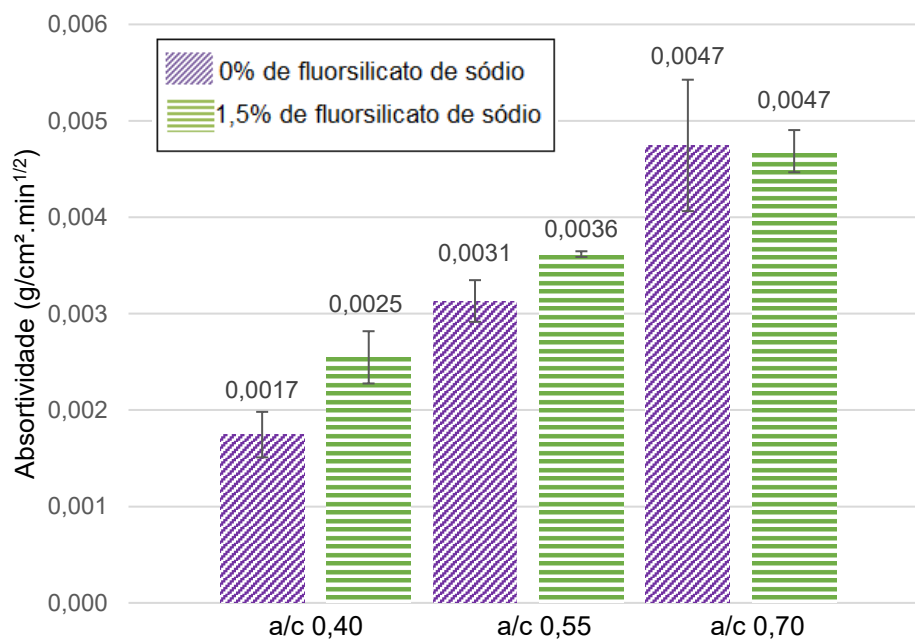
As amostras com relação a/c de 0,40 demonstraram elevada influência à absorção capilar com o uso de fluorsilicato de sódio. De acordo com Evangelista e Brito (2010) a pressão capilar aumenta com a diminuição do diâmetro dos poros capilares. Para caracterizar a porosidade ou permeabilidade do material, os ensaios de absorção de água não são suficientes, sendo necessário avaliar a microestrutura deste.

Conforme a hipótese anterior de formação de CaF_2 com a adição do fluorsilicato de sódio, o produto pode causar refinamento de poros, apresentando mais poros, porém de menor diâmetro. Medeiros-Junior, Munhoz e Medeiros (2019) em seu estudo comparativo observaram que em um determinado traço a absorção capilar foi maior devido ao refinamento de poros possível com o uso de pozolanas. Com menor relação a/c os autores encontraram um aumento na absorção capilar, devido ao diâmetro dos poros reduzido associado com a tensão superficial da água. Para um traço de a/c maior a tortuosidade dos poros foi o que influencia o menor valor de absorção capilar.

As diferenças são relevantes quando se compara o aumento no teor de a/c conforme observado da esquerda para a direita na Figura 43. A razão água/cimento mais alta acarreta valores de absorção por capilaridade maiores. Tal fato é corroborado por Hong *et al.* (2020), os quais testaram diferentes relações a/c , e quanto mais alta essa relação maior a absorção por capilaridade. Os autores também correlacionaram a propriedade com a porosidade, na qual maiores relações a/c apresentam maior porosidade correspondente.

Na Figura 44 são apresentados os valores médios de absorvidade com as barras de desvio padrão indicadas.

Figura 44 – Valores médios de absorvidade



Fonte: Autoria própria (2020).

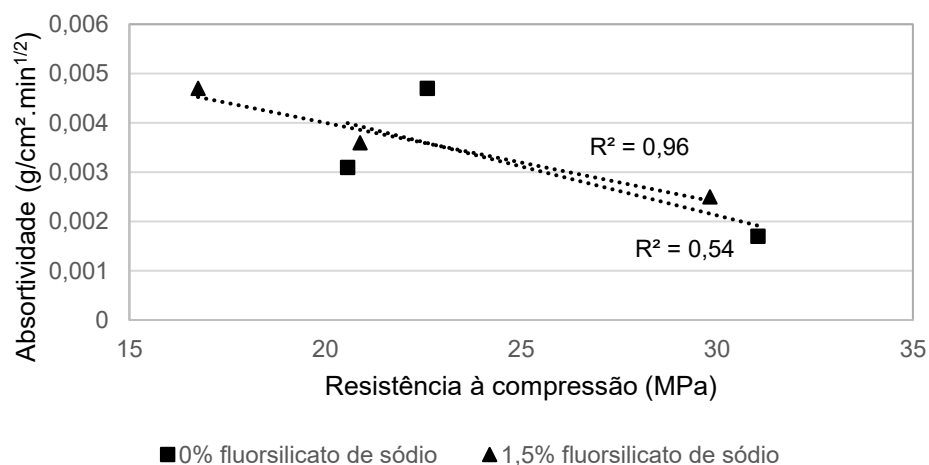
Os valores médios de absorvidade obtidos aumentam conforme a relação a/c é maior, tal tendência foi percebida por Zhao *et al.* (2019), Pinto (2019) e Medeiros-Junior, Munhoz e Medeiros (2019). A utilização de fluorsilicato de sódio no material cimentício corroborou ao aumento da absorvidade para as relações a/c de 0,40 e 0,55. Esses incrementos foram de 47% do T040F para T040, e de 16% de T055F para T055. As mesmas porcentagens para a absorção capilar relatadas no ensaio de 72h.

A EN 998-1 *Specification for mortar for masonry - part 1: rendering and plastering mortar* traz como parâmetro o limite de $0,2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ de absorvidade para as argamassas de categoria denominada W2 (CEN, 2010) que traz o parâmetro mais rígido em termos de durabilidade. No estudo, todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite recomendado.

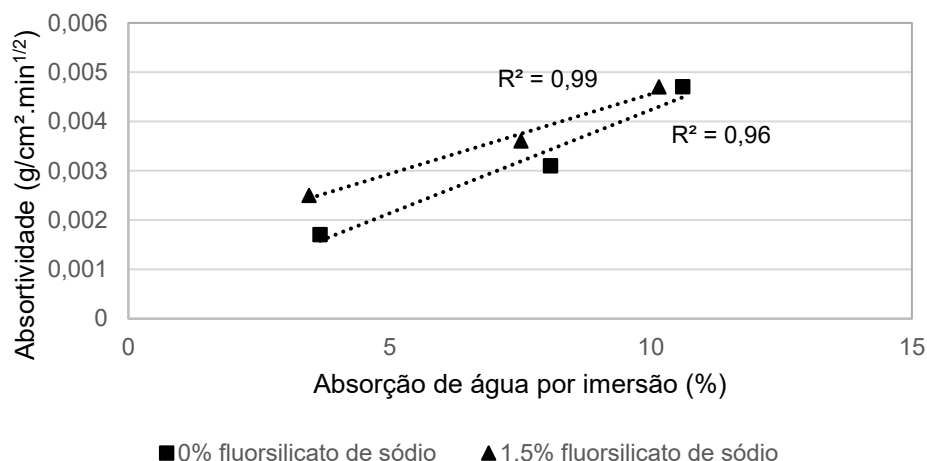
Sendo assim, o valor de absorvidade aumentou com o uso do fluorsilicato de sódio em a/c 0,40 devido ao refinamento de poros, e com argamassa de a/c 0,70 os coeficientes de absorvidade médios foram similares devido a tortuosidade da microestrutura do material. Os ensaios de absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade corroboram com estudos de durabilidade do material.

Nas Figuras 45 e 46 são apresentadas as correlações entre a absorvidade e a resistência à compressão, e com a absorção de água por imersão, sendo os pontos apresentados os valores médios para cada mistura estudada.

Figura 45 – Correlação entre absorvidade e resistência à compressão



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 46 – Correlação entre absorvidade e absorção de água por imersão

Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme Figura 45, há uma tendência de conforme a resistência à compressão aumenta, a absorvidade do material diminui, tanto para as amostras sem o fluorsilicato de sódio, como para as amostras com a adição.

Observa-se que para as amostras com fluorsilicato de sódio o R (coeficiente de correlação de Pearson) apresenta valor de 0,98 representando uma correlação muito forte entre as propriedades. No entanto para o caso das amostras sem fluorsilicato de sódio o R foi igual a 0,73 para a análise absorvidade x resistência. Esse valor mais baixo não representa a falta de correlação, alguns autores propõem graus diferentes de análise em função do coeficiente R, porém pode-se dizer que existe correlação mesmo para o valor mais baixo, sendo a dependência entre as propriedades mais moderada. Esse coeficiente mais baixo é consequência de um resultado não esperado de média de resistência à compressão para a amostra T070 superior que T055, o aumento da relação a/c deveria diminuir a sua resistência.

Conforme a absorção de água por imersão aumenta, a absorvidade também aumenta, indicando uma alta dependência para ambos os conjuntos de amostras. Nessa situação, o coeficiente de correlação resultou em valores acima de 0,99. Ademais, é verificada a dependência entre os parâmetros estudados (temperatura de hidratação, tempo de pega, resistência à compressão, absorvidade e absorção de água por imersão) até essa fase da pesquisa.

5.3 Características após exposição em ambiente agressivo

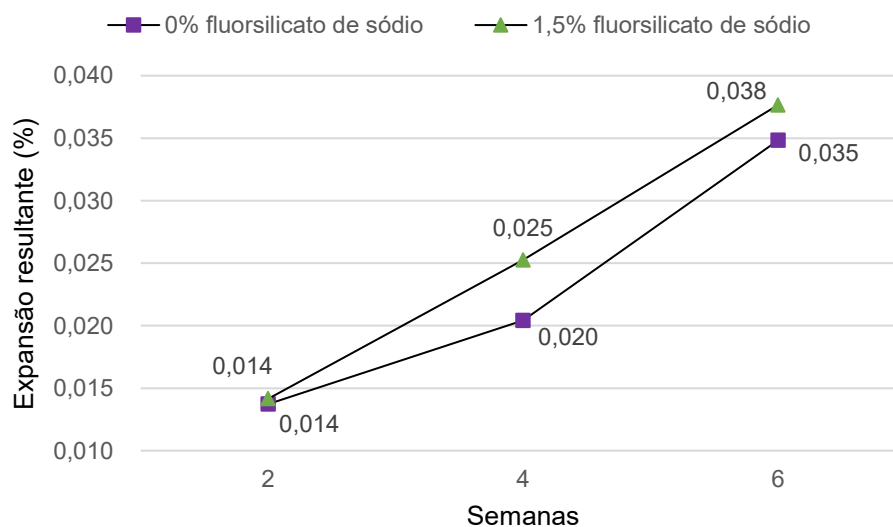
A seguir são apresentados os resultados para as análises de acordo com a exposição agressiva estudada. Na seção de avaliação da ação de sulfatos são

apresentados os resultados de expansão resultante, variação de massa, resistência à tração na flexão, resistência à compressão axial, velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, quantitativo de íons sulfatos presentes na argamassa e as análises microestruturais após exposição à solução de sulfato de sódio. Os resultados da exposição em câmara de carbonatação são apresentados na sequência em conjunto com os respectivos resultados microestruturais. A correlação entre os resultados também é apresentada nessa seção.

5.3.1 Ação de sulfatos

Na Figura 47 apresenta-se de forma comparativa a expansão resultante ao longo das semanas de exposição em solução de sulfato de sódio para as amostras de traço recomendado por norma (1:3,2:0,6).

Figura 47 – Expansão resultante média após exposição em Na_2SO_4 das amostras T060 e T060F



Fonte: Autoria própria (2022).

A expansão foi mensurada com 14, 28 e 42 dias (respectivamente em 2, 4 e 6 semanas). Após duas semanas de exposição a expansão resultante das amostras foi similar, no entanto, com o aumento do tempo de exposição foi observado que ambas as amostras aumentaram a expansão resultante e as diferenças foram ligeiramente maiores com relação ao valor médio. Há um aumento acentuado entre a segunda e a quarta semana de exposição seguido de um incremento nas próximas duas semanas de 52% para as amostras com adição de fluorsilicato de sódio e de 75% para as amostras sem adição. Após 42 dias de exposição à solução de sulfato

de sódio a argamassa com adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio apresentou expansão resultante maior que a referência.

A norma NBR 13583 (ABNT, 2014) não apresenta uma referência como limite de expansão após 42 dias, todavia, a norma de cimentos NBR 16697 (ABNT, 2018) determina que a expansão resultante após 56 dias deve ser inferior ao limite de 0,03%. Diversos estudos referenciam a pesquisa de Marciano (1993) que apresenta limite de 0,03% após a exposição de 42 dias para considerar o material como resistente ao ataque de sulfatos. Considerando a pesquisa de Marciano (1993), a adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio na argamassa não poderia ser considerada resistente ao ataque de sulfatos, assim como a argamassa referência sem a adição. Costa *et al.* (2018), Medeiros *et al.* (2016), Pinto *et al.* (2020a), Souza *et al.* (2017) utilizando CP V-ARI também obtiveram valores acima de 0,03% para 42 dias de exposição em sulfato de sódio.

A quantidade de C₃A é determinante para o processo de ataque de sulfatos, quanto maior a quantidade de C₃A maior a probabilidade de formação de etringita secundária. Segundo Boudache *et al.* (2021) quanto menor o teor de clínquer, mais resistente o cimento será frente ao ataque de sulfatos. O cimento CP V-ARI é um cimento que apresenta maiores teores de clínquer quando comparado com cimentos pozolânicos, o cimento CP V-ARI utilizado na pesquisa possui quantidade de C₃A estimada em 6,7% através de cálculo indicado pela normativa EN 197-1 (CEN, 2011). Pinto *et al.* (2020a) destacam que normas internacionais como a ASTM C1157 e a EN 196 recomendam teor máximo de C₃A de 5% e 3%, respectivamente, para considerar o cimento como resistente à sulfatos. Dessa forma, o cimento CP V-ARI utilizado na pesquisa estaria acima dos limites recomendados. Na Tabela 20 é apresentada a comparação de médias dos resultados de expansão individual imersos em solução de sulfato.

Tabela 20 – Comparação de médias dos resultados de expansão individual imersos em solução de sulfato

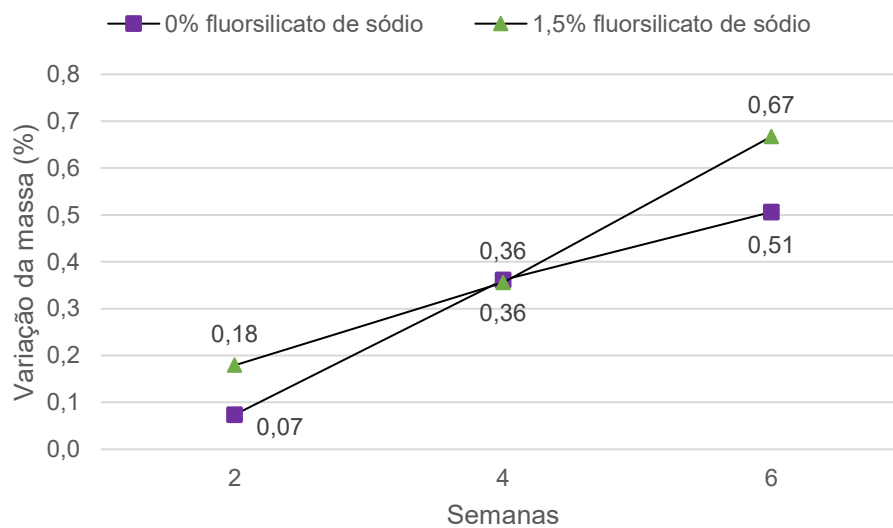
Idade de exposição	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
2 semanas	0,023 ^{Aa}	0,024 ^{Aa}
4 semanas	0,030 ^{Aa}	0,034 ^{Aa}
6 semanas	0,044 ^{Aa}	0,047 ^{Aa}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey ou Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2022).

Pela análise de variância foi observado que não há diferença estatística significativa entre a adição do fluorsilicato de sódio em nenhuma idade de ensaio realizado. Não houve diferença estatística significativa entre as idades de exposição para um mesmo traço. Pinto *et al.* (2020a) não encontraram diferenças estatísticas significativas no período de 42 dias de análise, sendo esse um indicativo de que seria necessário estender o período de exposição para essa análise. El-Hachem *et al.* (2012) indicam que monitorar a expansão resultante não é suficiente para concluir sobre o ataque de sulfatos, e os autores sugerem avaliar a massa simultaneamente a esse ensaio. Acompanhando a análise da expansão, foi mensurada a variação de massa das argamassas de traço T060 e T060F que ficaram expostas à solução de sulfato de sódio por até seis semanas, sendo apresentado os valores médios na Figura 48.

Figura 48 – Variação da massa após exposição em Na_2SO_4 para as amostras T060 e T060F



Fonte: Autoria própria (2022).

A massa resultante média das amostras após duas semanas de exposição apresentou pequenos incrementos de massa, com variação de 0,18% com a adição de fluorsilicato de sódio e de 0,07% sem a adição. A amostra referência (T060) não resultou em grandes variações iniciais de massa devido ao fato de os corpos de prova já estarem parcialmente saturados pelo processo de cura submersa, dessa forma a leitura de massa inicial não foi no corpo de prova 100% seco. Explicando assim a pequena diferença de incremento de massa e expansão devido a absorção da solução. Xie *et al.* (2021) observaram que nas quatro primeiras semanas de análise

de exposição à sulfatos o ataque acontece de forma mais lenta, e após esse período há um aumento na concentração de íons sulfatos pela maior acomodação dos íons.

Na leitura com quatro semanas houve um acréscimo de massa em ambas as amostras, tendência que se manteve até a leitura final de seis semanas de exposição. O comportamento de um material cimentício em exposição à sulfatos é de perda de massa, devido aos produtos expansivos formados que promovem a perda de coesão dos produtos hidratados do cimento. No entanto, o ganho de massa inicial é explicado devido a absorção de solução e pela formação de produtos da reação do sulfato com os compostos do material cimentício, formando novos produtos como o gesso e etringita nos vazios do material. Gu *et al.* (2019) corroboram exemplificando que a molécula de etringita possui 32 moléculas de água, então a água penetra na solução dos poros e interage quimicamente. O aumento da massa conforme o aumento do período de exposição é explicado devido a processos físicos e químicos, que indicam expansão e deterioração do material através da formação de produtos expansivos e de produtos do processo de hidratação do material, resultado que diversos autores também apresentaram, como Aliques-Granero, Tognonvi, Tagnit-Hamou (2019), Bakhbergen *et al.* (2022), Pinto *et al.* (2020a), Zhongya, Xiaoguang e Wei (2019).

Com quatro semanas os valores médios de variação de massa são similares, indicando que a adição de fluorsilicato de sódio pode ter um comportamento similar à argamassa referência. Porém, com seis semanas a variação de massa da amostra T060F é mais expressiva que a referência, corroborando com o resultado de expansão resultante que foi maior após seis semanas para esse traço. Os valores de variação de massa apesar de baixos, entre 0,5 e 0,7% após seis semanas, estão condizentes com outras pesquisas em idades iniciais de exposição. Costa *et al.* (2018) e Pinto (2019) utilizando CP V-ARI obtiveram valores próximos a 1% de variação de massa com seis semanas de análise, resultados ligeiramente maiores que a variação de massa verificada nessa pesquisa. Porém, Costa *et al.* (2018) obteve resultado expansivo maior para a mesma amostra, o que justificaria maior variação de massa. Pinto (2019) obteve expansão resultante média após 42 dias mais próximo a esse estudo, ligeiramente acima de 0,5%. Ikumi, Segura e Cavalaro (2019), Xie *et al.* (2021), Yan *et al.* (2019) e Zhongya, Xiaoguang e Wei (2019) encontraram valores de variação de massa abaixo de 1% em idades iniciais de exposição, corroborando com o que é esperado para essa análise.

A comparação de médias da variação de massa individual das amostras imersas em solução de sulfato de sódio é apresentado na Tabela 20 para o fator idade de exposição e para a adição de fluorsilicato de sódio.

Tabela 21 – Comparação de médias dos resultados de variação de massa imersos em solução de sulfato

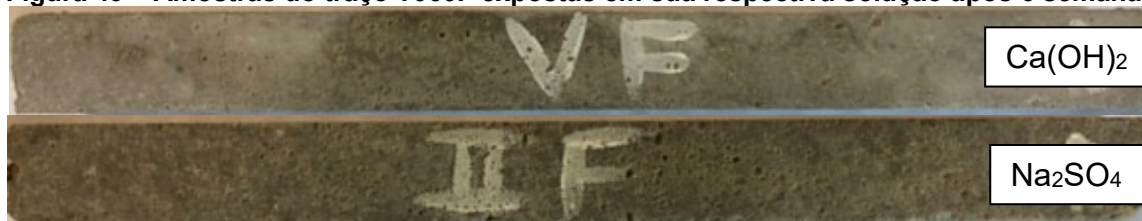
Idade de exposição	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
2 semanas	0,074 ^{Aa}	0,179 ^{Aa}
4 semanas	0,361 ^{ABa}	0,356 ^{Ba}
6 semanas	0,506 ^{Ba}	0,667 ^{Ca}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Exceção da análise linear para 2 semanas que foi avaliada pelo teste DSCF.

Fonte: Autoria própria (2022).

A análise estatística evidenciou que há influência significativa à um nível de confiança de 95% conforme o tempo de exposição. Com relação a adição de fluorsilicato de sódio não foi constatado diferença estatisticamente significativa em nenhuma idade de exposição, assim como ocorreu para a análise de expansão resultante. Apesar de haver um aumento na expansão e na variação de massa, o tempo de ensaio de seis semanas não foi o suficiente para iniciar a desintegração pela ação dos sulfatos das amostras, conforme é observado na Figura 49 não há diferenças com relação à amostra na solução de referência.

Figura 49 – Amostras do traço T060F expostas em sua respectiva solução após 6 semanas



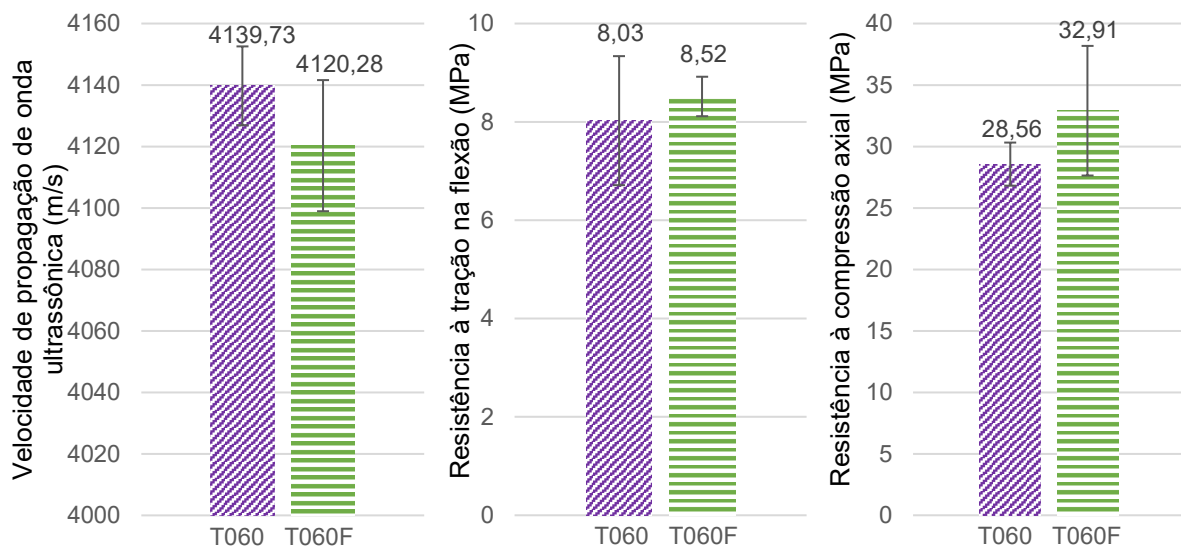
Fonte: Autoria própria (2022).

Khatib e Wild (1998) em seu estudo observaram que próximo a 50 dias as argamassas podem iniciar o processo de desintegração para a análise de expansão. Aumentos de massa da ordem de 2 a 3% foram observados em argamassas expostas ao sulfato por 12 meses por Aliques-Granero, Tognonvi, Tagnit-Hamou (2019) e esses constataram que o ganho de massa foi insuficiente para afetar a integridade das amostras aparentemente. A duração do tempo de exposição de análise desse estudo se limitou aos 42 dias indicado pela norma brasileira NBR 13583 (ABNT, 2014) para

avaliar a expansão e por limitações de laboratório, diante disso não foi possível observar mudanças visuais pelo ataque de sulfato de sódio. Boudache *et al.* (2021) concordam que a limitação da análise de variação dimensional está relacionada ao tempo de duração.

Com a finalidade de verificar o comportamento mecânico do material, corpos de prova de 40 x 40 x 160 mm foram submetidos a solução de sulfato de sódio por 16 semanas, e então analisados para velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, resistência à tração na flexão e a resistência à compressão axial. Os valores médios são apresentados na Figura 50 e as barras de erro correspondem ao desvio padrão e na Tabela 22 é apresentada a comparação de médias.

Figura 50 – Características mecânicas dos traços T060 e T060F após exposição em Na₂SO₄



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 22 – Comparação de médias dos resultados de velocidade de propagação de ondas, resistência à tração na flexão e resistência à compressão axial

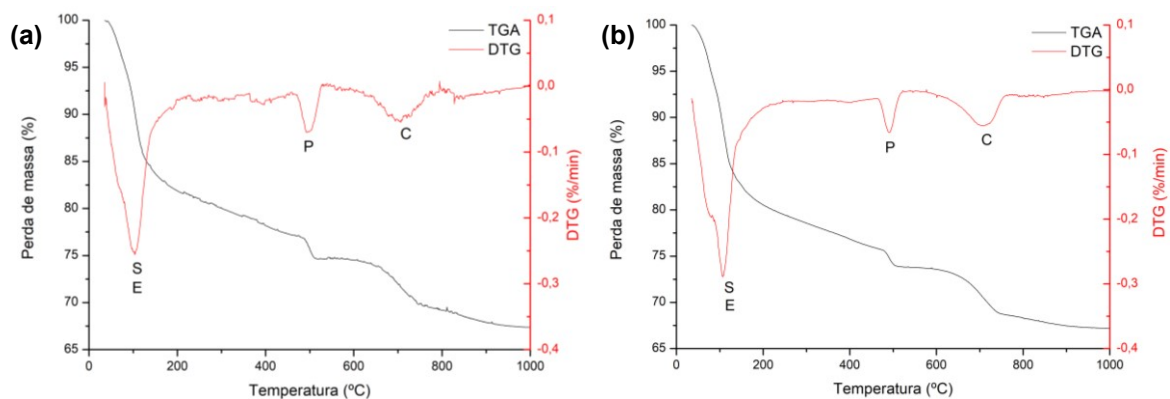
Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,60	velocidade de propagação de ondas	
	4139,73 ^A	4120,28 ^A
	resistência à tração na flexão	
	8,03 ^A	8,52 ^A
	resistência à compressão axial	
	28,56 ^A	32,91 ^A

* Valores em uma mesma linha seguidos por letras maiúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey para a análise de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, e pelo teste de Games-Howell para as resistências à tração na flexão e à compressão axial.

Fonte: Autoria própria (2022).

A adição de fluorsilicato de sódio reduziu a velocidade de propagação de onda ultrassônica em 0,5% e colaborou para um incremento de 6,1% para a resistência à tração na flexão e de 15,2% para a resistência à compressão axial após a exposição por sulfatos. No entanto, nenhuma propriedade apresentou diferença estatisticamente significativa. A análise termogravimétrica das pastas da mistura T060 e T060F permitiu avaliar a mudança química através da decomposição da amostra pela perda de massa, sendo identificadas na Figura 51.

Figura 51 – Análise termogravimétrica das pastas: (a) T060 e (b) T060F

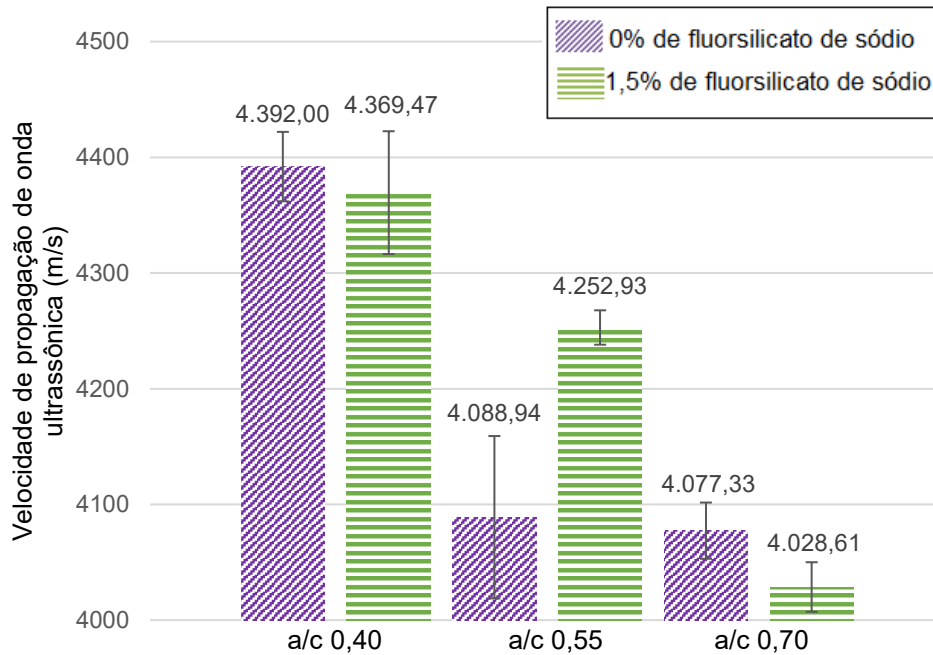


Fonte: Autoria própria (2022).

Percebe-se pelas curvas de TGA e DTG que há três fases características, inicialmente até a temperatura de aproximadamente 450 °C a decomposição dos compostos que acontece é de S (silicato de cálcio hidratado) e E (etringita) representados na imagem, assim como também ocorre a decomposição do gesso, não sendo identificado em picos do DTG. Para as amostras sem a adição de fluorsilicato de sódio essa perda de massa foi de 22,9% e com a adição a perda de massa foi de 24,2%. O pico de portlandita (P) é visualmente similar em ambas as amostras, sendo representada a sua decomposição na faixa de temperatura de 450 a 550 °C, sendo a perda de massa dessa fase de 2,1% para as pastas de T060F e 2,5% para as pastas de T060. Essa redução da perda de massa devido ao consumo de portlandita também foi observado por Barros *et al.* (2019) ao adicionar um mineral em argamassas e submeter ao ataque de sulfatos. Acredita-se que o fluorsilicato de sódio pode densificar o material cimentício, reduzindo a porosidade e então reduzindo a formação de etringita. A perda de massa após atingir temperaturas de 550 °C foi de 7,3% para a pasta de mistura T060 e de 6,6% para a pasta T060F. Essa faixa representa a decomposição de carbonatos.

Os ensaios de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, resistência à tração na flexão e resistência à compressão axial foram executados para os demais traços utilizados nessa pesquisa: T040, T040F, T055, T055F, T070 e T070F. Esses resultados são apresentados pelas Figuras 52-54 com seus respectivos resultados de análise de variância nas Tabelas 23-25 e serão discutidos a seguir.

Figura 52 – Velocidade média de propagação da onda ultrassônica após exposição em Na₂SO₄



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 23 – Comparação de médias dos resultados de velocidade de propagação de ondas

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,40	4392,00 ^{Aa}	4369,47 ^{Aa}
0,55	4088,94 ^{Ba}	4252,93 ^{Bb}
0,70	4077,33 ^{Ba}	4028,61 ^{Cb}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Games-Howell. Valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey, com exceção da análise do a/c 0,55 que foi realizado o teste de Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2022).

Os valores médios de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas variaram entre 4000 e 4400 m/s, o que está de acordo com análises de outros estudos, como Mirvalad e Nokken (2016) e Pinto *et al.* (2020a). Observa-se que em relação ao teor de a/c a velocidade de propagação de onda ultrassônica decai conforme a quantidade de água incorporada ao traço é aumentada. A avaliação da velocidade após exposição em solução de sulfato de sódio interessa para analisar a qualidade do

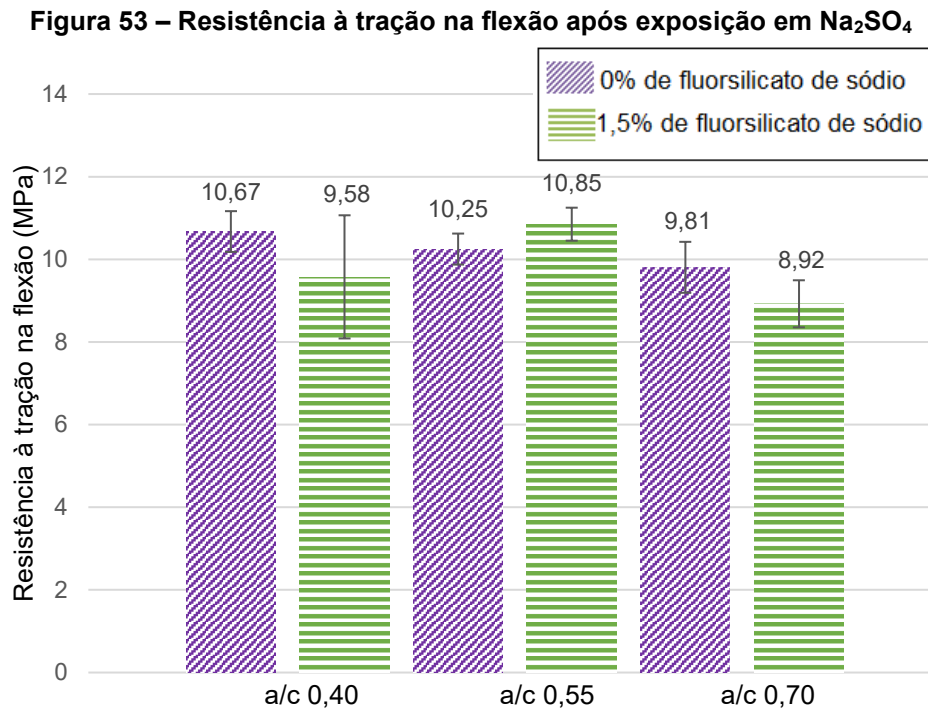
material cimentício, pois com a exposição aos sulfatos espera-se que com o tempo ocorra fissuras e então aumento de vazios. A redução da velocidade conforme o aumento do a/c condiz com a expectativa de maior quantidade de vazios, oriundos de fissuras e/ou poros. A análise de variância comprova que há diferenças estatisticamente significativas à um nível de confiança de 95% para a evolução do a/c. Apesar do valor médio da mistura T070 ser inferior ao T055, não foi observado diferença estatística significativa nessa evolução de a/c somente.

Ao comparar a adição de fluorsilicato de sódio foi observado uma proximidade entre os valores médios ao comparar o T040 com T040F e ao comparar T070 com T070F. Em ambos os casos, o valor médio de velocidade é superior sem a adição de fluorsilicato de sódio, o que também foi observado na análise dos traços T060 com T060F anteriormente. Para um a/c de 0,40 a velocidade com a adição de fluorsilicato de sódio é reduzida em 0,5% e em misturas com a/c 0,70 a redução é de 1,2%. No entanto, ao avaliar T040 com T040F não foi encontrado diferença estatística significativa, assim como no caso anterior dos traços T060 com T060F. Para a comparação de T070 com T070F houve diferença estatística significativa à um nível de 95% de confiança. Sendo que para maiores teores de água seria possível considerar efeito negativo de diminuição na qualidade do material com a adição de fluorsilicato de sódio, apesar da diferença do valor médio ser baixa.

Um comportamento distinto foi encontrado para as misturas com a/c 0,55. A adição de fluorsilicato de sódio aumentou a velocidade de propagação de ondas ultrassônicas após 16 semanas em exposição ao sulfato de sódio. O incremento na velocidade média foi de 4% com o uso de fluorsilicato de sódio, e pela análise de variância foi constatado a diferença estatisticamente significativa com o uso da adição. A hipótese é de que um teor de a/c ideal influencie positivamente a adição do fluorsilicato de sódio e no desenvolvimento dos produtos de hidratação do material cimentício. A matriz do material sendo mais densa e com menor dano físico apresentará um comportamento de maior durabilidade frente ao ataque agressivo de íons sulfatos.

De acordo com Mirvalad e Nokken (2016) o aumento da densidade e a diminuição da porosidade podem ser influenciados pela formação de gesso e etringita nos poros em uma fase inicial do ataque de sulfato de sódio. Os autores encontraram quedas na velocidade de propagação de ondas ultrassônicas a partir de três meses. Pela comparação direta na idade ensaiada acredita-se que o comportamento da

argamassa de a/c 0,55 com fluorsilicato de sódio pode ser corroborado através dos demais ensaios. Os resultados obtidos pelo ensaio de resistência à tração na flexão (Figura 53 e Tabela 43) demonstram comportamento similar ao verificado pelo ensaio de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 24 – Comparação de médias dos resultados de resistência à tração na flexão

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,40	10,67 ^{Aa}	9,58 ^{ABa}
0,55	10,25 ^{ABa}	10,85 ^{Bb}
0,70	9,81 ^{Ba}	8,92 ^{Ab}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Com exceção da análise vertical sem adição de fluorsilicato de sódio e da análise linear do a/c 0,40 nos quais foi aplicado teste de Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2022).

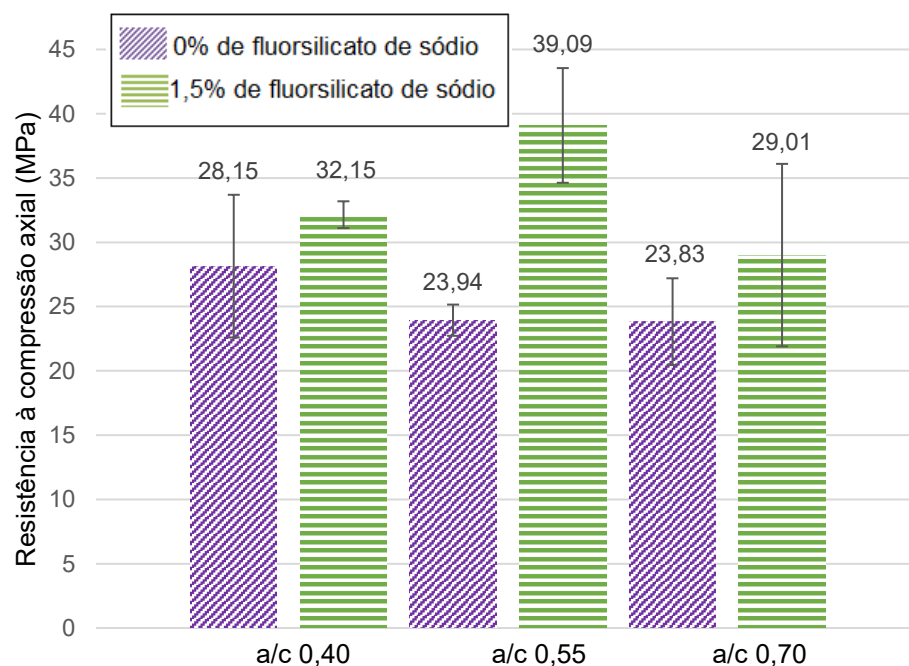
A análise em função da relação a/c da mistura demonstra que há impacto na resistência à tração na flexão após exposição à solução de sulfato de sódio, no qual a resistência decairá conforme há aumento de água na mistura. Comportamento similar foi encontrado por Zhang, Jiang e Chen (2008) em seus estudos. A redução da resistência à tração na flexão das amostras referência T040 para T055 foi de 3,9% e da comparação de T055 para T070 a redução foi de 4,3%. A diferença

estatisticamente significativa ocorreu apenas para a comparação entre T040 com T070. Na análise das amostras com adição de fluorsilicato de sódio houve um incremento na resistência à tração na flexão da amostra T040F para T055F, porém não houve diferença estatística significativa nesse caso.

A adição de fluorsilicato de sódio apresentou redução na resistência à tração na flexão para mistura com a/c 0,40, porém devido ao alto desvio padrão da série T040F a comparação de médias não apresentou diferença estatisticamente significativa. Para as argamassas com a/c 0,55 o uso de fluorsilicato de sódio resultou em aumento da resistência de 5,9%. Houve diferenças estatísticas significativas para a análise da adição de fluorsilicato de sódio de argamassas com a/c 0,55 e 0,70. O comportamento de resistência à tração na flexão das diferentes misturas seguiu o padrão do resultado da análise da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.

Conforme Martins *et al.* (2021) o ensaio de resistência de tração na flexão não resultaria em alterações significativas para essa análise frente ao ataque de sulfatos. A variação de resistência nos valores médios foi de aproximadamente 1 MPa, a contribuição esperada por produtos formados pode ser verificada através de análise de resistência à compressão. A análise da resistência à compressão pode contribuir para o estudo do ataque por sulfatos, conforme sugere Elahi *et al.* (2021) e Souza, Medeiros e Hoppe Filho (2018).

Figura 54 – Resistência à compressão axial após exposição em Na_2SO_4



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 25 – Comparação de médias dos resultados de resistência à compressão axial

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
0,40	28,15 ^{Aa}	32,15 ^{ABa}
0,55	23,94 ^{Aa}	39,09 ^{Bb}
0,70	23,83 ^{Aa}	29,01 ^{Aa}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Games-Howell.

Fonte: Autoria própria (2022).

As médias de resistência à compressão das amostras com adição de fluorsilicato de sódio foram superiores em relação às amostras sem a adição, em todos os casos. Porém, só houve diferença estatística significativa para a mistura com a/c 0,55. O desvio padrão de algumas misturas foi alto, o que colaborou para a igualdade estatística. A hipótese para esse resultado é de que o desvio padrão alto se deve ao ataque de sulfatos não atuar de forma uniforme pelo material cimentício, impactando nos resultados de um conjunto de amostras. Costa *et al.* (2018) ao avaliar a resistência à compressão axial após exposição ao sulfato de sódio também obteve desvios padrão altos em seus resultados. Conforme Lv *et al.* (2020) pode-se considerar duas situações para o aumento da resistência após a ação de sulfatos, uma porque a adição reduziu a formação de produtos de deterioração, e outro pois a adição refinou os poros corroborando efetivamente para o desempenho da resistência da argamassa.

Schiavini *et al.* (2021) ao testar argamassas de traço 1:3:0,5 (cimento : areia : água) utilizando CP V-ARI obtiveram resistência à compressão média de 17,3 MPa após 153 dias de exposição à solução de sulfato de sódio. Souza, Medeiros e Hoppe Filho (2018) utilizando argamassa de CP V-ARI atingiram resistência à compressão próxima a 40 MPa após 16 semanas de exposição à sulfato de sódio. Essas variações de valores de resistência são dependentes do traço utilizado, quantidade de água adicionada, método de confecção e de cura, e as variáveis de operação do ensaio. Porém os resultados encontrados em estudo para a resistência à compressão se adequam a essa faixa de valores.

O aumento da relação a/c diminuiu o valor médio da resistência à compressão axial ao avaliar as amostras sem adição de fluorsilicato de sódio. Lee, Moon e Swamy (2005) confirmaram a perda de resistência à compressão conforme ocorreu aumento na quantidade de água adicionada as argamassas que foram expostas ao sulfato. No entanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre as resistências

médias de T040, T055 e T070. Tal fato é atrelado novamente ao desvio padrão alto de algumas misturas.

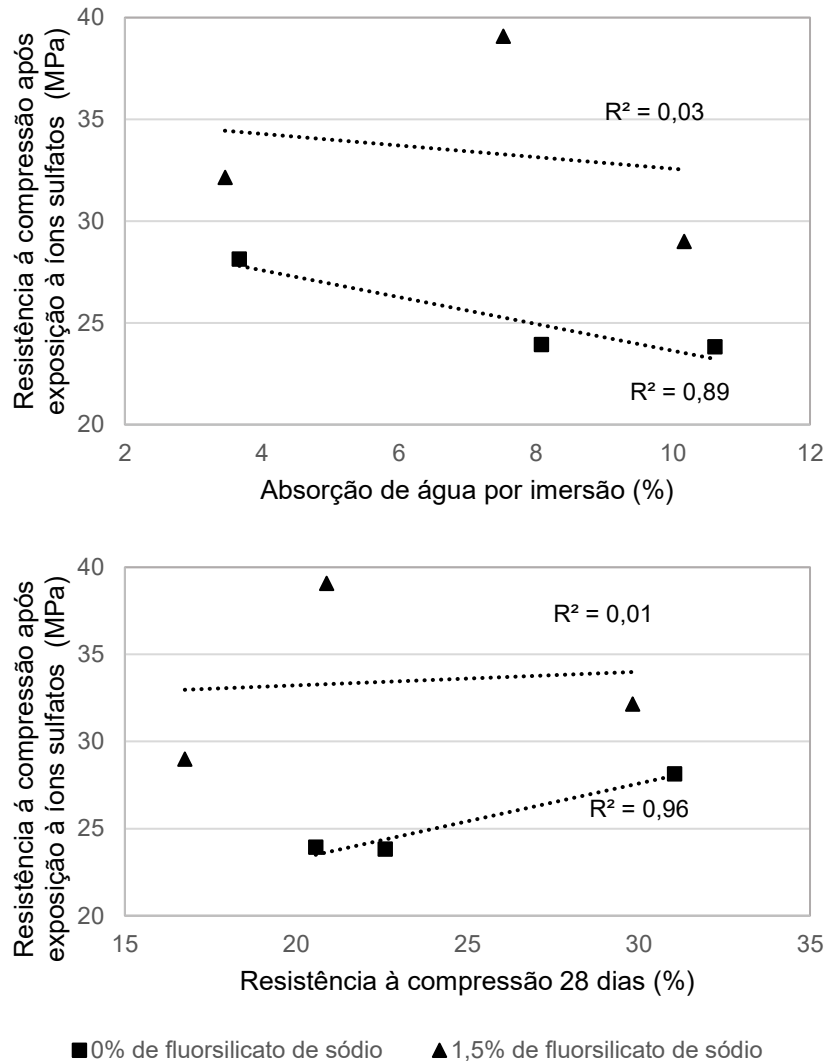
A resistência à compressão das misturas com 28 dias de idade sem exposição ao sulfato de sódio (apresentado na Figura 40 anteriormente) foram inferiores aos resultados de resistência à compressão axial após 16 semanas em solução de sulfato de sódio. O procedimento de ensaio em cada situação foi diferente, porém o resultado superior de resistência após a exposição pode ser explicada. Elahi *et al.* (2021) compararam a resistência à compressão de argamassas com 14 dias sem exposição ao sulfato, e após 365 dias de exposição em sulfato de sódio e constataram ganhos de resistência após um ano de exposição. Segundo os autores isso acontece devido ao maior consumo de portlandita em idade precoce e o refinamento dos poros do material com idades mais avançadas.

Zhang *et al.* (2020) também observaram incrementos na resistência à compressão após a exposição ao sulfato de sódio, porém há um segundo estágio no qual se inicia a degradação e perda de resistência das amostras nos testes acelerados. Essa idade dependerá das condições de ensaio e do material estudado, todavia entende-se que não houve tempo suficiente para se iniciar a perda de resistência nesse estudo, sendo que diversos estudos, como Elahi *et al.* (2021), Lee, Moon e Swamy (2005) e Zhang *et al.* (2020), identificam a redução da resistência a partir de 200 dias ou mais. De acordo com Cheng *et al.* (2021) a resistência à compressão atingirá seu máximo em solução de sulfato de sódio entre 60 e 120 dias de exposição.

O comportamento da amostra T055F segue o padrão das demais propriedades verificadas anteriormente como velocidade de propagação de ondas ultrassônicas e resistência à tração na flexão. A adição de fluorsilicato de sódio se mostrou estatisticamente significativa para o aumento da resistência após exposição em solução de sulfato de sódio por 16 semanas. Tal característica é interessante em conjunto com o estudo da durabilidade, pois o controle da perda de resistência mecânica com o tempo de exposição ao ambiente agressivo afeta diretamente a resposta estrutural.

Avalia-se a interação entre a resistência à compressão média dos corpos de prova imersos por 16 semanas em solução de sulfato de sódio com os resultados de absorção de água por imersão após 28 dias sem exposição a íons sulfatos na Figura 55.

Figura 55 – Correlação entre resistência à compressão após exposição à íons sulfatos x absorção de água por imersão x resistência à compressão 28 dias

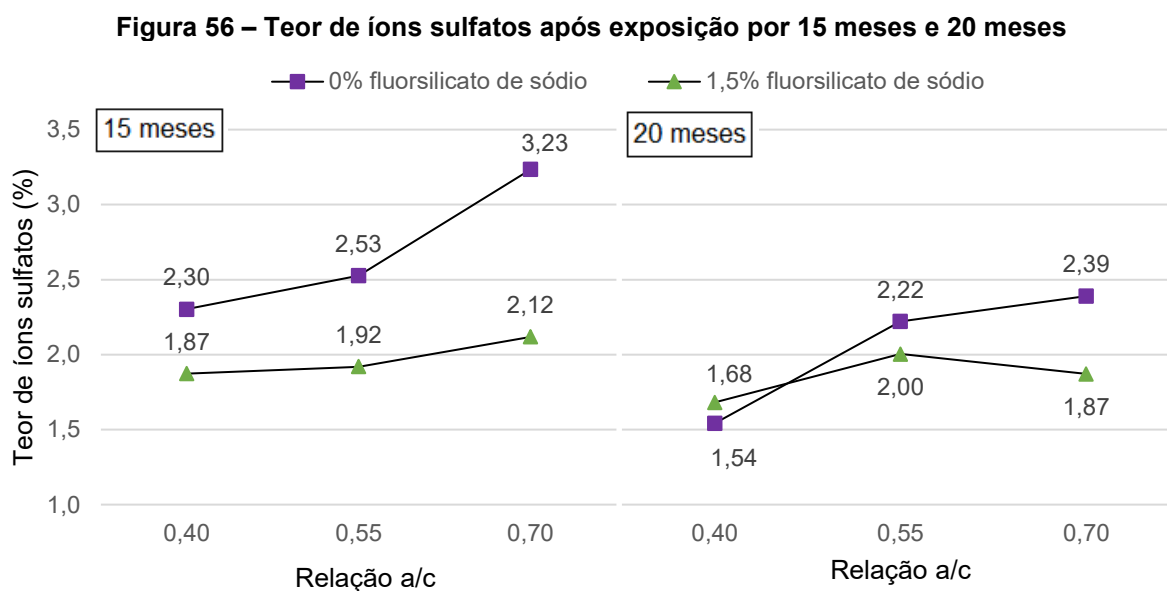


Fonte: Autoria própria (2022).

A correlação (R) da resistência à compressão após exposição e a absorção de água por imersão é de 0,94 para material cimentício sem a adição de fluorsilicato de sódio e de 0,19 contendo o fluorsilicato de sódio. Na análise entre resistência após exposição e resistência aos 28 dias (sem imersão em sulfatos) para as argamassas sem adição o coeficiente de correlação é de 0,98 e com a adição é de 0,10. Sem a adição há uma forte correlação entre as propriedades, no entanto com a adição de fluorsilicato de sódio a correlação foi fraca, apesar de demonstrar a tendência de quanto maior a absorção de água por imersão menor a resistência à compressão. No caso do comportamento mecânico após a ação de sulfato de sódio a argamassa com a adição de fluorsilicato de sódio demonstrou um comportamento atípico, acarretado pelo resultado médio de resistência das amostras T055F que se destacou dos demais. Como as outras características demonstram correlação maior mesmo com o uso do

fluorsilicato de sódio, deve-se considerar a interferência na obtenção desse resultado distinto.

Na sequência são apresentados os resultados para o quantitativo de íons sulfatos presentes nas argamassas após exposição de 15 e 20 meses em Na_2SO_4 (Figura 56 e Tabela 26). Os valores médios foram obtidos por coleta em profundidade de até 5 mm de uma amostra por corpo de prova, sendo um total de seis repetições por traço. O valor referencial de sulfatos presentes antes das análises não está considerado em tabela, no entanto é o mesmo para ambos os casos e resultou em 0,91%.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 26 – Comparação de médias do teor de íons sulfatos

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
15 meses		
0,40	2,30 ^{Aa}	1,87 ^{Aa}
0,55	2,53 ^{Aa}	1,92 ^{Ab}
0,70	3,23 ^{Ba}	2,12 ^{Ab}
20 meses		
0,40	1,54 ^{Aa}	1,68 ^{Aa}
0,55	2,22 ^{Ba}	2,00 ^{Aa}
0,70	2,39 ^{Ba}	1,87 ^{Ab}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Games-Howell. Com exceção da análise vertical para 20 meses com 0% de adição e das análises lineares do a/c 0,70 para 15 e 20 que foi aplicado o teste de Tukey.

Fonte: Autoria própria (2021).

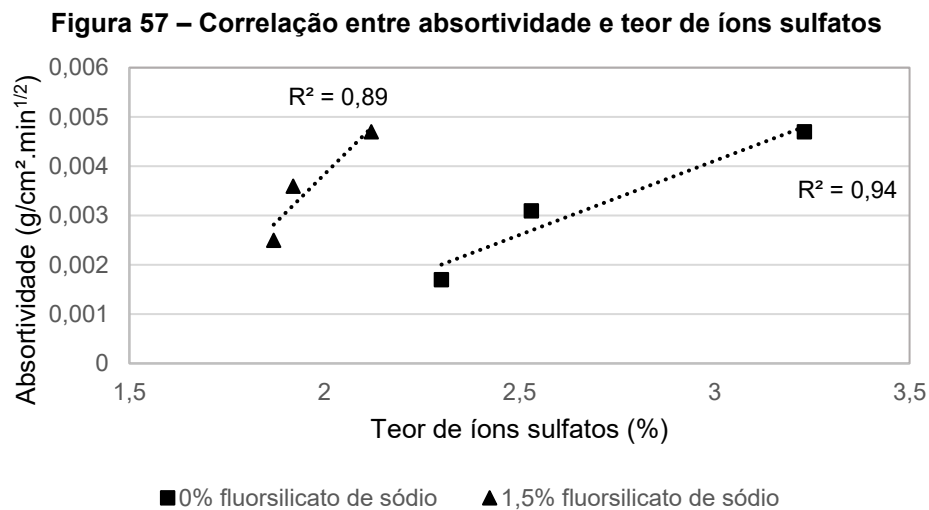
Os valores médios de teor de íons sulfatos estão coerentes com o que é apresentado em outros estudos, como Schiavini *et al.* (2021) e Yan *et al.* (2019) os quais encontraram para tempos de exposição respectivos de 150 dias e 180 dias, intervalos entre 0,8 e 2,9%. Para as análises realizadas após 15 meses de exposição em ambiente agressivo foi observado um aumento nos teores de íons sulfatos conforme o acréscimo de água, isso se dá pela estrutura de poros alterada conforme a relação a/c é maior. O intervalo das diferenças entre os traços é mais elevado entre os a/c 0,55 e 0,70 tanto para amostras com e sem fluorsilicato de sódio. Em função do uso de fluorsilicato de sódio de modo geral foi observada a redução nos teores de íons sulfatos. Ao comparar T040F com T040 houve redução de 18,7%. Ao avaliar as médias de T055F para T055 a redução foi de 24,1%, e de T070F para T070 de 34,4%. Conforme a relação a/c aumenta a diferença na adição de fluorsilicato de sódio se torna maior.

Pela análise estatística é observado que há diferenças estatisticamente significativas em função da relação a/c apenas ao comparar o a/c 0,40 com 0,70 e 0,55 com 0,70 para o material cimentício sem a adição de fluorsilicato de sódio. O uso de fluorsilicato de sódio demonstrou diferença estatisticamente significativa para as argamassas com a/c de 0,55 e 0,70.

Após 20 meses de exposição a mesma tendência de aumento de concentração de sulfatos conforme maior teor de a/c é percebida, porém apenas para o T070F houve redução no teor de íons sulfatos ao comparar com T055F. Todavia, pela análise de comparação de médias não há diferenças estatisticamente significativas entre esses dados. Observando a adição de fluorsilicato de sódio houve reduções na quantidade de íons sulfatos, ao comparar T055F com T055 a redução foi de 9,9% e ao comparar T070F com T070 a redução foi de 21,8%. Para as amostras com a/c 0,40 o comportamento foi o contrário dos demais, a adição de fluorsilicato de sódio aumentou a quantidade média de teor de íons sulfatos em 9,1%. Pela análise de variância a influência do fluorsilicato de sódio não é comprovada estatisticamente para os traços de a/c 0,40 e 0,55.

As reduções na quantidade de íons sulfatos presentes na argamassa para a adição de fluorsilicato de sódio aumenta conforme maior o teor de a/c. Sugere-se que o menor teor de sulfatos em argamassas com adição de fluorsilicato de sódio esteja relacionado as características de absorção e porosidade, desses materiais. Conforme apresentado na Figura 42 as argamassas sem adição de fluorsilicato de sódio

resultaram em maior valor médio de absorção de água por imersão quando comparadas com as argamassas com a adição, conforme relatado anteriormente na seção 5.2. Esse fato contribuiu para o ingresso de sulfatos e maior concentração de íons em argamassas sem a adição. Segundo Xie *et al.* (2021) ao comparar diferentes argamassas o maior teor de íons sulfatos presentes pode ser atribuído a maior absorção e porosidade do material. A correlação entre absorvidade e o teor de íons sulfatos aos 15 meses é apresentado na Figura 57.



Fonte: Autoria própria (2021).

A correlação dessas propriedades é de 0,97 para material cimentício sem a adição de fluorsilicato de sódio e de 0,94 contendo o fluorsilicato de sódio. Esses valores altos de R indicam fortes correlações entre as duas propriedades. Sendo o ingresso de sulfatos relacionado com a absorvidade do material cimentício.

As argamassas analisadas após 20 meses de exposição apresentaram valores médios de teor de sulfatos em sua maioria inferiores às médias das argamassas com 15 meses. Em virtude da análise em corpos de prova diferentes, pode ter impactado para esse resultado, assim como a colmatação dos poros. A hipótese é de que os produtos desenvolvidos pelas reações do sulfato com a matriz cimentícia acarretaram mudanças na distribuição dos poros e em uma determinada idade haverá menor teor de sulfato disponível devido às reações químicas. Xie *et al.* (2021) corroboram que o mecanismo de difusão do sulfato é complexo, os autores avaliaram diferentes composições de argamassa expostas a 10% de solução de sulfato de sódio e outras variações e observaram que a distribuição da concentração de sulfatos é semelhante, aumentando a concentração conforme o tempo de

exposição. No entanto, nas duas últimas análises após exposição de 31 semanas e exposição de 52 semanas o comportamento foi diferente. Na última análise com 52 semanas o teor de sulfato foi menor do que a análise anterior de 31 semanas.

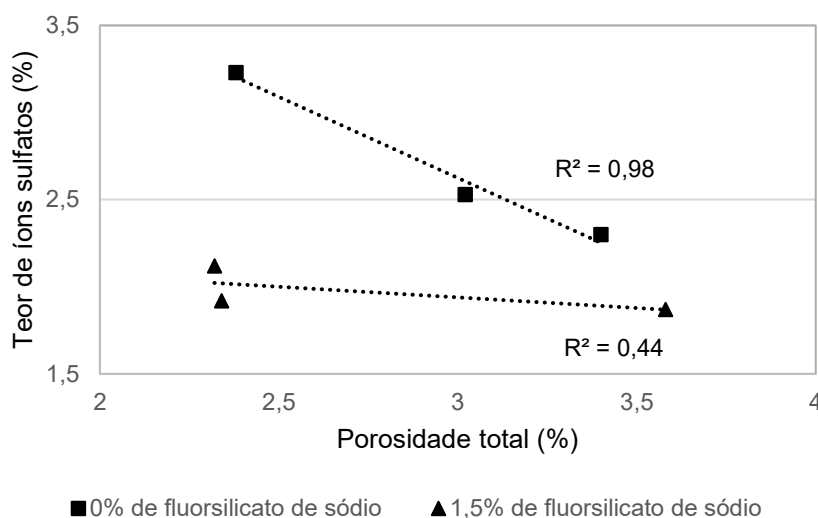
Uma amostra por traço dos corpos de prova expostos por 15 meses em solução de sulfato de sódio foi analisada com relação a porosidade por meio de porosimetria por intrusão de mercúrio, e os resultados são apresentados na Tabela 27, e na Figura 58 é apresentada a correlação entre a porosidade total e o teor de íons sulfatos após 15 meses de exposição. A distribuição do tamanho dos poros é apresentada na Figura 59.

Tabela 27 – Porosidade das amostras após 15 meses de exposição em sulfato de sódio

Mistura	T040	T040F	T055	T055F	T070	T070F
Porosidade total (%)	3,40	3,58	3,02	2,34	2,38	2,32

Fonte: Autoria própria (2022).

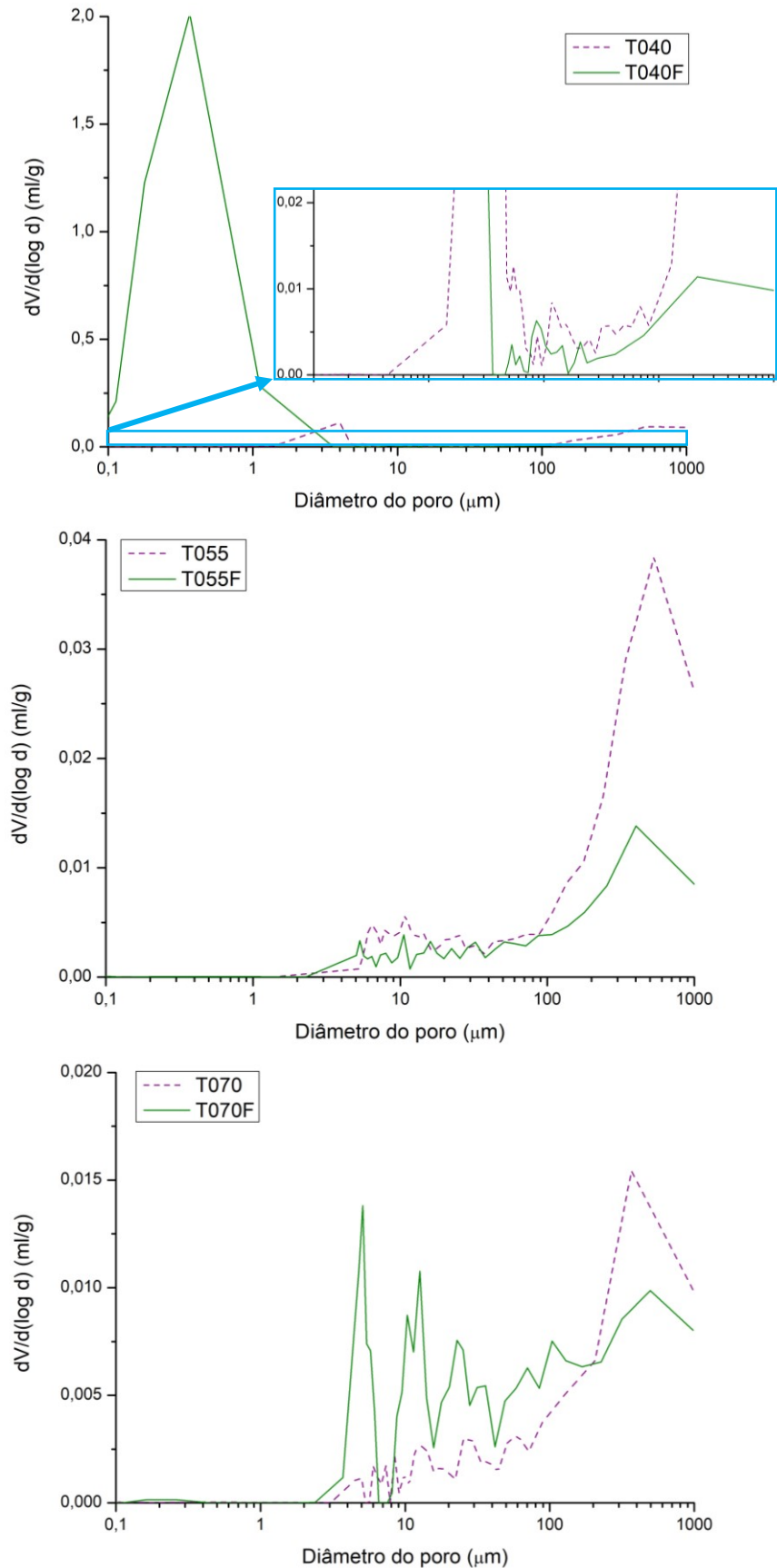
Figura 58 – Correlação entre teor de íons sulfatos e porosidade total com 15 meses de exposição



Fonte: Autoria própria (2022).

A redução do teor de íons sulfatos resultará em uma maior porosidade na estrutura, o que corrobora com a hipótese de formação de produtos que colmatam os poros. O coeficiente de correlação foi de 0,99 para as amostras sem a adição de fluorsilicato de sódio, e uma correlação mais moderada de 0,67 para a argamassa com a adição do composto. Ao comparar com o teor de íons sulfatos de 20 meses a correlação foi de 0,89 e 0,91, com e sem adição do fluorsilicato de sódio respectivamente.

Figura 59 – Distribuição do tamanho dos poros das argamassas T040, T040F, T055, T055F, T070 e T070F após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio



Fonte: Autoria própria (2022).

A porosidade total das amostras estudadas diminuiu conforme o aumento do a/c das argamassas. Segundo Brekailo *et al.* (2022) a diminuição da porosidade total quando comparada com argamassa referência sem a exposição à sulfatos é resultado do preenchimento de poros menores (tamanho do poro menor que 1 μm) pelos produtos das reações químicas do sulfato com os compostos do cimento, e pode haver maior quantidade de poros de diâmetro maior (acima de 1 μm) devido à microfissuras pelo processo de expansão.

A porosidade total da amostra T040F foi superior do que a porosidade da amostra referência T040. No entanto, ao observar a distribuição do tamanho dos poros há uma quantidade significativa de poros menores na argamassa com a adição. E ao analisar os poros maiores a amostra sem adição apresenta maior quantidade de poros maiores que pode ser observada na faixa azul ampliada. Dessa forma, a porosidade total da argamassa com a adição é maior que a referência, devido a maior quantidade de poros menores. Nos resultados observados anteriormente para a/c 0,40 a influência da adição para todas as análises foi considerada não estatisticamente significativa.

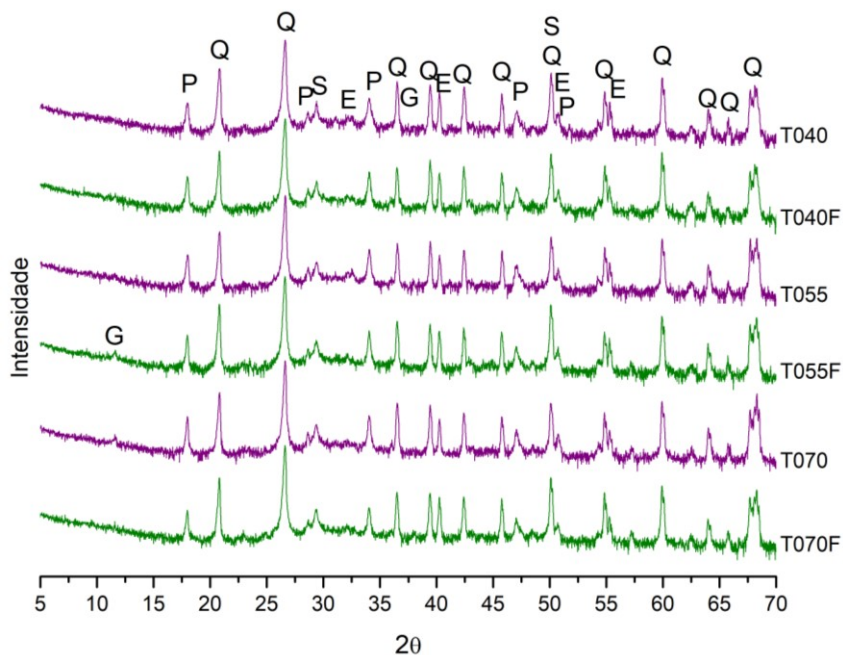
A argamassa com a/c 0,55 e 0,70 apresentaram porosidade total inferior com a adição do fluorsilicato de sódio. A redução na porosidade total do T055F foi expressiva, o que corrobora com os demais resultados das propriedades mecânicas após exposição ao sulfato de sódio, no qual houve aumentos expressivos da resistência com o uso do fluorsilicato de sódio.

Para todos os traços é observado que a presença de fluorsilicato de sódio resultou em menor quantidade de poros maiores. Acredita-se que a hipótese discutida em literatura sobre a formação do gel C-S-H secundário auxiliou a reduzir os poros da matriz cimentícia. Joshagani, Balapour e Ramezani pour (2018) correlacionam que a temperatura de hidratação está relacionada a aceleração das reações de hidratação o que a longo prazo pode levar à uma distribuição desigual do gel C-S-H e contribuir para formação de poros maiores. A durabilidade e as resistências mecânicas podem ser afetadas com o tempo com o aumento de poros de diâmetro maior. Associada a evolução da temperatura de hidratação estudada anteriormente no item 5.1, acredita-se que o maior tempo de hidratação da matriz cimentícia que a adição de fluorsilicato de sódio apresenta pode contribuir diretamente na rede de poros, influenciando outra propriedade estudada na caracterização do material que foi a absorção de água por imersão.

Santillán *et al.* (2020) discorrem que na camada superficial de uma amostra que ficou exposta ao ataque por sulfatos pode haver uma densificação devido a quantidade de produtos formados pelas reações químicas da ação de sulfatos, esses produtos se precipitam e reduzem a porosidade. Dessa forma ao comparar a amostra T055 com a amostra T055F deve-se considerar a possibilidade de a porosidade ser inferior na argamassa com a adição devido à densificação pelos produtos formados em maior quantidade.

Os poros podem estar parcialmente preenchidos pelos produtos das reações químicas do ataque por sulfatos, e nesse caso a porosidade total ter diminuído devido a maior formação de produtos expansivos e então colmatação dos poros. Segundo Gu *et al.* (2019) a dissolução de CH, a descalcificação de C-S-H e a formação de etringita podem impactar no perfil da porosidade após ataque de sulfatos. Dessa forma, é interessante avaliar os padrões de compostos através de análise de difratometria de raios X das amostras. As análises de DRX foram realizadas em amostras que ficaram expostas à solução de sulfato por 15 meses, sendo uma amostra ensaiada por traço definido. Os padrões são visualizados na Figura 60, na qual são observados os picos característicos de etringita (E), gesso (G), portlandita (P), quartzo (Q) e C-S-H (S). Todos os gráficos foram reescalados para a demonstração clara dos picos importantes.

Figura 60 – Difratometria de raios X das argamassas após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio



Fonte: Autoria própria (2022).

Para todos os traços os picos observados são semelhantes, com diferenças na intensidade do pico em alguns casos. Os picos de maior intensidade são os de quartzo pela presença de areia, devido as amostras serem extraídas da argamassa estudada. Analisando a fase de portlandita, o seu pico principal ($2\theta = 18,0$) não demonstra diferenças significativas em função das diferentes relações a/c e com relação a adição de fluorsilicato de sódio. O pico associado ao C-S-H ($2\theta = 29,0$) foi observado em todas as composições. Não há alterações significativas para os picos de etringita e gesso para os traços analisados. Dessa forma, pela análise de DRX não há mudanças significativas nos compostos das pastas.

Chen e Jiang (2009) analisaram a evolução por meio do DRX de argamassas com diferentes a/c (0,40, 0,55 e 0,7) expostas à solução de sulfato de sódio a partir da data inicial até 180 dias de exposição. Os autores observaram que a evolução dos produtos formados se difere para os diferentes teores a/c em função do tempo. No entanto ao analisar as intensidades dos picos de gesso e etringita para 180 dias de exposição a variação do a/c não apresentou variação expressiva, resultando em picos similares.

A análise de microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia por dispersão de raios X teve como objetivo confirmar a formação de produtos expansivos (Figura 61).

Figura 61 – Imagem ampliada 3000x por MEV para a amostra T040F após 15 meses de imersão em sulfato de sódio

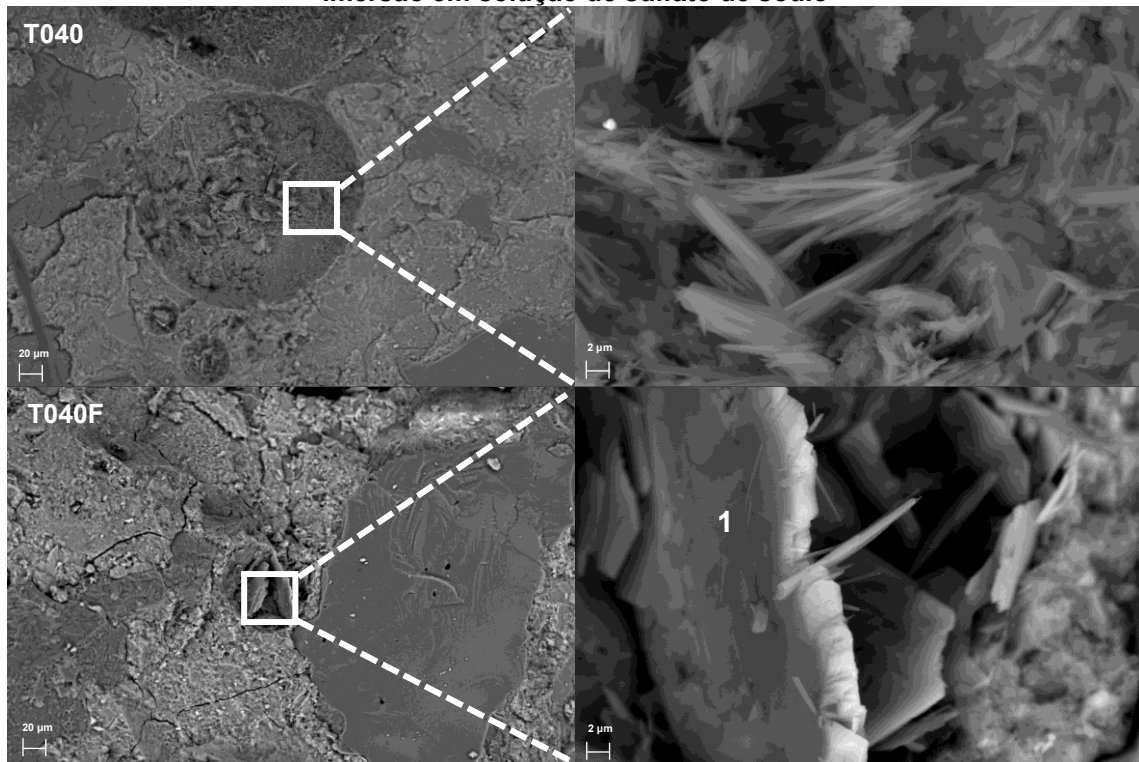


Fonte: Autoria própria (2022).

A presença de etringita foi observada nas amostras de argamassa submetidas a microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado nas Figuras 62-64. Nas imagens foram destacadas uma região das amostras, sendo à esquerda a ampliação

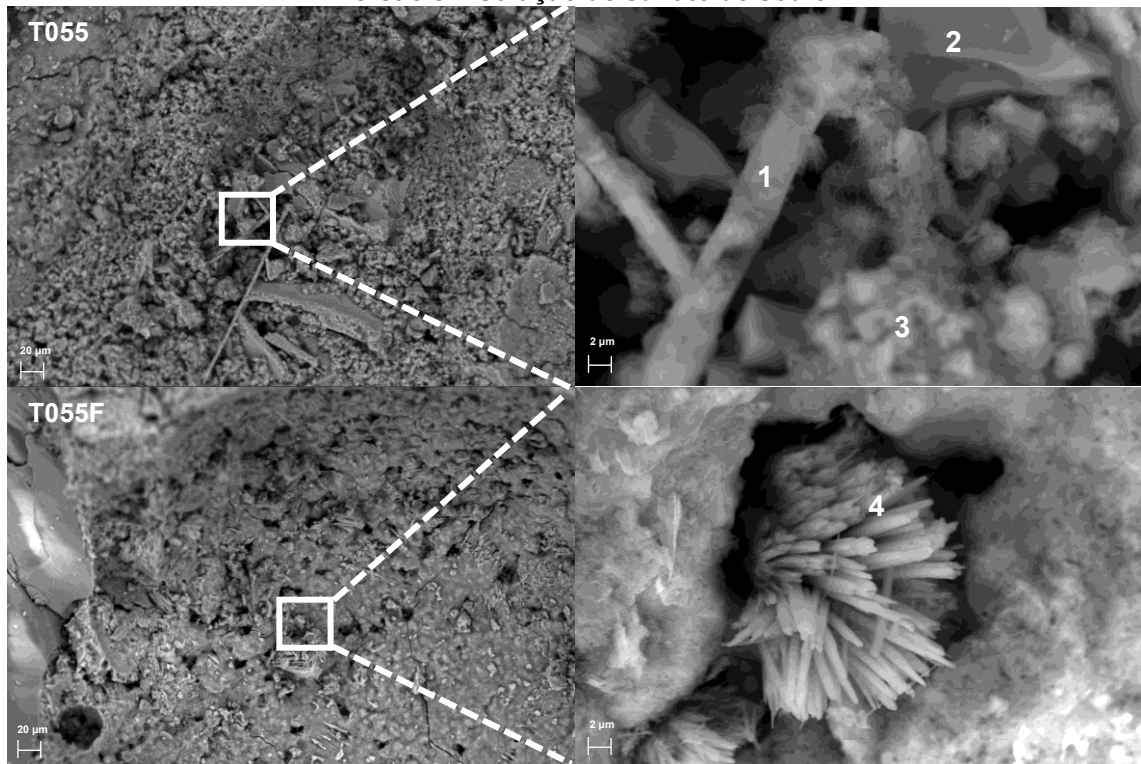
de 500x e à direita a ampliação de 6000x. Através de espectroscopia por dispersão de raios X nas imagens destacadas nas Figuras 62-64 para a ampliação de 6000x foi possível saber os compostos presentes e sua fração. Esses dados são apresentados através de gráficos na Figura 65. Nota-se que a formação de etringita, em todos os casos, acontece nos poros da argamassa, o que também foi observado por Brekailo *et al.* (2022).

Figura 62 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,40 após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio



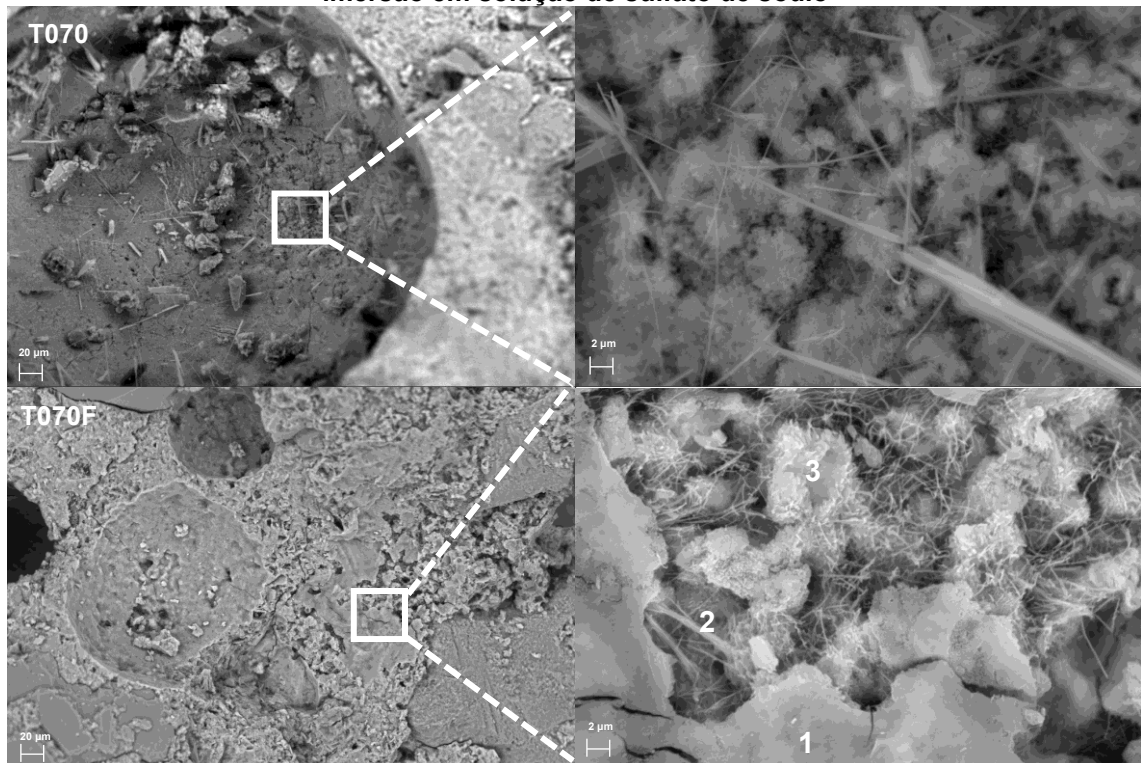
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 63 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,55 após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio



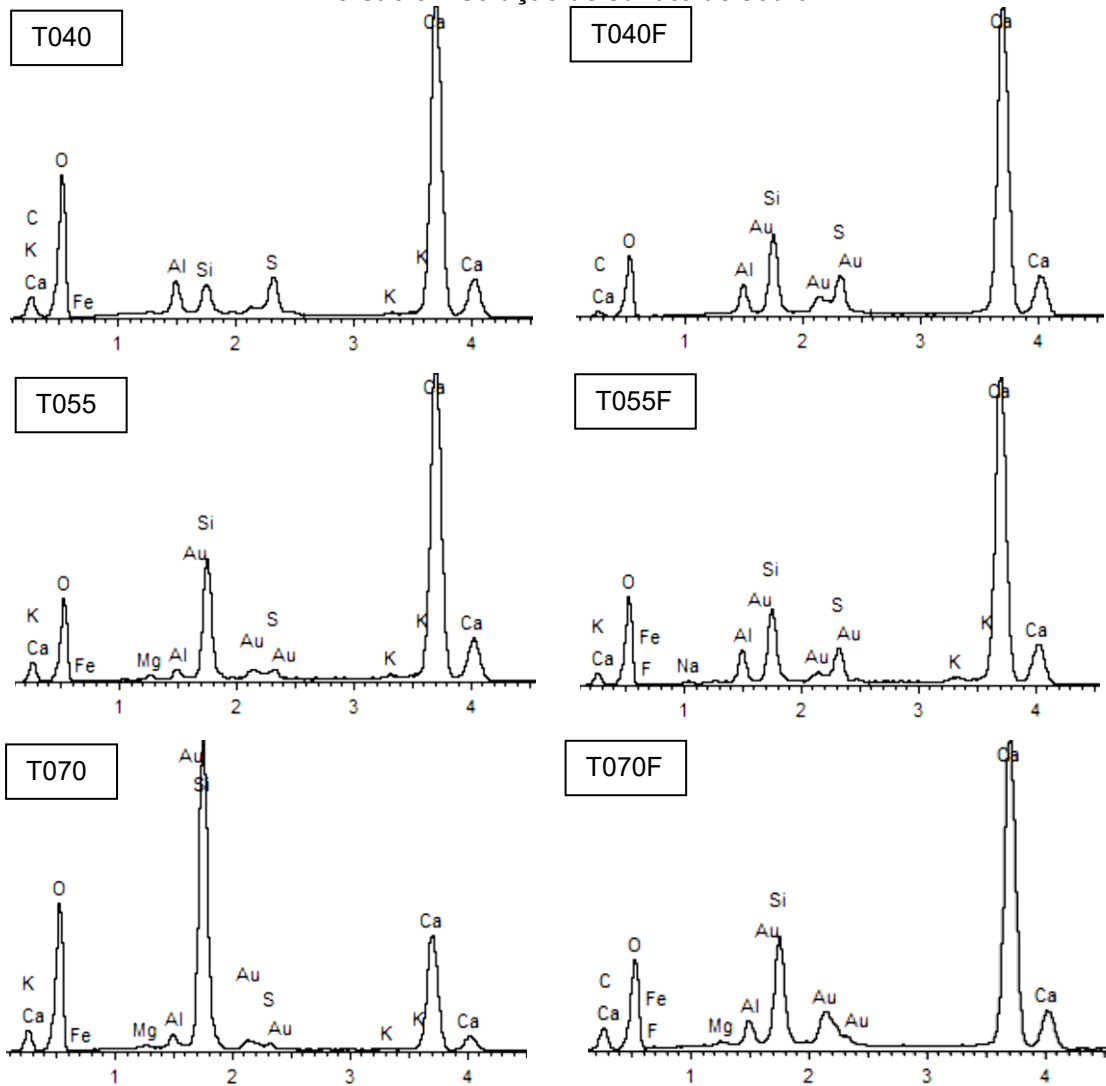
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 64 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,70 após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 65 – Espectroscopia por dispersão de raios X das argamassas após 15 meses de imersão em solução de sulfato de sódio



Fonte: Autoria própria (2022).

As análises microscópicas das argamassas com a/c 0,40 são apresentadas na Figura 62, sendo as ampliações de 500x e 6000x. Observa-se na ampliação de 500x para T040 a presença de um poro maior e o interior do poro na ampliação de 6000x apresenta a etringita formada pelas reações agressivas do sulfato. A análise de MEV para a amostra de T040F ampliada em 6000x apresenta uma placa de portlandita (ponto 1) parcialmente se decompondo pelas reações e formação de etringita. A etringita pode ser observada pelos cristais aciculares se formando em torno do cristal de portlandita. Percebe-se que há um poro muito maior no fragmento de T040 do que na argamassa com adição de fluorsilicato de sódio, conforme discutido pelo resultado da distribuição do tamanho de poros na Figura 59.

A amostra de T055 (Figura 63) contém grande quantidade de C-S-H como observado na imagem ampliada 500x. Pela imagem ampliada 6000x nota-se pela

análise de EDS que o ponto 1 representa portlandita, o ponto 2 a areia e o ponto 3 uma formação de etringita. Na análise da imagem ampliada 6000x para a argamassa T055F apresenta a formação de etringita em um poro, e observa-se nos cristais de etringita a presença de flúor pela análise de EDS no ponto 4 em um total de 0,79% da imagem ampliada 6000x.

A argamassa T070 (Figura 64) apresenta cristais de etringita que foram formados em um poro de dimensão maior conforme comparação pelas imagens com a argamassa T070F. Microfissuras também foram percebidas nas amostras das argamassas sendo as fissuras em maior quantidade nas amostras de a/c 0,70. Essas fissuras podem ser consequência da expansão devido a formação da etringita, o que condiz com a concentração de teor de íons sulfatos que foi superior nessas amostras do que na argamassa com a/c 0,40.

O comportamento das amostras pela análise de EDS foi similar, destacando apenas que a amostra T070 apresentou quantidade de sílica superior de forma significativa às demais análises. Sugere-se que seja devido a compostos não hidratados do cimento. Não foi detectada presença de S na amostra T070F conforme imagem com ampliação de 6000x apresentada na Figura 64, pela análise de EDS. Pela análise dos pontos 1, 2 e 3 da ampliação foi detectado a presença de flúor em percentuais respectivos de 1,38, 1,2 e 1,61. A análise de um fragmento da argamassa T040F (apresentada na Figura 62) não apresentou flúor pela análise de EDS conforme observado acima, no entanto ao analisar outro ponto de ampliação para o mesmo fragmento foi possível detectar o flúor na análise. Na Figura 66 são apresentados os pontos de detecção, sendo nos pontos 1 e 2 o percentual respectivo de 1,21 e 1,22% de flúor.

Figura 66 – MEV ampliado 6000x para T040F



Fonte: Autoria própria (2022).

A presença de ouro nas análises de EDS se deve a camada de ouro aplicada nas amostras para a execução do experimento. As análises de EDS demonstram a presença de Ca, S e Al em quantidades significativas para comprovar a formação de etringita. Somente o ponto analisado da amostra T070F não apresentou a possível formação de etringita.

A composição química de um fragmento por mistura da argamassa, o qual foi submetido a condição agressiva de sulfatos por 15 meses foi analisado para espectrometria por fluorescência de raios X e é apresentado na Tabela 28.

Tabela 28 – Composição química (%) das amostras por meio de análise de FRX após 15 meses de exposição à solução de sulfato de sódio

Mistura	SiO ₂	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
T040	40,16	45,04	6,03	6,29	2,11	0,28	0,16	-
T040F	25,07	59,04	6,52	7,02	2,13	-	0,26	0,02
T055	48,57	35,69	7,53	5,84	1,60	0,63	0,19	-
T055F	48,36	37,93	7,32	5,39	1,07	-	0,26	0,03
T070	24,11	61,05	5,92	6,24	2,07	0,29	0,33	-
T070F	40,17	44,83	6,27	6,21	2,23	-	0,17	0,03

Fonte: Autoria própria (2022).

Para todas as amostras os compostos que apresentam os maiores percentuais são de SiO₂, CaO e Al₂O₃, os quais estão associados aos processos de hidratação do cimento, conforme López, Pineda e Gutiérrez (2015) indicam. Segundo Çavdar e Yetgin (2010) quanto maior a parte de CaO maior será a colaboração para o desenvolvimento da resistência à compressão, e os teores de SiO₂ e Al₂O₃ quanto maiores podem levar a redução da resistência à compressão. No entanto, os autores identificaram que essas relações não podem ser comprovadas com argamassas que foram submetidas à solução de sulfato. Observa-se que há um aumento de CaO ao comparar a adição de fluorsilicato de sódio nas argamassas de a/c 0,40 e 0,55.

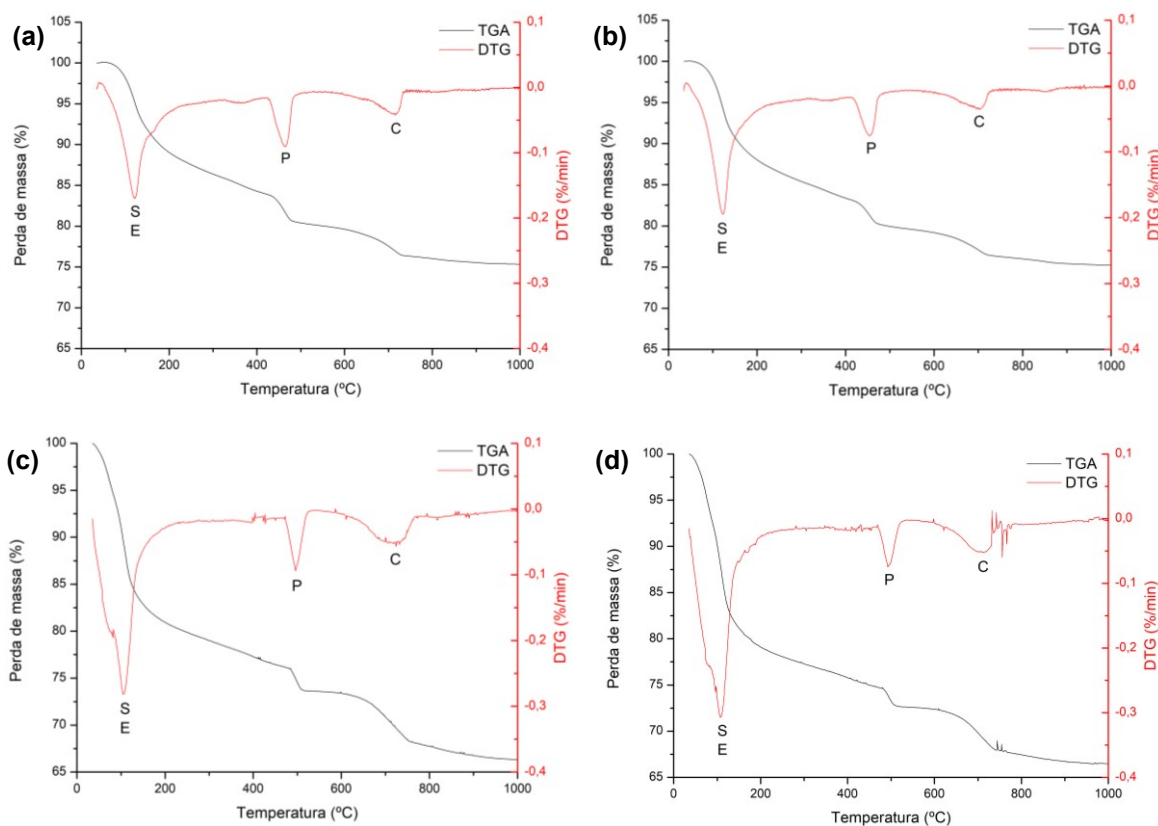
Através da composição química foi possível observar a quantidade de SO₃ disponível na superfície das argamassas. O teor de SO₃ foi maior em 8,1% para o a/c 0,40 e 5,9% para o a/c 0,70 adicionando fluorsilicato de sódio. Para a argamassa com a/c 0,55 o teor de SO₃ foi reduzido com a adição de fluorsilicato de sódio em 2,8%. Analisando o percentual de SO₃ para as amostras de T055 e T055F ambas apresentaram teor maior que as demais amostras, avaliando os demais ensaios pode-se esperar que parte do SO₃ seja da presença de sulfato contido nos produtos da

reação química do ataque e uma parte seja relativa ao sulfato livre, o qual pode ter precipitado como cristal de sal no processo de preparo de secagem do fragmento, na solução dos poros.

Santillán *et al.* (2020) observaram o comportamento de argamassas após imersão em solução de 5% de sulfato de sódio, sem renovação da solução, durante 10 anos. Os autores avaliaram o teor de concentração de sulfatos internos na argamassa através do teor de concentração de sulfato através do método de precipitação de sulfato de bário e comparam com o resultado de FRX para SO_3 . As análises de ambos os métodos foram próximas em diferentes argamassas e diferentes profundidades analisadas.

Na Figura 67 são apresentadas as análises termogravimétricas para uma amostra por traço das pastas de misturas de a/c 0,40 e 0,70 após exposição em solução de sulfato de sódio por 27 semanas.

Figura 67 – Análise termogravimétrica das pastas: (a) T040, (b) T040F, (c) T070, (d) T070F



Fonte: Autoria própria (2022).

O primeiro pico de perda de massa das pastas expostas à solução de sulfato de sódio foi de 15,5% para a amostra T040 e com a adição foi de 16,4%. Para as

amostras de T070 essa perda de massa do primeiro pico foi de 23,6% e para a pasta T070F foi de 25,1%. O pico de portlandita nas análises apresentou perda de massa de 4,5% para T040 e 4,0% para T040F e para a amostra T070 foi de 2,8% e na amostra T070F a perda de massa na fase portlandita foi de 2,2%. O material com adição de fluorsilicato de sódio apresentou menores quantidades da fase de portlandita. O comportamento é similar ao demonstrado nas análises apresentadas na Figura 51 anteriormente. A menor quantidade de portlandita pode ser resultado da reação com o flúor, conforme indicado anteriormente na Eq. 17. Também deve-se considerar que essa menor quantidade se deve ao consumo de hidróxido de cálcio pelo ataque do sulfato, no entanto, como resposta haveria o aumento da porosidade, o que só foi observado para a argamassa T040F ao comparar com T040. Para todas as análises realizadas com a/c 0,40 a adição de fluorsilicato de sódio não teve diferença estatisticamente significativa.

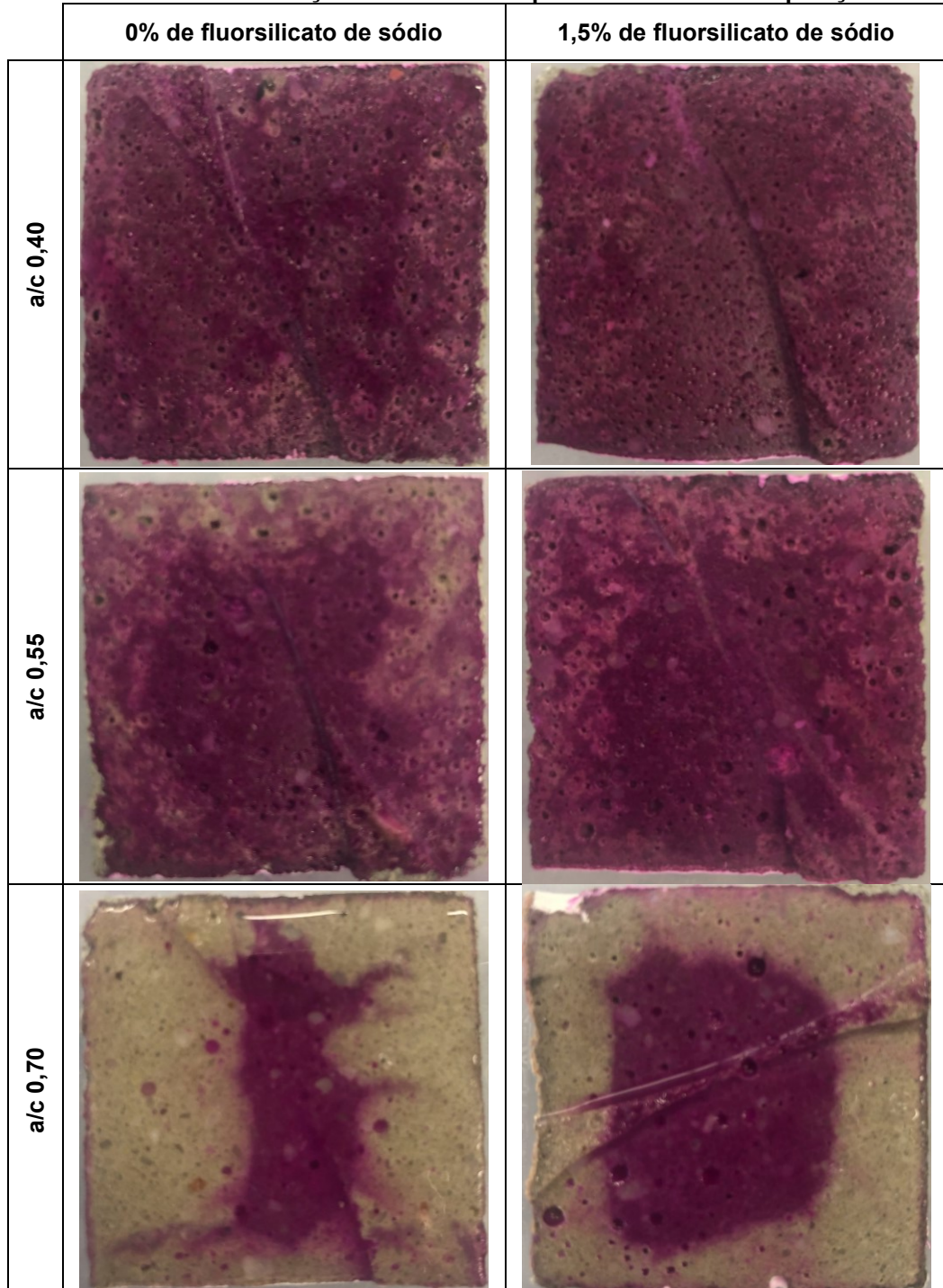
Pela análise de TGA a indicação de maiores perdas de massa nas temperaturas iniciais indicaria a possibilidade de formação de produtos em maior quantidade, como a gipsita, devido ao ingresso de sulfatos. Ao comparar com os resultados de resistência à compressão após ataque por sulfatos há um aumento no valor médio de resistência nas argamassas com a adição, o que pode ser explicado pelo refinamento de poros verificado anteriormente nas análises da distribuição do tamanho de poros ou por formação de produtos devido as reações com o sulfato que contribuíram com um aumento na resistência. O teor de íons sulfato menor nas análises quantitativas pode ser devido ao processo de reação já ter se desenvolvido na região superficial a qual foi realizada a coleta das amostras. Ao analisar os padrões de DRX não foi possível constatar diferenças nos compostos dos materiais. Dessa forma, não se pode considerar a influência do fluorsilicato de sódio na resposta frente a ação de sulfatos.

5.3.2 Carbonatação

O mecanismo de deterioração por carbonatação foi estudado em argamassas através de ensaios colorimétrico por fenolftaleína e foram divididos de acordo com o procedimento adotado. Os ensaios de curta duração possuíam objetivo de acompanhar a evolução da frente carbonatada por algumas semanas. O objetivo inicial foi de realizar as leituras de profundidade até o tempo de exposição de 12 semanas, no entanto, com 10 semanas de exposição as amostras de a/c 0,40 e 0,55

ainda não apresentavam frente de carbonatação bem definida. O ensaio foi estendido para a data de 14 semanas e depois novamente para o tempo de leitura final de 18 semanas. Pela baixa concentração de CO₂ não foi possível no tempo de ensaio determinar as leituras para as argamassas de a/c 0,40 e 0,55. Esse resultado é ilustrado na Figura 68 após a aspensão de fenolftaleína.

Figura 68 – Frente de carbonatação nas amostras após 18 semanas de exposição em câmara



Fonte: Autoria própria (2022).

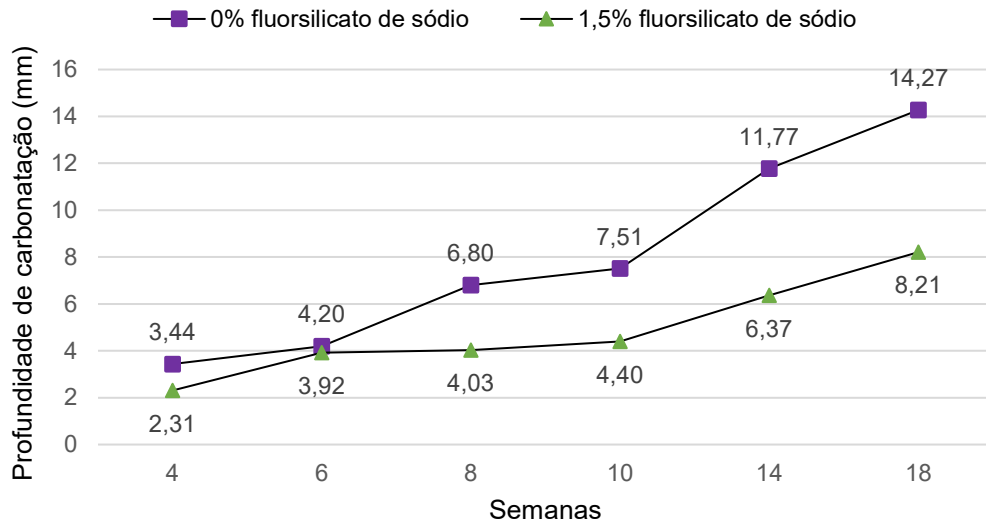
Apesar de não ser possível a leitura de profundidades para as amostras de a/c 0,40 e 0,55, após a aspersão de fenolftaleína percebe-se que há zonas parcialmente carbonatadas em algumas regiões principalmente para as amostras de a/c 0,55. Para as amostras T055 após 18 semanas a frente de carbonatação começa a surgir, sendo identificada pelas regiões incolores, porém a frente ainda não está bem definida. Para as argamassas de T055F há uma mudança da coloração rosa visivelmente identificada próximo as faces da amostra, porém ainda não se apresenta nitidamente regiões incolores. Cui *et al.* (2015) ao analisar concreto com a/c 0,55 para exposição controlada de 2% de CO₂ obteve resultados de profundidade de carbonatação entre 1 e 5 mm para as idades de leitura de 7, 14, 28 e 56 dias. Indicando como a variação pode ser baixa quando a concentração do gás carbônico é menor.

As argamassas de a/c 0,40 apresentam menor variação de coloração ao comparar com as argamassas de a/c 0,55, no entanto é possível observar regiões nas quais há indício de mudança de coloração. Essas mudanças de coloração são mais proeminentes na amostra T040 do que na amostra T040F, seguindo o mesmo resultado da análise visual das argamassas de a/c 0,55. A consideração é que o fluorsilicato de sódio influencia positivamente na resistência à carbonatação. Houst e Wittmann (2002) ao estudarem argamassas de a/c 0,40 e 0,5 identificaram que as amostras não possuíam frentes de carbonatação bem definidas. A falta de uniformidade no desenvolvimento da carbonatação pode ser consequência da menor quantidade de água de amassamento na argamassa, o que pode prejudicar o processo de moldagem e compactação e acarretar o surgimento de poros de ar. Os autores ainda consideram que pode acontecer a possibilidade de retração autógena, principalmente para argamassa com a/c 0,40, o que induziria ao aparecimento de microfissuras.

Já para as amostras de a/c 0,70 foi possível medir as profundidades de carbonatação, tanto para T070 como para T070F. Essas diferenças relacionadas ao a/c são esperadas, já que um menor a/c contribuirá para menores coeficientes de carbonatação pela densificação da estrutura dos poros (KHUNTHONGKEAW; TANGTERMSIRIKUL; LEELAWAT, 2006). Uma argamassa de a/c mais alto resultará em maiores quantidades de carbonato e maior profundidade de carbonatação, devido ao maior grau de hidratação desses materiais cimentícios (HOUST; WITTMANN, 2002). Dessa forma, para a frente bem definida das misturas de a/c 0,70 foram

realizadas as leituras de profundidade de carbonatação, com a finalidade de avaliar a influência da adição de fluorsilicato de sódio. Os valores médios das profundidades de carbonatação são apresentados na Figura 69 nas idades de ensaio, e na Tabela 29 são apresentadas as análises de variância.

Figura 69 – Evolução da profundidade de carbonatação para as argamassas de a/c 0,70



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 29 – Comparação de médias dos resultados de profundidade de carbonatação para o traço com a/c 0,70

Idade de exposição	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
4 semanas	3,44 ^{Aa}	2,31 ^{Aa}
6 semanas	4,20 ^{ABa}	3,92 ^{Ba}
8 semanas	6,80 ^{BCa}	4,03 ^{Bb}
10 semanas	7,51 ^{Ca}	4,40 ^{Bb}
14 semanas	11,77 ^{Da}	6,37 ^{Cb}
18 semanas	14,27 ^{Da}	8,21 ^{Db}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Exceção da análise linear de 6 e 8 semanas que foi aplicado o teste de DSCF.

Fonte: Autoria própria (2022).

A profundidade de carbonatação média com quatro semanas apresentou valores próximos para T070 e T070F, sendo a diferença de aproximadamente 1 mm. Com quatro semanas na câmara de carbonatação a argamassa T070 obteve valor médio de 3,4 mm de profundidade de carbonatação. Rukzon e Chindaprasirt (2010) obtiveram aos 28 dias profundidade de carbonatação de 3,8 mm para argamassa com a/c 0,5 (sem adição de Na₂SiF₆), sendo os parâmetros de ensaios 5% de concentração de CO₂, 50% de UR e a 23,2 °C. Vogler *et al.* (2020) analisaram

argamassas, com diferentes tipos de cimento, com teor de a/c 0,40, 0,70 e 0,90 expostas em câmara de carbonatação com concentração de 1% de CO₂, 21 °C e 60% de UR em tempos de 14, 28 e 56 dias, também sem a adição do fluorsilicato de sódio. Com 28 dias a profundidade de carbonatação foi de aproximadamente 2 mm para a/c 0,40 e de 6 mm para a/c 0,70 nas argamassas de cimento CEM I.

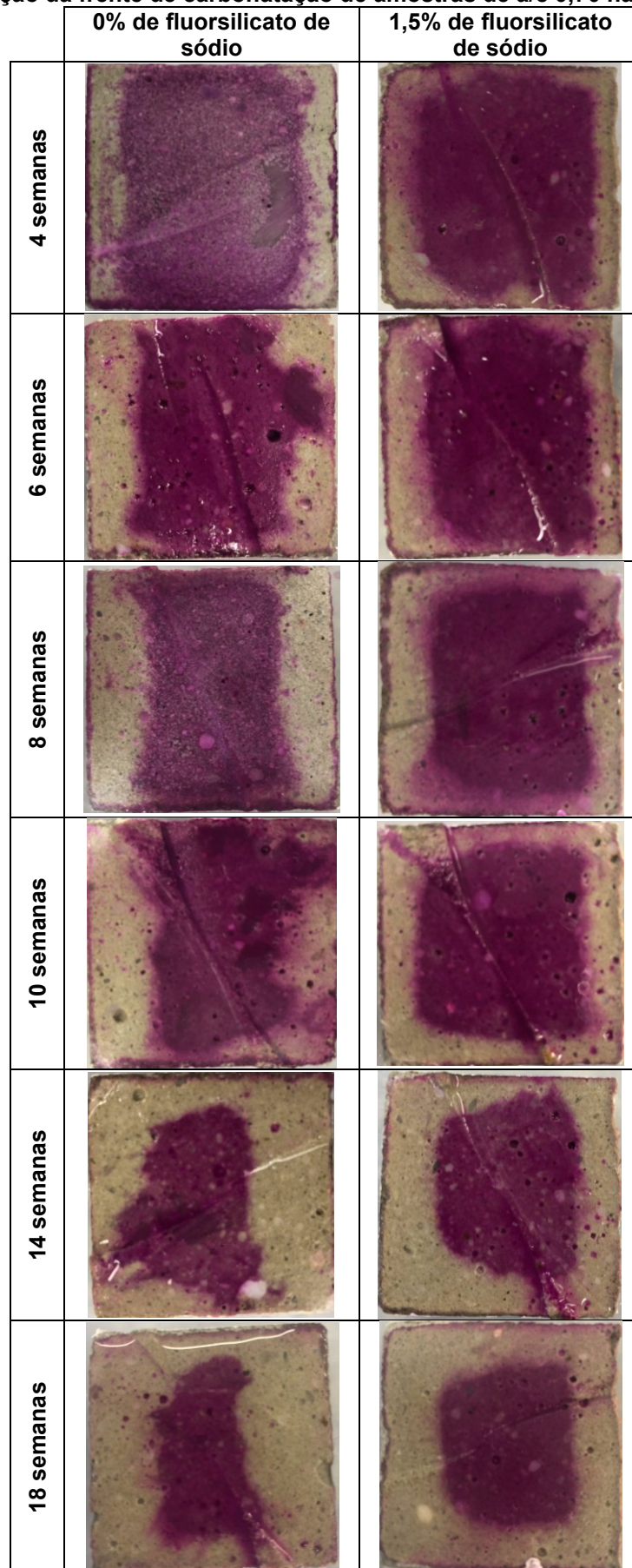
A comparação direta para essas análises é prejudicada devido a influência de inúmeros fatores, como por exemplo o cimento, areia, traço, a/c, processo de cura e parâmetros de ensaio. Ainda, as comparações com a difusão de CO₂ nesse estudo são feitas com outros materiais referência ou com outras diferentes adições, pois não há estudos direcionados a carbonatação com o uso do fluorsilicato de sódio na mistura com material cimentício. De toda forma, acredita-se que os valores resultantes do estudo estão coerentes com outras pesquisas.

Com seis semanas a profundidade média foi mais próxima entre as amostras, sendo essa diferença de aproximadamente 0,3 mm. Após as seis semanas as diferenças entre as médias aumentaram em função do tempo, e a adição de fluorsilicato de sódio se mostrou estatisticamente significativa na influência da frente de carbonatação. O fluorsilicato de sódio apresenta potencial para adiar a frente de carbonatação e a difusão de CO₂ sugere ser mais lenta, pois conforme o tempo de exposição foi aumentando a diferença média entre referência e argamassa com a adição.

Uma das hipóteses considerada para as menores profundidades de carbonatação foi o consumo de Ca(OH)₂ com a adição do fluorsilicato de sódio, conforme foi abordado anteriormente e demonstrado por Wang *et al.* (2017) e a garantia da alcalinidade da mistura se daria pela formação de CaF₂ das reações com o fluorsilicato de sódio o qual é um composto alcalino. Outra hipótese foi com relação a produção de gel C-S-H secundário pela presença da sílica, o que pode ter sido capaz de bloquear poros capilares e como consequência melhorou a resposta frente a durabilidade. Long *et al.* (2018) estudou a adição de óxido de grafeno em pastas cimentícias com a/c 0,5 e obteve redução na profundidade de carbonatação ao comparar com a referência em idades iniciais, tal fato foi consequência de o uso de óxido de grafeno aumentar o grau de hidratação da pasta.

Na Figura 70 é apresentado a evolução de uma mesma amostra fatiada (por mistura) de acordo com o tempo de exposição definido para o ensaio.

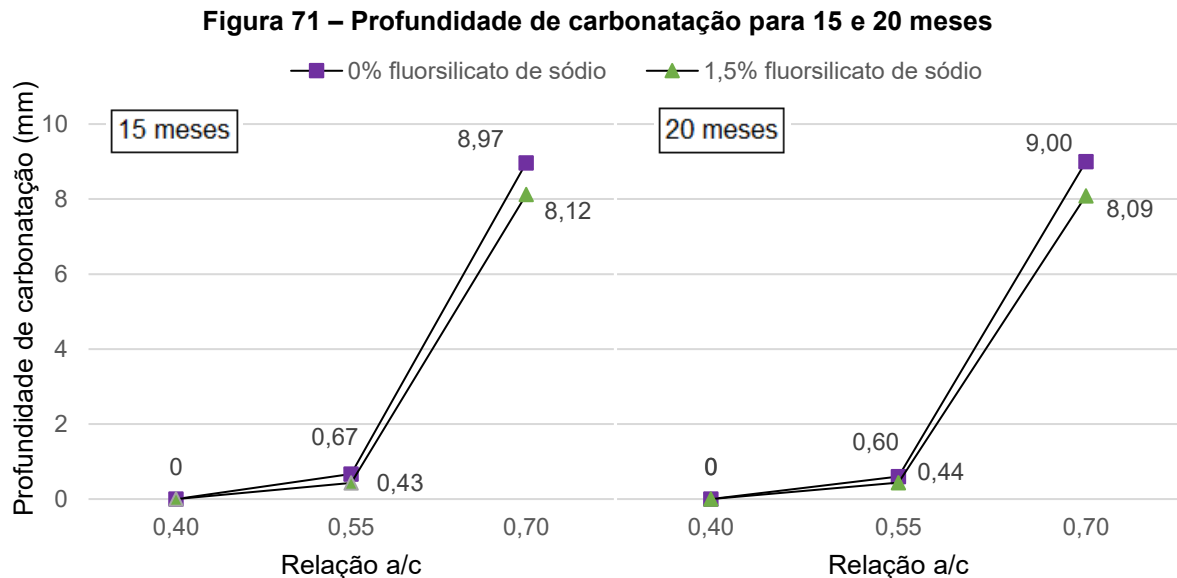
Figura 70 – Evolução da frente de carbonatação de amostras de a/c 0,70 nas idades de análise



Fonte: Autoria própria (2022).

A absorvidade das argamassas de T070 e T070F apresentou valores médios iguais (item 5.2), esse parâmetro, de acordo com Nepomuceno (2003), indica a velocidade de penetração da água em idades iniciais. Dessa forma, há indícios de que a microestrutura da argamassa com o fluorsilicato de sódio tenha sido modificada por apresentar melhor comportamento de durabilidade.

Em corpos de prova cilíndricos foi avaliado a carbonatação para períodos maiores, sendo essa fase denominada de longa duração. As profundidades de carbonatação para as amostras estudadas após exposição durante 15 meses e 20 meses em câmara de carbonatação são apresentadas na Figura 71, sendo essa avaliação da profundidade de carbonatação realizada em corpos de prova diferentes para cada idade de exposição.



Fonte: Autoria própria (2021).

Avaliando a frente de carbonatação conforme a evolução da relação a/c pode-se observar um aumento na velocidade de carbonatação conforme se aumenta a adição de água. Esse incremento apresenta evoluções diferentes, entre as amostras com a/c de 0,55 para 0,70 o incremento foi notavelmente maior do que para a comparação das amostras de a/c 0,40 para 0,55. Esse fenômeno também foi percebido por Wang, D. *et al.* (2021) que avaliou amostras com as mesmas relações a/c que esse estudo. Indica-se dessa forma uma relação não linear entre a relação a/c e o desempenho frente a carbonatação.

Sugere-se que devido a maior relação a/c estar associada a maior porosidade no material cimentício, essa porosidade maior irá corroborar para acelerar a taxa de

penetração de gás carbônico. Quanto maior a relação a/c menor será a resistência à carbonatação do material cimentício, o que já foi identificado por diversos autores como Pinto *et al.* (2020b), Silva *et al.* (2022) e Rukzon e Chindaprasirt (2010). Além disso, o consumo de cimento nos traços de maior a/c são menores, logo haverá menor quantidade de reserva alcalina disponível, sendo por isso o desenvolvimento mais acelerado da frente de carbonatação em argamassas com maior a/c.

Na Figura 72 são apresentados os espécimes analisados após aspensão por fenolftaleína na idade de 15 meses. As amostras representam as argamassas sem adição de fluorsilicato de sódio, respectivamente da esquerda para direita com relação a/c de 0,40, 0,55 e 0,70.

Figura 72 – Evolução da frente de carbonatação para a/c 0,40, a/c 0,55 e a/c 0,70



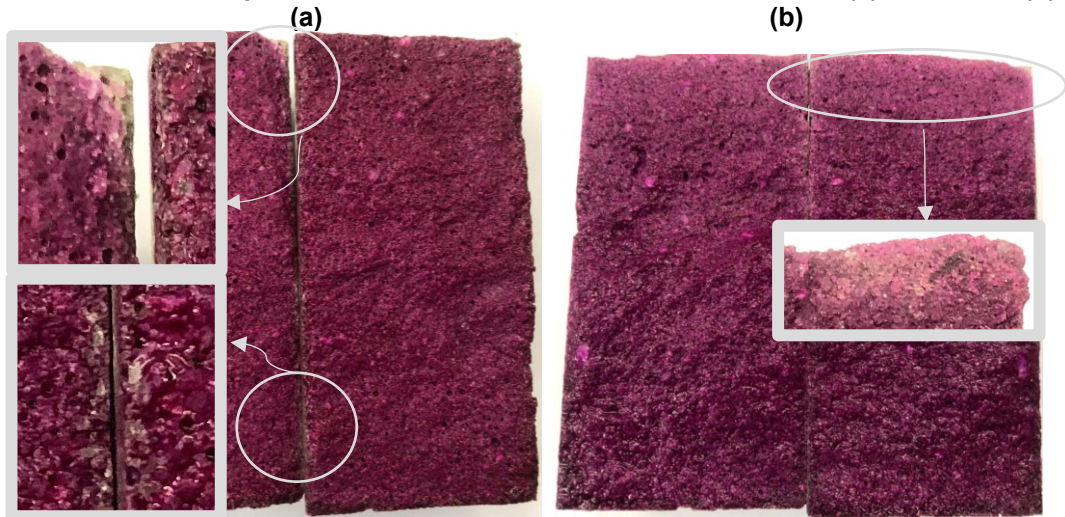
Fonte: Autoria própria (2021).

As amostras com a/c 0,40 independente do uso de fluorsilicato de sódio não apresentaram profundidade de carbonatação nos ensaios para a idade de 15 e 20 meses. Tal fato é consequência da concentração de CO₂ da câmara de carbonatação que foi baixa ao se considerar a média apresentada na Tabela 11 durante o período com coleta de dados e a sua variação ao longo dos meses por não haver controle no equipamento. O mesmo fato justifica os valores baixos para as demais amostras. Com maiores concentrações de gás carbônico poderia ser observado uma frente de carbonatação maior para o mesmo tempo de ensaio ou até mesmo em tempos menores.

Apesar das amostras com a/c 0,40 não desenvolverem frente de carbonatação significativa no tempo de ensaio, observa-se que aos 20 meses na Figura 73 há pontos de zonas parcialmente carbonatadas, indicando mudanças de pH

no material cimentício. Importante lembrar que a cor rosa não significa que há ausência total de carbonatação.

Figura 73 – Amostras após 20 meses em câmara de carbonatação: em (a) T040 e em (b) T040F



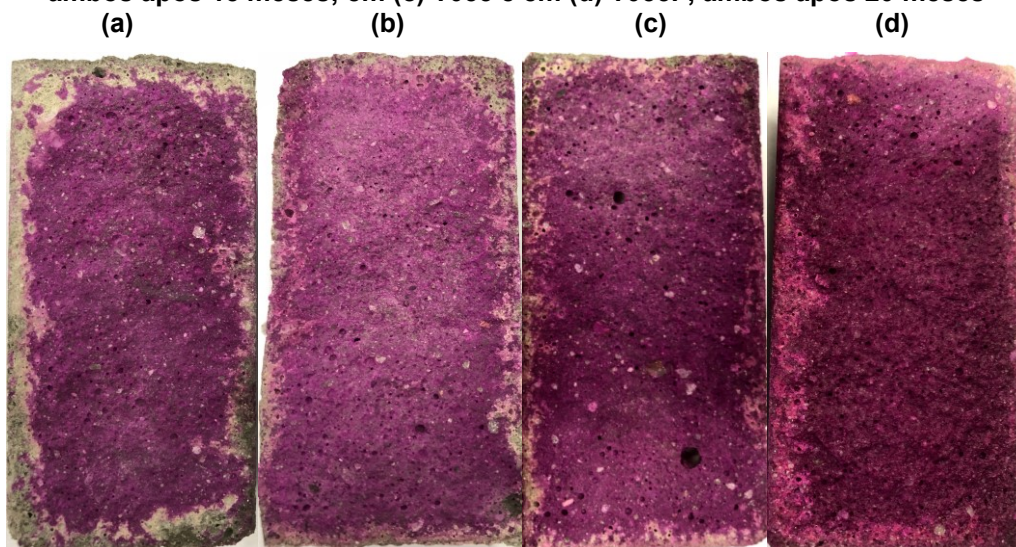
Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar as amostras que ficaram expostas por 15 meses com as de 20 meses, não há grande variabilidade nos valores médios de profundidade para o mesmo traço. Novamente, acredita-se que a baixa concentração disponível de CO_2 na câmara que influenciou esse resultado. Cui *et al.* (2015) avaliaram em seu estudo amostras de concreto com diferentes relações *a/c* expostas a níveis diferentes de concentração de gás carbônico por diferentes períodos. Os autores constataram que para uma concentração de CO_2 de 2% a variação dos valores de profundidade de carbonatação comparados em diferentes períodos de exposição é mais baixa do que para concentrações maiores. Segundo Possan *et al.* (2021) concentrações de CO_2 entre 0,03 e 0,1% não resultarão em grandes variações na análise de profundidade de carbonatação.

Ao serem avaliadas as médias para as amostras de *a/c* 0,55 a frente de carbonatação demonstrou reduções de 35,8% para 15 meses e 26,7% aos 20 meses com o uso do fluorsilicato de sódio. Avaliando o aspecto visual após aspensão por fenolftaleína percebe-se diferenças entre os períodos de 15 e 20 meses, com reduções na frente de carbonatação com o passar do tempo, o que pode ser identificado nas médias de profundidade também. Essa condição não é esperada no processo de carbonatação, alguns fatores levantados que podem ter interferido foram a influência por se tratar de corpos de prova diferentes. E o outro fator corresponde a câmara de carbonatação, como não se pode garantir o controle do gás carbônico pela

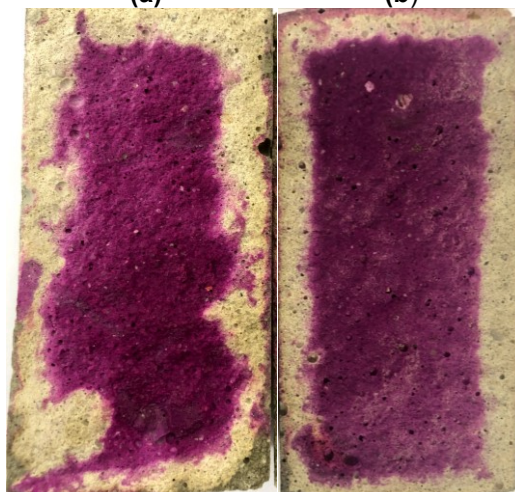
câmara, a concentração de CO₂ pode ser maior nos pontos de saída das mangueiras. Logo, pela grande quantidade de amostras alocadas na câmara, os grupos de 15 e 20 meses ficaram em prateleiras diferentes. Essas reduções podem ser observadas no compilado de imagens da Figura 74. Na Figura 75 é apresentada as amostras após aspersion por fenolftaleína em amostras expostas em câmara de carbonatação por 20 meses.

Figura 74 – Frente de carbonatação para amostras de a/c 0,55: em (a) T055 e em (b) T055F, ambos após 15 meses; em (c) T055 e em (d) T055F, ambos após 20 meses



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 75 – Frente de carbonatação após 20 meses: em (a) T070 e em (b) T070F



Fonte: Autoria própria (2021).

Ainda, constatou-se que algumas amostras com a/c 0,55 não tiveram a frente de carbonatação evidenciada ou ainda em alguns pontos de medição não se constatou o aspecto incolor. Tal ponto contribui para as médias baixas da

profundidade de carbonatação nesse grupo. Ao comparar as amostras T070F com T070 percebe-se uma redução na frente de carbonatação de 9,5% após 15 meses e de 10,1% após 20 meses. A carbonatação atingiu profundidades maiores nesse traço devido a sua relação a/c de 0,70. O que contribuiu para o ingresso de gás carbônico de desenvolvimento da carbonatação.

As amostras que resultaram em valores de profundidade de carbonatação foram analisadas estatisticamente e o resultado da comparação de médias é apresentado na Tabela 30.

Tabela 30 – Comparação de médias da profundidade de carbonatação

Relação a/c	Adição de fluorsilicato de sódio	
	0%	1,5%
15 meses		
0,55	0,67 ^{Aa}	0,43 ^{Aa}
0,70	8,97 ^{Ba}	8,12 ^{Ba}
20 meses		
0,55	0,60 ^{Aa}	0,44 ^{Aa}
0,70	9,00 ^{Ba}	8,09 ^{Ba}

* Valores em uma mesma coluna, seguidos por letras maiúsculas idênticas, e valores em uma mesma linha, seguidos por letras minúsculas idênticas não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey. O teste aplicado na análise vertical de 0% aos 15 e 20 meses foi Games-Howell e na análise linear do a/c 0,70 para 15 meses também.

Fonte: Autoria própria (2021).

Pela análise estatística verifica-se que há diferença significativa em função da relação a/c para todos os casos. E para a adição de fluorsilicato de sódio, não foi possível comprovar diferença estatisticamente significativa. Segundo Andrade e Izquierdo (2020) a variabilidade da frente de carbonatação pode ser representada por uma faixa de 15% a 25% de coeficiente de variação. Acredita-se que essas variações corresponderam a não significância estatística. Conforme Malheiro *et al.* (2014) como não há padronização sobre os parâmetros que envolvem esse tipo de estudos, como a concentração dos agentes agressivos, a comparação entre resultados de outros trabalhos é falha.

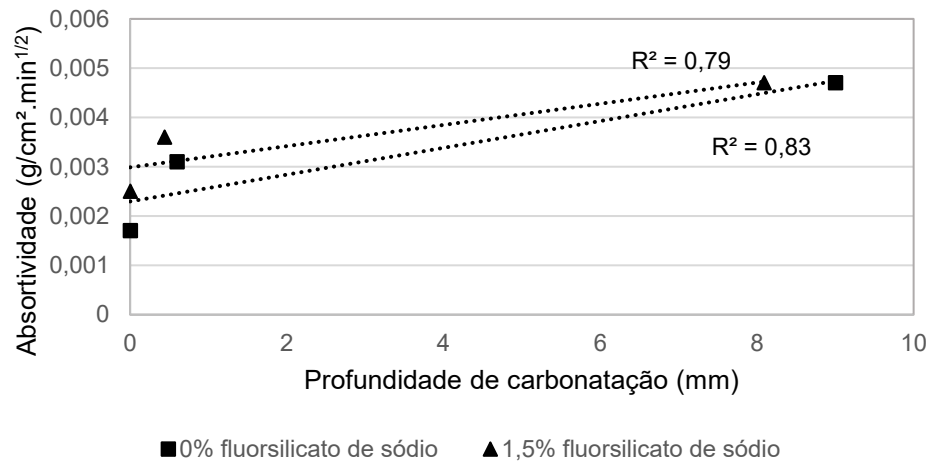
No ensaio de curta duração com 18 semanas (ou seja, 4,5 meses) a profundidade de carbonatação média da amostra T070 foi de 14,27 mm e da amostra T070F foi de 8,21 mm. Para o ensaio de longa duração com 20 meses a profundidade de carbonatação média foi de 9 mm e de 8,09 mm para T070 e T070F respectivamente. O teor médio de umidade relativa da análise de curta duração foi de 64,4% com desvio padrão de 13,9, e para os ensaios de longa duração com os dados

que foram possíveis de serem coletados a umidade relativa foi de 78,1% com desvio padrão de 19,7. Essas diferenças são pelo equipamento ter sido fabricado sem esse controle de umidade. Essa diferença entre os parâmetros de ensaio pode ter afetado os valores encontrados para profundidade de carbonatação. De acordo com Houst e Wittmann (2002) os poros podem ser bloqueados devido a umidade e reduzir a difusão de CO₂ nas suas faces.

Segundo Marangu, Thiong'o e Wachira (2019) a umidade relativa ideal para a carbonatação de materiais cimentícios deve estar em um intervalo entre 40-70%, sendo o valor ideal de 50%. Para Qiu (2020) a carbonatação acontece com umidades em torno de 50-70%. Dessa forma, as análises de longa duração obtiveram teores de umidade relativa acima do intervalo ideal o que pode ter contribuído para valores inferiores de profundidade. A concentração de CO₂ do período de pandemia para os ensaios de longa duração pode ter sido reduzida pela falta de controle. Assim como também o processo de pré-condicionamento das amostras de curta duração, o qual pode ter influenciado para o desenvolvimento da carbonatação. É importante destacar que o processo de pré-condicionamento é relevante para os estudos de carbonatação acelerada e que é necessária uma padronização dos parâmetros utilizados para unificação e comparação de dados de análises sobre esse mecanismo, assim como é destacado por Pauletti, Possan e Dal Molin (2007).

Deve-se considerar a possibilidade da melhora do comportamento com uso de fluorsilicato de sódio ser efetiva apenas em idades iniciais, e com o passar do tempo essa diferença ser menos significativa, devido às análises por longa duração não resultarem em diferenças estatisticamente significativas para 15 e 20 meses. Apesar dos valores médios serem inferiores com o uso do fluorsilicato de sódio e a análise visual indicar menor frente de carbonatação nas amostras.

A correlação entre a absorvidade e profundidade de carbonatação aos 20 meses (Figura 76) indica que há influência entre os parâmetros.

Figura 76 – Correlação entre absorvidade e profundidade de carbonatação

Fonte: Autoria própria (2021).

O aumento da absorvidade nas amostras caracteriza um aumento na profundidade de carbonatação tanto para as amostras sem fluorsilicato de sódio, como para as amostras com a adição. Foram obtidos coeficientes de correlação altos, acima de 0,89 para ambos os casos. Na sequência serão analisadas as características da microestrutura das argamassas que permaneceram em câmara de carbonatação por 15 meses. As amostras analisadas foram extraídas da região superficial do corpo de prova, indicando no caso do traço de a/c 0,40 a região não carbonatada, do traço a/c 0,55 parcialmente carbonatada e para o a/c 0,70 a zona carbonatada. A porosidade das argamassas após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação é apresentada na Tabela 31.

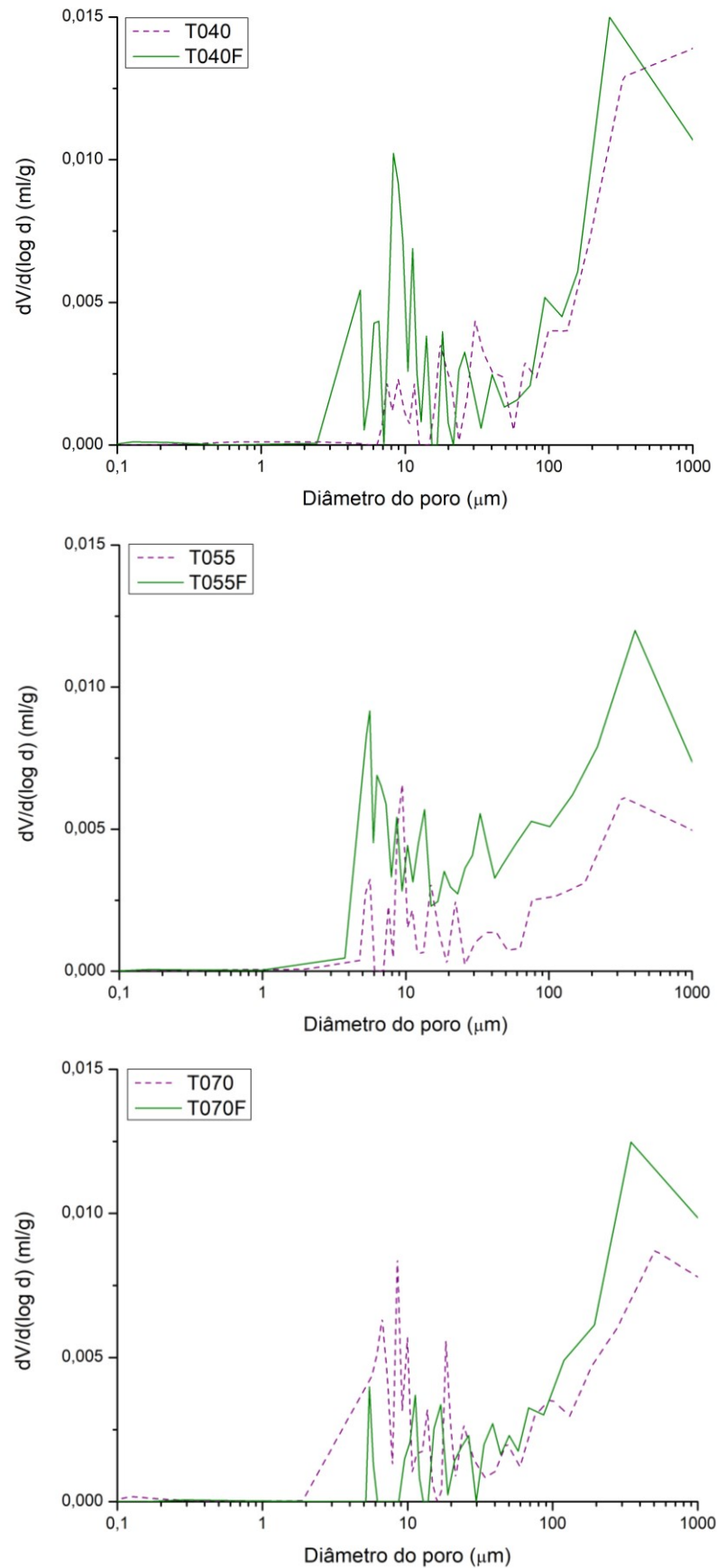
Tabela 31 – Porosidade das amostras após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação

Mistura	T040	T040F	T055	T055F	T070	T070F
Porosidade total (%)	2,00	1,32	1,13	2,76	1,11	1,28

Fonte: Autoria própria (2022).

A porosidade total após 15 meses de exposição ao CO₂ resultou em valores menores de porosidade do que as amostras após 15 meses de exposição aos íons sulfatos. Conforme Hussain, Bhunia e Singh (2017) é esperado que com o tempo de exposição à carbonatação a porosidade total do material cimentício reduza. Foi observado que a adição de fluorsilicato de sódio aumentou a porosidade total após 15 meses para as argamassas de a/c 0,55 e 0,70. A distribuição do tamanho dos poros das amostras é apresentado na Figura 77.

Figura 77 – Distribuição do tamanho dos poros da argamassa de a/c 0,40, 0,55 e 0,70 após 15 meses em câmara de carbonatação



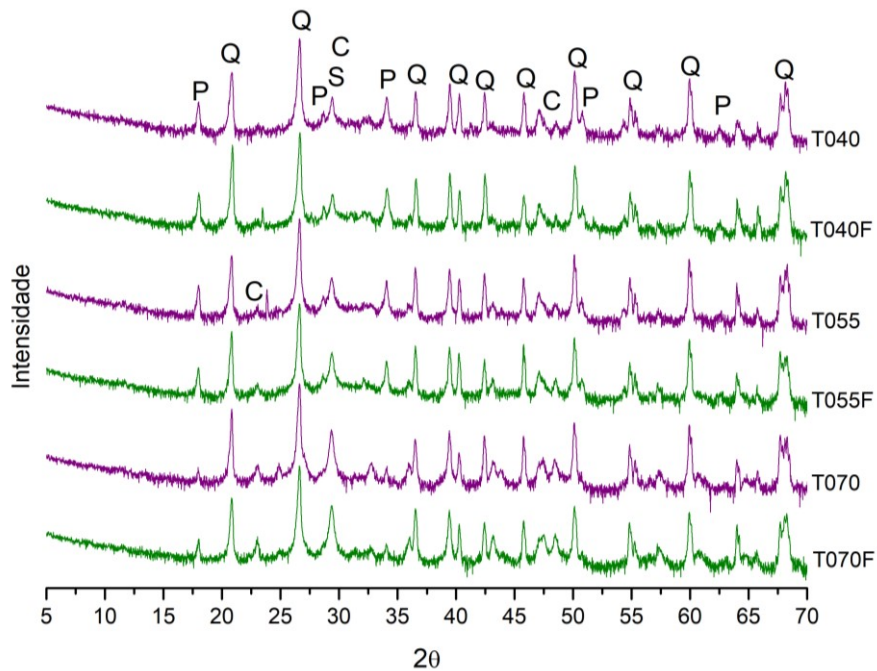
Fonte: Autoria própria (2022).

A distribuição dos poros de acordo com seus tamanhos é bastante similar para as argamassas com e sem fluorsilicato de sódio, porém há diferenças na quantidade dos tamanhos dos poros. Para a argamassa com a/c 0,40 a quantidade de poros menores apresentados na Figura 77 é muito maior com o uso do fluorsilicato de sódio do que na referência. Esse pode ter sido o fator que contribuiu para essa argamassa ser a única a apresentar porosidade total inferior com o uso da adição. A argamassa T055F apresentou tantos os poros menores como os maiores em quantidade superior, por isso o aumento foi expressivo também na leitura da porosidade total comparando com a referência. E a amostra T070F ao comparar com a T070 demonstrou que o aumento da porosidade total está relacionado provavelmente com a maior quantidade de poros de diâmetro maior.

Segundo Long *et al.* (2018) ao comparar a porosidade de diferentes materiais que passaram pelo processo de exposição à carbonatação, a indicação significativa de redução da porosidade de uma amostra em relação a outra foi resultado provável de maior carbonatação. Nas amostras de T055F e T070F a porosidade total foi maior que a porosidade das argamassas sem adição do fluorsilicato de sódio. Analisando a profundidade de carbonatação dessas amostras com adição para a idade de 15 meses a profundidade de carbonatação foi inferior, o que pode estar coerente com a maior porosidade já que o grau de carbonatação foi menos severo que nas amostras sem a adição.

Por meio de difratometria de raios X foi possível obter a análise qualitativa de fragmentos das argamassas expostas em câmara de carbonatação por 15 meses (Figura 78). Foi detectado a presença de fases de calcita (C), portlandita (P), quartzo (Q) e C-S-H (S). Para melhor compreensão os gráficos foram reescalados para a demonstração dos picos importantes.

Figura 78 – Difratometria de raios X das argamassas após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação

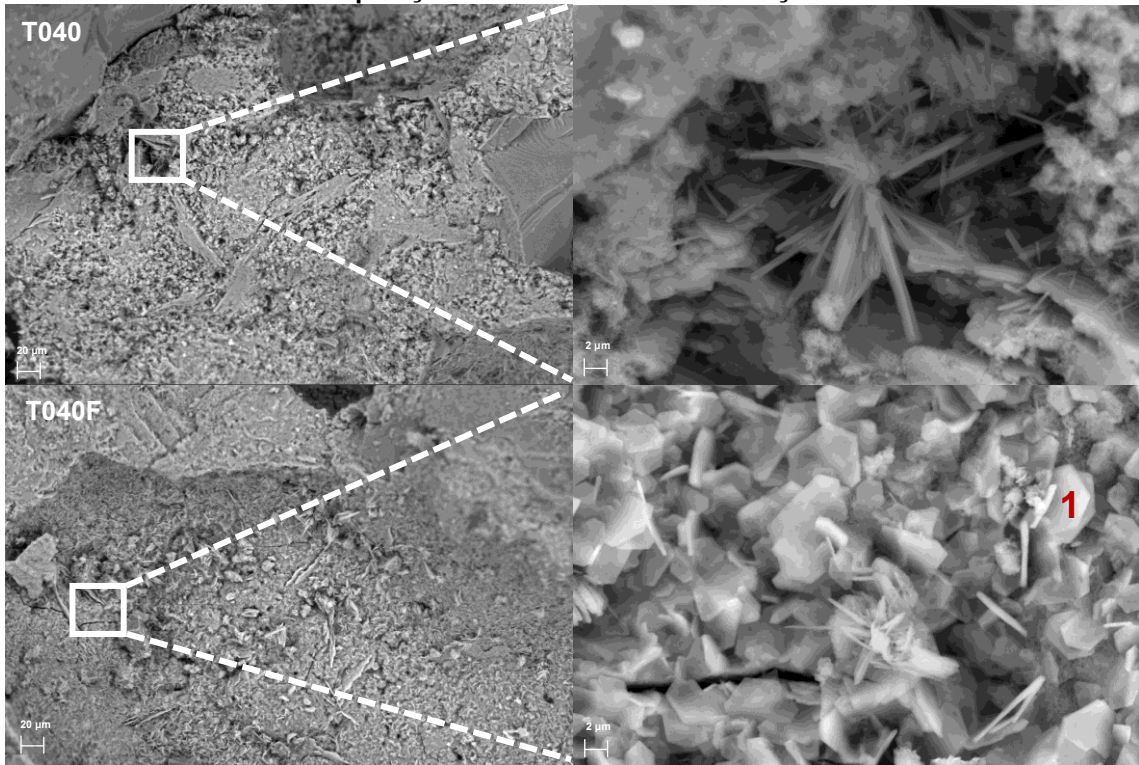


Fonte: Autoria própria (2022).

Observa-se que com o aumento do a/c das argamassas foi possível observar mudanças significativas na intensidade dos picos. Há menores quantidades de portlandita quanto maior o a/c das argamassas e como consequência maior formação de calcita conforme o a/c é maior, devido a principalmente a modificação da porosidade do material que facilitará o processo de carbonatação. Observa-se a presença do pico de calcita nas amostras T055, T055F, T070 e T070F, dos quais foram extraídas amostras parcialmente carbonatadas ou carbonatadas. Não há picos de calcita para o a/c 0,40 pelas amostras não serem carbonatadas, conforme discutido nos resultados anteriores. Ao comparar a adição do fluorsilicato de sódio não há alterações significativas nos compostos analisados por DRX, não sendo possível atestar a formação de algum produto de forma diferenciada com a adição do fluorsilicato de sódio após processo de carbonatação.

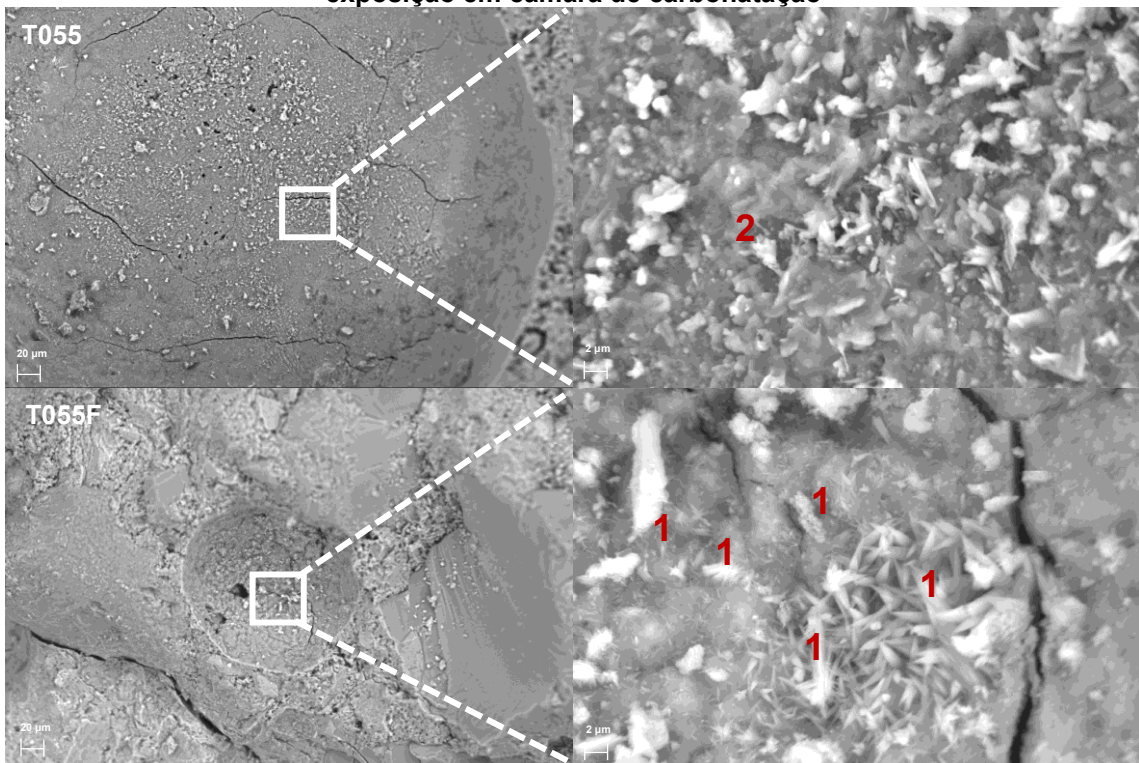
Através das análises de microscopia eletrônica de varredura de um fragmento de uma amostra exposta em câmara de carbonatação por 15 meses (Figuras 79-81) associado a espectroscopia de dispersão de raios X (Figura 82) objetivou-se avaliar as alterações microestruturais com a adição de fluorsilicato de sódio. As imagens de MEV apresentam duas ampliações por amostra, sendo à esquerda ampliação de 500x e à direita a ampliação do ponto destacado em 6000x. Os gráficos de EDS apresentados são respectivos as imagens ampliadas 6000x.

Figura 79 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,40 após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação



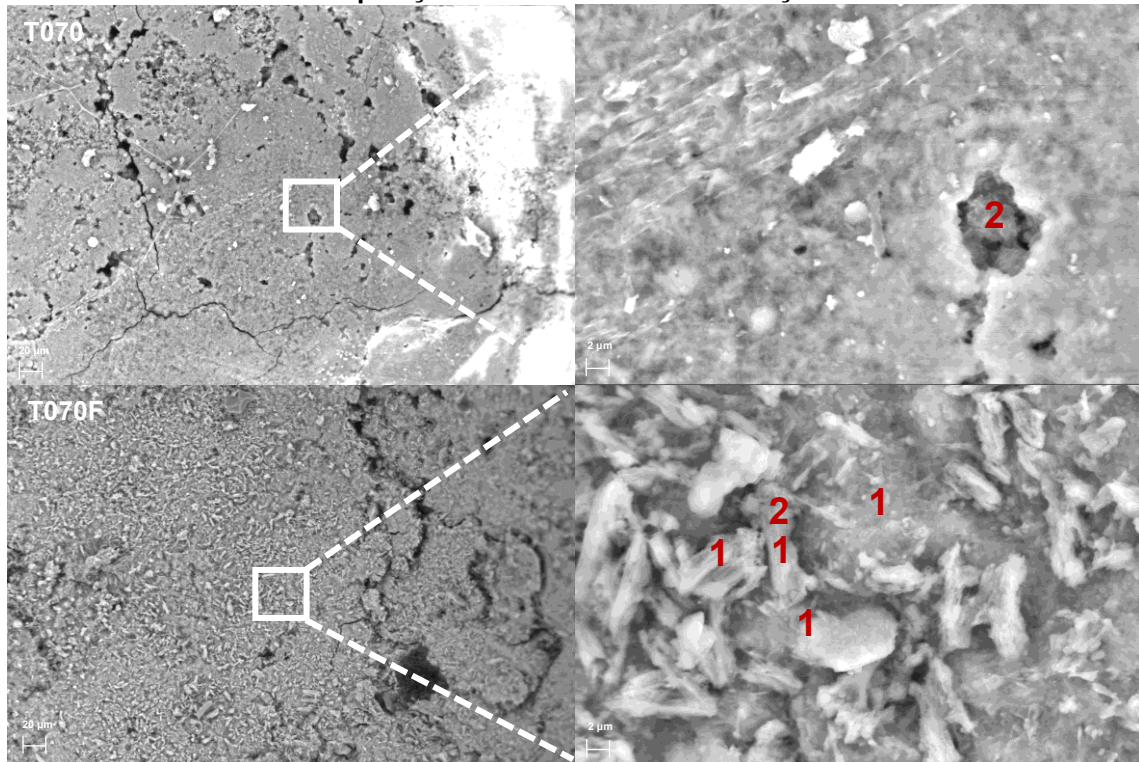
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 80 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,55 após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 81 – Microscopia eletrônica de varredura das argamassas de a/c 0,70 após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2022).

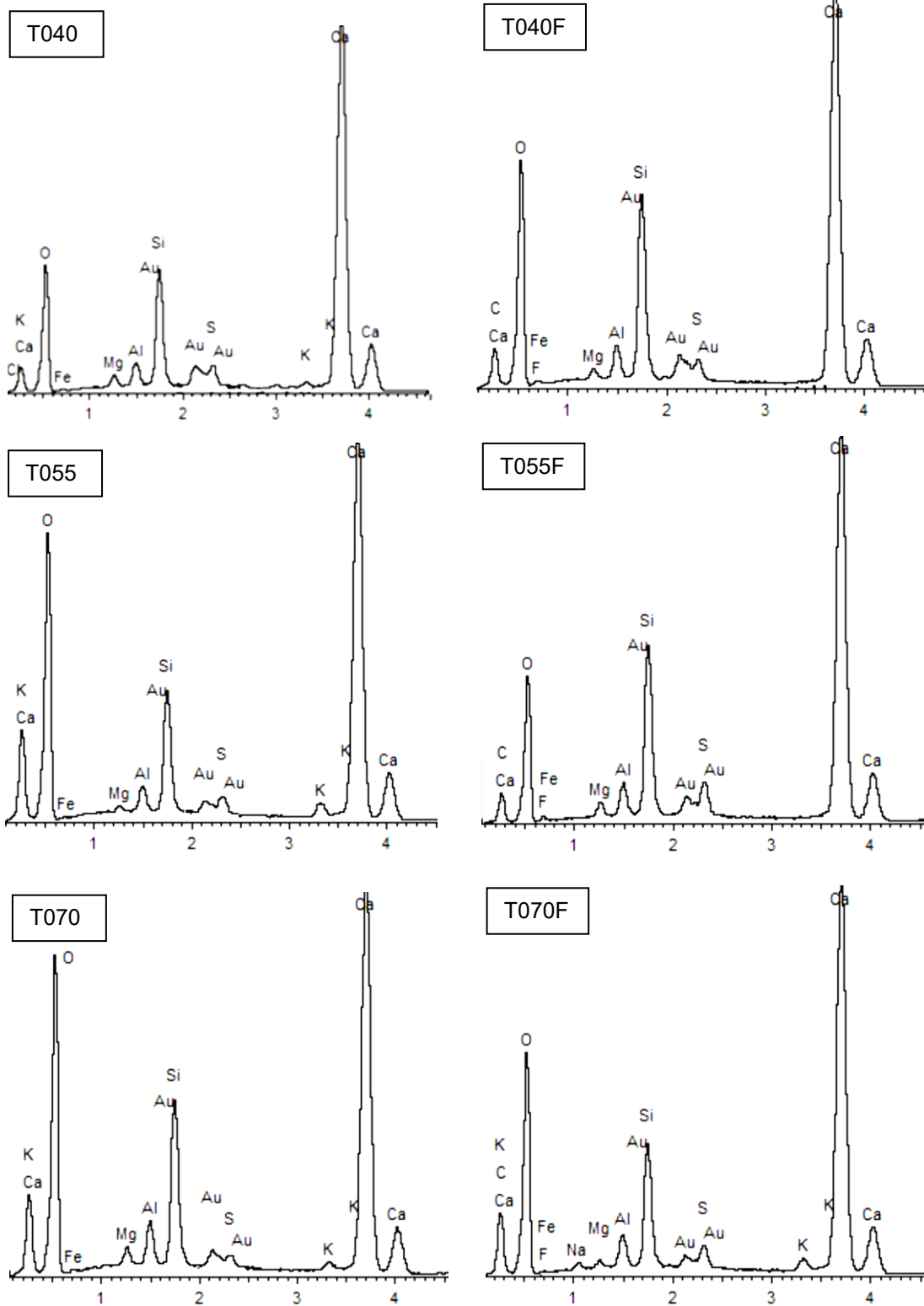
As indicações nas microscopias caracterizadas pelo número 1 identificam os pontos os quais foi detectado presença de flúor, o que foi confirmado pela análise do EDS das amostras ampliadas apresentadas nas Figuras 79-81. Observou-se que todas as amostras com a adição de fluorsilicato de sódio apresentam picos de flúor. Na Figura 80 para a amostra da mistura T055F nota-se a presença em diferentes pontos de flúor em um poro, enfatizando a hipótese de que o composto fluorsilicato de sódio pode auxiliar no refinamento dos poros através da produção de novos produtos.

Percebe-se pela Figura 79 a grande quantidade de cristais hexagonais após 15 meses em câmara de carbonatação para a mistura T040F, devido ao processo de carbonatação não ter sido finalizado como indicou nas análises de profundidade.

Os pontos identificados nas imagens pelo número 2 representam análises pontuais as quais os principais elementos encontrados foram Ca, C e O, indicando a provável formação de produtos de calcita pela carbonatação. Na Figura 81 para a amostra T070 observa-se que essa formação está localizada no interior de um poro, corroborando com a sugestão de produção de calcita devido ao processo de carbonatação pelos poros da argamassa. Nas amostras analisadas foi possível detectar apenas para as argamassas com maior a/c essas características, o que

condiz com as respostas da profundidade de carbonatação as quais foram maiores para essa relação.

Figura 82 – Espectroscopia por dispersão de raios X das argamassas após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2022).

As argamassas sem fluorsilicato de sódio de a/c 0,40 e 0,55 apresentaram picos de K que as argamassas com a adição não apresentaram. Segundo De Weerd *et al.* (2019) após a carbonatação completa do hidróxido de cálcio ocorre um aumento do teor de metais alcalinos livres (K, Na, S e Cl). Dessa forma, pode-se presumir que o resultado das análises de profundidade de carbonatação estão coerentes com essa informação devido à frente de carbonatação nas argamassas referências ser superior às argamassas com fluorsilicato de sódio. No entanto, a argamassa T070F também apresentou picos de K pela análise de EDS, tal fato é justificável pelas argamassas de a/c 0,70 para o ensaio na idade de 15 meses de exposição se apresentarem carbonatadas em sua superfície. No caso das amostras de a/c 0,40 (e 0,55 em alguns pontos) pela análise de profundidade de carbonatação foi observado que não era detectável profundidade nas argamassas de a/c 0,40, porém com esse resultado pode-se sugerir que a carbonatação foi iniciada nas argamassas sem a adição de fluorsilicato de sódio.

Na Tabela 32 é apresentada a composição química de amostras por meio de análise espectrometria por fluorescência de raios X.

Tabela 32 – Composição química (%) das amostras por meio de análise de FRX após 15 meses de exposição em câmara de carbonatação

Mistura	SiO ₂	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
T040	49,82	37,22	6,04	5,27	1,13	0,51	0,12
T040F	51,07	36,52	6,54	4,07	1,26	0,42	0,25
T055	49,24	36,68	6,02	5,64	1,68	0,61	0,20
T055F	26,03	58,83	6,04	6,53	1,47	0,43	0,69
T070	50,34	37,82	5,32	4,42	1,42	0,50	0,26
T070F	27,33	56,92	5,63	6,54	3,07	0,39	0,56

Fonte: Autoria própria (2022).

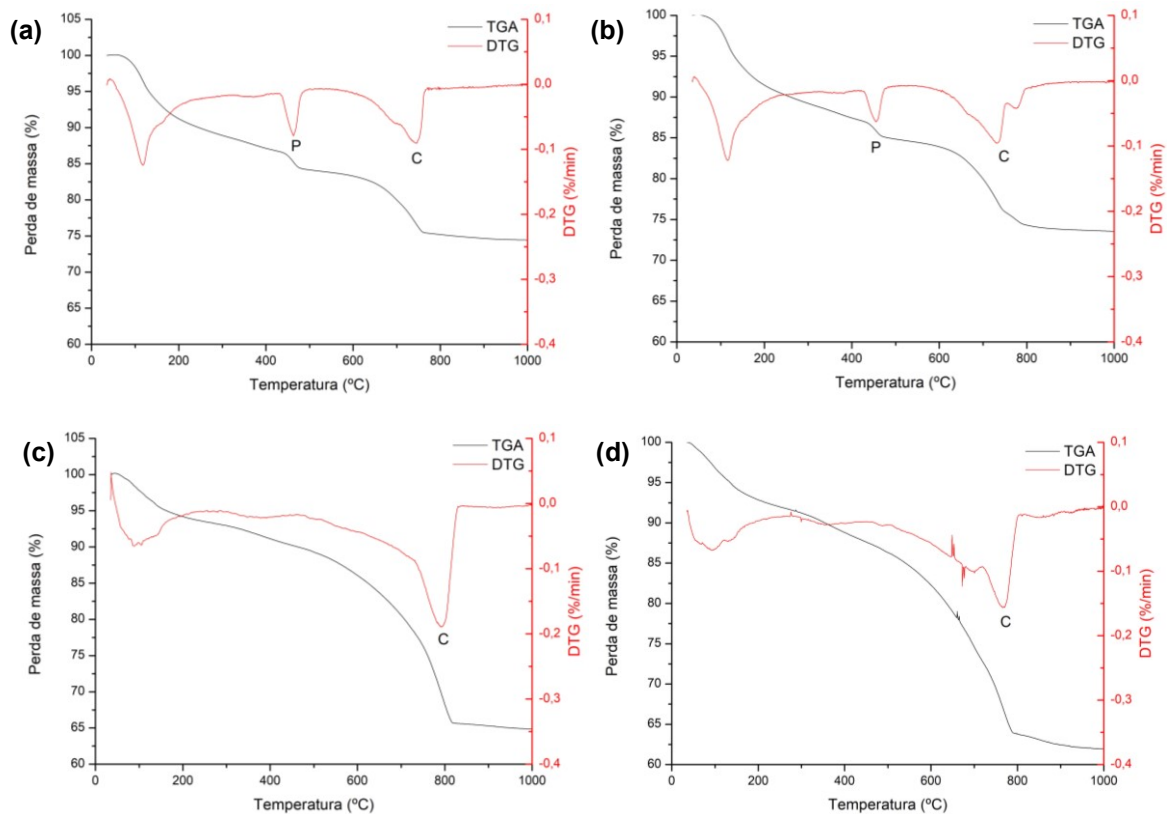
A análise de composição química após 15 meses das argamassas em câmara de carbonatação para as argamassas de a/c 0,40 demonstrou pequenas diferenças entre os percentuais dos compostos, sendo que a argamassa com adição de fluorsilicato de sódio apresentou uma leve redução do CaO e aumento de SiO₂. Para as argamassas de a/c 0,55 e 0,70 a adição de fluorsilicato de sódio demonstrou alterações similares e mais significativas na composição química. A argamassa T055F resultou em 58,83% de CaO após 15 meses em câmara de carbonatação, enquanto a argamassa T055 apresentou 36,68% de CaO, uma diferença de 60,4% em relação

ao teor de óxido de cálcio reativo. Para as amostras de a/c 0,70 essa diferença foi de 50,5% com a adição de fluorsilicato de sódio.

A maior reserva alcalina das argamassas com a adição de fluorsilicato de sódio condiz com a resposta da análise da profundidade de carbonatação com 15 meses, sendo que a frente de carbonatação das amostras T055F e T070F foi inferior às amostras referência. Shah *et al.* (2020) ao analisarem adições minerais em argamassas cimentícias também observaram que a melhor resistência à carbonatação foi resultado de maior reserva alcalina no material.

A análise termogravimétrica de pastas de a/c 0,40 e 0,70 permaneceram em câmara de carbonatação durante 24 semanas, e os resultados de uma amostra por pasta são apresentados na Figura 83. Para essa análise, três picos respectivos podem aparecer nas curvas, sendo o segundo pico de importante caracterização, segundo Chang e Chen (2006) esse pico representa a desidratação do hidróxido de cálcio e acontece entre 425 e 550 °C. O terceiro pico, entre 550° e 950° é causado pela perda de peso do carbonato de cálcio e pela liberação de CO₂.

Figura 83 – Análise termogravimétrica das pastas: (a) T040, (b) T040F, (c) T070, (d) T070F



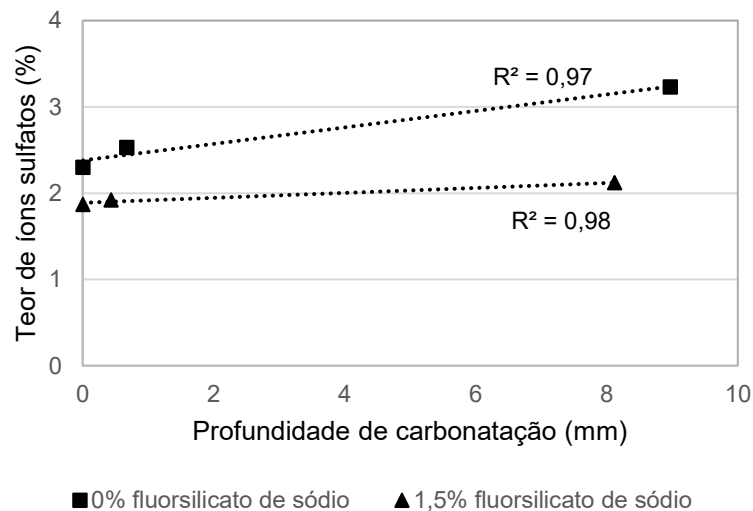
Fonte: Autoria própria (2022).

Analisando as pastas T040 e T040F a perda de massa na fase da portlandita (P) é similar com a adição de fluorsilicato de sódio, no entanto há aumento de carbonatos (C) com o uso de fluorsilicato de sódio. A perda de massa no intervalo de portlandita foi de 3% em ambas as amostras. Na fase de carbonatos o material com fluorsilicato de sódio apresentou 10,9% de perda de massa e a pasta sem a adição resultou em 9,3%. Para a análise do material com a/c 0,40 curvas similares ao estudo de De Weerd *et al.* (2019) em profundidades superficiais de 0-3 mm das amostras foram encontradas. Os autores analisaram diferentes profundidades de argamassas exposta a carbonatação pelo TGA, utilizando CEM I com a/c de 0,55.

Ao analisar as pastas de a/c 0,70 não há mais o pico de portlandita, devido a essas pastas estarem carbonatadas, e há um aumento dos picos carbonatados. Esse resultado corrobora com os obtidos através de análise de DRX, nos quais as fases de portlandita eram menores ao comparar com outros traços de menor a/c. As perdas de massa de carbonatos foi similar, sendo de 22,9% para T070 e 22,5% para T070F.

A correlação entre o teor de íons sulfatos e a profundidade de carbonatação é apresentada na Figura 84, ambos ensaios realizados após 15 meses.

Figura 84 – Correlação entre teor de íons sulfatos e profundidade de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2021).

Percebe-se a alta correlação entre as duas propriedades que caracterizam a durabilidade do material cimentício, com coeficientes de correlação acima de 0,99. Essa correlação entre as propriedades pode estar relacionada ao mesmo comportamento que desencadeou os resultados dos ensaios de quantitativo de íons sulfatos e de profundidade de carbonatação. Percebe-se pelo gráfico que quanto

maior o teor de íons sulfatos, maior a profundidade de carbonatação. Isso acontece devido aos pontos indicarem os valores médios para uma mesma relação a/c, e como consequência quanto maior o a/c da argamassa maior será a velocidade de ingresso dos agentes agressivos. No entanto, vale destacar que esses valores médios resultam em uma redução na progressão desses ataques para a adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio. Corroborando com as hipóteses consideradas para ambos os casos de refinamento de poros pela adição do composto.

6 CONCLUSÕES

Para atender o objetivo geral de investigar a influência da adição de fluorsilicato de sódio nas propriedades de matrizes cimentícias e sua contribuição sob efeito dos mecanismos de deterioração foram executados ensaios para análise do comportamento do material em estado fresco e endurecido, e sob ataque por sulfato de sódio e a carbonatação. Através de análise inicial foram estudadas as características para um teor de 1,5% de adição de fluorsilicato de sódio e elaborado amostras sem a adição como referência.

Com os resultados obtidos por meio dessa pesquisa foi possível concluir que a adição de fluorsilicato de sódio influencia o desenvolvimento das propriedades do material cimentício nas idades iniciais. As propriedades físicas analisadas foram alteradas com a adição do fluorsilicato de sódio, apresentando redução na absorção de água por imersão e no índice de vazios, sendo estatisticamente significativo essas variações para a relação a/c 0,55 e 0,70. Pode-se relacionar essas características físicas com a resposta de maior durabilidade do material com a adição.

A adição de fluorsilicato de sódio em material cimentício possui ação de retardo de pega, o que será influenciado pelo teor de adição e relação a/c. Para as condições estudadas, o a/c de 0,70 com adição de 1,5% de fluorsilicato de sódio apresentou tempo de pega prolongado e pode ser impróprio para utilização em campo. Dessa forma, o uso do fluorsilicato de sódio precisa ser estudado previamente de acordo com essa limitação de retardo. Todavia, como a ação do fluorsilicato de sódio atrasa o processo de hidratação, foi sugerido nessa pesquisa que a produção dos compostos de C₃A pode ser reduzida o que impactaria diretamente na resposta ao ataque por sulfatos.

A resposta do material cimentício com uso do fluorsilicato de sódio ao ataque de sulfato de sódio demonstrou que não há alterações significativas nas características estudadas de variação dimensional linear, variação de massa e resistência mecânica. Apenas a avaliação do teor de íons sulfatos identificou alteração estatisticamente significativa com o uso do fluorsilicato de sódio. Todavia, não há evidências que corroborem com a análise microestrutural das amostras após ação de sulfatos de que o fluorsilicato de sódio poderia afetar o comportamento do material em ambiente agressivo.

Frente à carbonatação há indícios da melhora da resposta da argamassa com a adição de fluorsilicato de sódio, devido ao composto consumir hidróxido de cálcio durante o processo de hidratação reduzindo a disponibilidade do hidrato para a formação do carbonato de cálcio, e ainda promovendo a alcalinidade do material através da formação de fluoreto de cálcio através da reação do fluorsilicato de sódio com o hidróxido de cálcio. Garantindo dessa forma, maior reserva alcalina ao longo do tempo e reduzindo a taxa de carbonatação da matriz cimentícia. Além da sugestão de refinamento dos poros pelo processo de formação de C-S-H secundário conforme discutido anteriormente.

As análises para diferentes relações a/c contribuiu para a caracterização das propriedades e da durabilidade com o uso do fluorsilicato de sódio, concluindo-se que para menores quantidades de água adicionada ao material cimentício menor será a influência da adição. Sugere-se que um teor ideal intermediário de a/c, como no caso do estudo igual a 0,55, seja considerado para o uso da adição por contribuir de forma significativa na resposta aos mecanismos de deterioração e não estender de forma demasiada o tempo de pega do material. Dessa forma, a adição pode atuar como agente retardador, e apesar do impacto de redução da resistência à compressão em idades iniciais, pode contribuir para um possível refinamento dos poros o que promoverá a melhora do seu desempenho com relação à durabilidade.

6.1 Recomendações para trabalhos futuros

Sugere-se para estudos futuros os seguintes aprofundamentos na linha de pesquisa de adição de fluorsilicato de sódio em materiais cimentícios:

- Avaliar a incorporação de diferentes teores de fluorsilicato de sódio em argamassas e concretos, estudando suas propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade;
- Estudar a interação do fluorsilicato de sódio com outros tipos de cimento;
- Analisar o comportamento físico e mecânico com a adição de fluorsilicato de sódio em matriz cimentícia para idades acima de 28 dias verificando o efeito da hidratação dos compostos para idades mais avançadas;

- Caracterizar a microestrutura do material cimentício com a adição de fluorsilicato de sódio em diferentes idades prévias ao estudo de durabilidade;
- Avaliar a compatibilidade de uso concomitante de aceleradores de pega com a adição de fluorsilicato de sódio, a fim de evitar o prolongamento no tempo de pega e verificar se tal fato afetará as propriedades do material;
- Aprofundar o estudo de ataque de sulfatos para idades mais avançadas e com maiores variações de traço com relação à influência do fluorsilicato de sódio como adição;
- Investigar para idades mais avançadas o avanço da frente de carbonatação para um mesmo corpo de prova considerando as mesmas variáveis de pré-condicionamento;
- Realizar ensaios que avaliem o comportamento de matriz cimentícia com adição de fluorsilicato de sódio frente a outros mecanismos como o ataque por cloretos, lixiviação e ação do fogo.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, W.; AHMAD, A.; OSTROWSKI, K. A.; ASLAM, F.; JOYKLAD, P. A scientometric review of waste material utilization in concrete for sustainable construction. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. 1-25, 2021.
- AİTCİN, P. C. **Binders for durable and sustainable concrete**. London: CRC Press, 2008.
- ALEXANDER, M.; BEUSHAUSEN, H. Durability, service life prediction, and modelling for reinforced concrete structures: review and critique. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 17-29, ago. 2019.
- ALEXANDER, M. G.; BALLIM, Y.; STANISH, K. A framework for use of durability indexes in performance-based design and specifications for reinforced concrete structures. **Materials and Structures**, v. 41, n. 5, p. 921-936, 2008.
- ALIQUES-GRANERO, J.; TOGNONVI, M. T.; TAGNIT-HAMOU, A. Durability study of AAMs: sulfate attack resistance. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 1-17, 2019.
- ALMEIDA, F. do C. R.; SALES, A. Ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto: efeitos e considerações para projeto. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018. p. 97-124.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 201.2R**: guide to durable concrete. Farmington Hills: ACI, 2008.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **APHA METHOD 4500 - SO₄²⁻**: standard methods for the examination of water and wastewater. 23 ed. Hanover: APHA, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 114**: standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement. West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- ANDRADE, C. Calculation of initiation and propagation periods of service life of reinforcements by using the electrical resistivity. *In*: INTERNATIONAL RILEM SYMPOSIUM ON CONCRETE SCIENCE AND ENGINEERING: A TRIBUTE TO ARNON BENTUR. **Anais [...]** RILEM Publications SARL, 2004.
- ANDRADE, C.; DIEZ, J. M.; ALONSO, C. Mathematical modeling of a concrete surface "skin effect" on diffusion in chloride contaminated media. **Advanced Cement Based Materials**, v. 6, n. 2, p. 39-44, ago. 1997.
- ANDRADE, C.; IZQUIERDO, D. Propagation period modeling and limit state of degradation. **Structural Concrete**, v. 21, n. 5, p. 1720-1731, 1 out. 2020.

ANDRADE, J. J. de O. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras**: iniciação por cloretos. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

ANDRADE, J. J. de O.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. Considerations about the service life prediction of reinforced concrete structures inserted in chloride environments. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, n. 1, p. 1-8, jun. 2017.

ANDRADE, L. de B. **Análise da influência da substituição do agregado miúdo natural por materiais granulares porosos residuais na fase plástica de concretos**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

ANDRADE PERDRIX, M. del C. (comp). **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Tradução Antonio Carmona e Paulo Helene. Pini, 1992.

APPELBAUM, K. S.; STEWART, J. T.; HARTWELL, G. R. Effect of sodium fluorosilicate on the properties of Portland cement. **Journal of Endodontics**, v. 38, n. 7, p. 1001-1003, jul. 2012.

ARIANPOUR, F.; ARIANPOUR, A. Ç.; AALI, B. Characterization and properties of sodium hexa-fluorosilicate and its potential application in the production of sodium fluoride. **Silicon**, v. 13, n. 12, p. 4381-4389, 2021.

ASHRAF, W. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 558-570, set. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6118**: projeto de estruturas de concreto: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7211**: agregados para concreto: especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8802**: concreto endurecido: determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9778**: argamassa e concreto endurecidos: determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9779**: argamassa e concreto endurecidos: determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13279**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13583**: cimento Portland: determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15575-1**: edificações habitacionais: desempenho - parte 1: requisitos gerais. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16606**: cimento Portland: determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16607**: cimento Portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697**: cimento Portland: requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 52**: agregado miúdo: determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 248**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

BABAK, F.; ABOLFAZL, H.; ALIMORAD, R.; PARVIZ, G. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-11, 2014.

BAKHBERGEN, U.; SHON, C. S.; ZHANG, D.; KIM, J. R.; LIU, J. Optimization of mixture parameter for physical and mechanical properties of reactive powder concrete under external sulfate attack using Taguchi method. **Construction and Building Materials**, v. 352, p. 1-19, 2022.

BALESTRA, C. E. T. Service life and durability of reinforced concrete structures present in marine environment. *In*: DELGADO, J. M. P. Q. (ed.) **Building Pathology, Durability and Service Life**. Springer, 2020. p. 41-55.

BARROS, S. V. A.; NEVES, G. D. A.; MENEZES, R. R.; DANTAS, G. C. B.; PIMENTEL, P. M. Mechanical behavior and durability of mortars with quartzite and Portland cement after sulfate attack. **Revista Matéria**, v. 24, n. 4, 2019.

BASHEER, L.; KROPP, J.; CLELAND, D. J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. **Construction and Building Materials**, v. 15, n. 2-3, p. 93-103, mar-abr. 2001.

BENÍTEZ, P.; RODRIGUES, F.; TALUKDAR, S.; GAVILÁN, S.; VARUM, H.; SPACONE, E. Analysis of correlation between real degradation data and a carbonation model for concrete structures. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 247-259, jan. 2019.

BEUSHAUSEN, H.; NDAWULA, J.; HELLAND, S.; PAPWORTH, F.; LINGER, L. Developments in defining exposure classes for durability design and specification. **Structural Concrete**, p. 1-17, abr. 2021.

BEUSHAUSEN, H.; TORRENT, R.; ALEXANDER, M. G. Performance-based approaches for concrete durability: state of the art and future research needs. **Cement and Concrete Research**, v. 119, p. 11-20, mai. 2019.

BLANCO-VARELA, M. T.; PALOMO, A.; VÁZQUEZ, T. Effect of fluorspar on the formation of clinker phases. **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 3, p. 397-406, 1984.

BLANCO-VARELA, M. T.; VÁZQUEZ, T.; PALOMO, A. A study of a new liquid phase to obtain low-energy cements. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 1, p. 97-104, 1986.

BOB, C. Probabilistic assessment of reinforcement corrosion in existing structures. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE: CONCRETE REPAIR, REHABILITATION AND PROTECTION, 1996, Dundee. **Anais [...]** Dundee, 1996. p. 17-28.

BOLINA, F. L.; TUTIKIAN, B. F.; HELENE, P. **Patologia de estruturas**. 1 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2019.

BOUDACHE, S.; LOUKILI, A.; ROZIÈRE, E.; IZORET, L. Influence of initial material properties on the degradation of mortars with low expansion cements subjected to external sulfate attack. **Materials and Structures**, v. 54, n. 3, p. 1-17, 2021.

BREKAILO, F.; PEREIRA, E.; PEREIRA, E.; FARIAS, M. M.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Red ceramic and concrete waste as replacement of portland cement: Microstructure aspect of eco-mortar in external sulfate attack. **Cleaner Materials**, v. 3, p. 1-10, 2022.

BRITO, J. de; KURDA, R. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 1-72, 2021.

CALLEGARO, R.; MONTEZ, C.; PINTO, A. R.; MORAES, R. Uma arquitetura para fusão de dados e detecção de outliers em sensores de baixo custo de redes de sensores sem fio. *In*: WORKSHOP DE COMUNICAÇÃO EM SISTEMAS EMBARCADOS CRITICOS, 2., 2014, Florianópolis. **Anais [...]** Florianópolis, 2014. p. 3-16.

CAMPOS, C. White concrete in Brazil. *In: INTERNATIONAL ACI/CANMET CONFERENCE ON QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES AND RECENT ADVANCES IN CONCRETE MATERIALS AND TESTING, 4.*, 2005, Olinda. **Anais [...]** Olinda: American Concrete Institute (CD-ROM).

CANGUSSU, N.; COSTA, I.; JÚNIOR, Á. C.; SILVEIRA, M. F.; ASLANI, F.; MAIA, L. Influence of the preparation of the cylindrical specimen surface and approach analysis on the test value of compressive strength. **Structural Concrete**, v. 23, n. 6, p. 3804-3818, 2022.

CAO, X.; LI, J. A shear damage model of the interface between soil and sulfate-corroded concrete. **Construction and Building Materials**, v. 293, p. 1-9, jul. 2021.

CARDOSO, M. do R.; MAZER, W. Análise da influência de adição de óxido de nióbio na resistência mecânica de matrizes cimentícias. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 3, p. 15751-15768, 2022.

CARMONA, T. G. **Modelos de previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas à carbonatação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHANG, C.-F.; CHEN, J.-W. The experimental investigation of concrete carbonation depth. **Cement and Concrete research**, v. 36, n. 9, p. 1760-1767, 2006.

CEFIS, N.; COMI, C. Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 93, p. 57-70, mar. 2017.

CHEN, C. J.; JUAN, Y. K.; HSU, Y. H. Developing a systematic approach to evaluate and predict building service life. **Journal of Civil Engineering and Management**, v. 23, n. 7, p. 890-901, 13 jul. 2017.

CHEN, F.; GAO, J.; QI, B.; SHEN, D. Deterioration mechanism of plain and blended cement mortars partially exposed to sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 849-856, 15 nov. 2017.

CHEN, J.-K.; JIANG, M.-G. Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement mortars under sulfate erosion. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 812-816, 2009.

CHENG, H.; LIU, T.; ZOU, D.; ZHOU, A. Compressive strength assessment of sulfate-attacked concrete by using sulfate ions distributions. **Construction and Building Materials**, v. 293, p. 1-18, 2021.

CHEREM DA CUNHA, A.; GONÇALVES, J.; BÜCHLER, P.M.; DWECK, J. Effect of metakaolin pozzolanic activity in the early stages of cement type II paste and mortar hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 115-119, 2008.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; ANDRADE, C.; CHINCHÓN, S. Use of anthocyanin solutions in portland cement concrete to identify carbonation depth. **Materials and Structures**, v. 53, n. 4, p. 1-6, 2020.

COIMBRA, M. A.; LIBARDI, W.; MORELLI, M. R. Estudo da influência de cimentos na fluência em concretos para a construção civil. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 98-104, mar. 2006.

COLMAN, C.; BULTEEL, D.; THIERY, V.; RÉMOND, S.; MICHEL, F.; COURARD, L. Internal sulfate attack in mortars containing contaminated fine recycled concrete aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 1-8, 22 fev. 2021.

COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BETON. **CEB-FIP model code 1990**. Thomas Telford, 1993.

COPPOLA, L.; COFFETTI, D.; CROTTI, E. Pre-packed alkali activated cement-free mortars for repair of existing masonry buildings and concrete structures. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 111-117, 10 jun. 2018.

COSTA, L. C. B.; ESCOQUI, J. M. R.; OLIVEIRA, T. M.; FONSECA, L. G. D.; FARAGE, M. C. R. Sodium sulfate attack on Portland cement structures: experimental and analytical approach. **REM-International Engineering Journal**, v. 71, p. 531-542, 2018.

CUI, H.; TANG, W.; LIU, W.; DONG, Z.; XING, F. Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 522-527, 2015.

ÇAVDAR, A.; YETGIN, Ş. Investigation of mechanical and mineralogical properties of mortars subjected to sulfate. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2231-2242, 2010.

DAL MOLIN, D. C. C.; MASUERO, A. B.; ANDRADE, J. J. de O.; POSSAN, E.; MASUERO, J. R.; MENNUCCI, M. M. Contribuição à previsão da vida útil de estruturas de concreto. *In*: KAZMIERCZAK, C. de S.; FABRICIO, M. M. (org.). **Avaliação de desempenho de tecnologias construtivas inovadoras: materiais e sustentabilidade**. Porto Alegre: ANTAC, 2016. p. 223-270.

DE WEERDT, K.; PLUSQUELLEC, G.; REVERT, A. B.; GEIKER, M. R.; LOTHENBACH, B. Effect of carbonation on the pore solution of mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 118, p. 38-56, 2019.

DEBBARMA, S.; RANSINCHUNG, G. D.; DHAKA, M. Effects of a Portland cement additive rich in SiO₂ and Al₂O₃ in microstructure densification of RAP incorporated RCCP mixes. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 1-16, 2020.

DELGADO, J. M. P. Q.; BERENQUER, R.; LIMA, N.; VALDÉS, A. C.; MEDEIROS, M. H. F.; AZEVEDO, A. C.; LIMA, N. B. D. Influence of the Addition of Sugar Cane Bagasse Ash on Durability of Concrete Structures. *In*: DELGADO, J. M. P. Q. (ed.) **Durability of Concrete**. Springer, 2021. p. 115-171.

DEMIR, I.; GÜZELKÜCÜK, S.; SEVİM, Ö. Effects of sulfate on cement mortar with hybrid pozzolan substitution. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 21, n. 3, p. 275-283, jun. 2018.

DEY, S.; KUMAR, V. V.; GOUD, K. R.; BASHA, S. K. J. State of art review on self compacting concrete using mineral admixtures. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 6, n. 1, p. 1-23, 2021.

DINWIDDIE, J. G. Fluor. **Zeitschrift für analytische Chemie**, v. 61, n. 12, p. 471-475, 1922.

DOMINGUEZ, O.; TORRES-CASTILLO, A.; FLORES-VELEZ, L. M.; TORRES, R. Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with CaF₂. **Materials Characterization**, v. 61, n. 4, p. 459-466, 2010.

DOUCHE-PORTANGUEN, A.; PRINCE, W.; LUTZ, T.; ARLIGUIE, G. Detection or quantitative analysis of a corrosion inhibitor, the sodium monofluorophosphate, in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 6, p. 679-687, jul. 2005.

DROUET, E.; POYET, S.; LE BESCOP, P.; TORRENTI, J. M.; BOURBON, X. Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 445-459, jan. 2019.

DVORKIN, L.; NIHAeva, L. Modified supersulfated cements. **Zaštita materijala**, v. 62, n. 4, p. 340-348, 2021.

DYER, T. **Biodeterioration of concrete**. Boca Raton: CRC Press, 2017.

DYER, T. **Concrete durability**. London: Crc Press, 2014.

EL-HACHEM, R.; ROZIÈRE, E.; GRONDIN, F.; LOUKILI, A. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 357-364, 2012.

ELAHI, M. M. A.; SHEARER, C. R.; REZA, A. N. R.; SAHA, A. K.; KHAN, M. N. N.; HOSSAIN, M. M.; SARKER, P. K. Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials (SCMs): a review. **Construction and Building Materials**, v. 281, p. 1-16, 2021.

EMMONS, P. H. **Concrete repair and maintenance illustrated**: problem analysis; repair strategy; techniques. Kingston: RS Means, 1992.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 197-1**: cement - part 1: composition, specifications and conformity criteria for common cements. London: CEN, 2011.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 998-1**: specification for mortar for masonry - part 1: rendering and plastering mortar. Brussels: CEN, 2010.

EVANGELISTA, L.; DE BRITO, J. M. C. L. Durability performance of concrete made with fine recycled concrete aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 1, p. 9-14, 2010.

FELIX, E. F.; BALABUCH, T. J. R.; POSTERLLI, M. C.; POSSAN, E.; CARRAZEDO, R. Análise da vida útil de estruturas de concreto armado sob corrosão uniforme por meio de um modelo com RNA acoplado ao MEF. **Revista ALCONPAT**, v. 8, n. 1, p. 1-15, 31 jan. 2018.

FONSECA, J. M. M. da. **Estudo da adição de silicato de sódio alcalino em componentes cimentícios**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

GERVAIS, C.; GARRABRANTS, A. C.; SANCHEZ, F.; BARNA, R.; MOSZKOWICZ, P.; KOSSON, D. S. The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 119-131, jan. 2004.

GHOSH, D.; VOGT, A. Outliers: An evaluation of methodologies. In: JOINT STATISTICAL MEETINGS, Survey Research Methods Section, 2012, Alexandria. **Anais [...]**. Alexandria: American Statistical Association, 2012. p. 3455-3460. Disponível em: http://www.asasrms.org/Proceedings/y2012/Files/304068_72402.pdf. Acesso em: 10 maio 2021.

GONÇALVES, E. C. Z.; AMORIM, E. F.; ALVES, I. A.; BORGES, J. L. F.; FRAZÃO, L. R. B.; RESENDE, M. G.; PEREIRA, R. C.; NAHIME, B. O. Aditivos e adições no concreto. **Global Science and Technology**, v. 13, n. 1, p.88-102, 2020.

GU, X.; JIN, X.; ZHOU, Y. Durability of concrete structures. In: GU, X.; JIN, X.; ZHOU, Y. **Basic Principles of Concrete Structures**. Berlin: Springer, 2016. p. 553-597.

GU, Y.; MARTIN, R. P.; METALSSI, O. O.; FEN-CHONG, T.; DANGLA, P. PORE size analyses of cement paste exposed to external sulfate attack and delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 1-11, set. 2019.

GU, Y.; XIA, K.; WEI, Z.; JIANG, L.; SHE, W.; LYU, K. Synthesis of nanoSiO₂@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 1-9, 2020.

GUO, S.; ZHANG, Y.; WANG, K.; BU, Y.; WANG, C.; MA, C.; LIU, H. Delaying the hydration of Portland cement by sodium silicate: Setting time and retarding mechanism. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 543-548, 2019.

HADDAJI, Y.; MAJDOUBI, H.; MANSOURI, S.; TAMRAOUI, Y.; BOULIF, R.; OUMAM, M.; HANNACHE, H. Effect of sodium hexafluorosilicate addition on the properties of metakaolin based geopolymers cured at ambient temperature. **Silicon**, v. 13, n. 5, p. 1441-1451, 2021.

HANEKE, K. E.; CARSON, B. L. **Toxicological summary for sodium hexafluorosilicate [16893-85-9] and fluorosilicic acid [16961-83-4]**. National Institute of Environmental Health Sciences, 2001.

HAO, W.; HAO, H.; KANWAL, H.; JIANG, S. Compressive properties of self-healing microcapsule-based cementitious composites subjected to freeze-thaw cycles using acoustic emission. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 2022.

HELENE, P. R. L. Vida útil das estruturas de concreto. *In*: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, 4., Porto Alegre. **Anais [...]** Porto Alegre, 1997.

HO, D. W. S. Durability of concrete. *In*: **The civil engineering handbook**, CRC Press, 2003.

HO, D. W. S.; LEWIS, R. K. Carbonation of concrete and its prediction. **Cement and Concrete Research**, v. 17, n. 3, p. 489-504, mai. 1987.

HONG, S.; YAO, W.; GUO, B.; LIN, C.; DONG, B.; LI, W.; XING, F. Water distribution characteristics in cement paste with capillary absorption. **Construction and Building Materials**, v. 240, p. 1-8, 2020.

HOOTON, R. D. Future directions for design, specification, testing, and construction of durable concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 1-17, out. 2019.

HOOTON, R. D.; BICKLEY, J. A. Design for durability: the key to improving concrete sustainability. **Construction and Building Materials**, v. 67, p. 422-430, 2014.

HOSEINI, M.; BINDIGANAVILE, V.; BANTHIA, N. The effect of mechanical stress on permeability of concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 4, p. 213-220, abr. 2009.

HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 12, p. 1923-1930, 2002.

HREN, M.; KOSEC, T.; LEGAT, A.; BOKAN-BOSILJKOV, V. Corrosion performance of steel in blended cement pore solutions. **Materiali in tehnologije**, v. 53, n. 5, p. 679-686, 2019.

HUANG, K. S.; YANG, C. C. Using RCPT determine the migration coefficient to assess the durability of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 822-830, 10 abr. 2018.

HUANG, Q.; WANG, C.; LUO, C.; YANG, C.; LUO, Y.; XIE, H. Effect of mineral admixtures on sulfate resistance of mortars under electrical field. **Advances in Cement Research**, v. 29, n. 2, p. 45-53, 2 fev. 2017.

HUANG, Q.; ZHU, X.; XIONG, G.; ZHANG, M.; DENG, J.; ZHAO, M.; ZHAO, L. Will the magnesium sulfate attack of cement mortars always be inhibited by incorporating nanosilica? **Construction and Building Materials**, v. 305, p. 1-11, 2021.

HUANG, Q.; ZHU, X.; ZHAO, L.; ZHAO, M.; LIU, Y.; ZENG, X. Effect of nanosilica on sulfate resistance of cement mortar under partial immersion. **Construction and Building Materials**, v. 231, p. 1-9, jan. 2020.

HUSSAIN, S.; BHUNIA, D.; SINGH, S. B. Comparative study of accelerated carbonation of plain cement and fly-ash concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 10, p. 26-31, mar. 2017.

IIZUKA, A.; ISHIZAKI, H.; MIZUKOSHI, A.; NOGUCHI, M.; YAMASAKI, A.; YANAGISAWA, Y. Simultaneous decomposition and fixation of F⁻ gases using waste concrete. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 21, p. 11808-11814, 2011.

IKUMI, T.; SEGURA, I. Numerical assessment of external sulfate attack in concrete structures: a review. **Cement and Concrete Research**, v. 121, p. 91-105, jul. 2019.

IKUMI, T.; SEGURA, I.; CAVALARO, S. HP. Effects of biaxial confinement in mortars exposed to external sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 111-127, jan. 2019.

IN, K. J.; JIANG, Y. R.; JUNG, S. H.; LEE, M. K.; YOO, S. W.; OH, B. H. Durability of concrete under combined exposure conditions of chlorides and sulfates. **Key Engineering Materials**, v. 711, p. 319-326, set. 2016.

IZQUIERDO LÓPEZ, D. **Bases de Diseño para un Tratamiento Probabilista de los Procesos de Corrosión de la Armadura en el Hormigón**. Tese (Doutorado) Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2002.

JIA, L.; SHI, C.; PAN, X.; ZHANG, J.; WU, L. Effects of inorganic surface treatment on water permeability of cement-based materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 67, p. 85-92, mar. 2016.

JIANG, L.; LIN, B.; CAI, Y. A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 5, p. 699-702, mai. 2000.

JIANG, S.; LIN, Z.; TANG, C.; HAO, W. Preparation and Mechanical Properties of Microcapsule-Based Self-Healing Cementitious Composites. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 1-14, 2021.

JOHANSEN, V.; CHRISTENSEN, N. H. Rate of formation of C₃S in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-MgO with addition of CaF₂. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 1, p. 1-5, 1979.

- JOSHAGHANI, A.; BALAPOUR, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Effect of controlled environmental conditions on mechanical, microstructural and durability properties of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 134-149, 10 mar. 2018.
- KADHIM, M. J.; AL-JADIRI, R. S.; ALI, M. A. AL W. Study the effect of addition nano-TiO₂ by dispersion method on the some mechanical properties and durability of cement mortar. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 518, n. 3, 2019.
- KAMECHE, Z. A.; GHOMARI, F.; CHOINSKA, M.; KHELIDJ, A. Assessment of liquid water and gas permeabilities of partially saturated ordinary concrete. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 551-565, 29 ago. 2014.
- KANAMARLAPUDI, L.; JONALAGADDA, K. B.; JAGARAPU, D. C. K.; ELURU, A. Different mineral admixtures in concrete: a review. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 4, p. 1-10, 2020.
- KARAKURT, C.; TOPÇU, İ. B. Effect of blended cements produced with natural zeolite and industrial by-products on alkali-silica reaction and sulfate resistance of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 4, p. 1789-1795, abr. 2011.
- KHATIB, J. M.; WILD, S. Sulphate resistance of metakaolin mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 1, p. 83-92, 1998.
- KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.; LEELAWAT, T. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. **Construction and Building Materials**, v. 20, n. 9, p. 744-753, 2006.
- KIM, J.; KITAGAKI, R. Chemical properties and mass transfer resistance of mortar surface modified with silicate-based surface impregnant. **Construction and Building Materials**, v. 262, 2020.
- KLEMM, W. A.; JAWED, I.; HOLUB, K. J. Effects of calcium fluoride mineralization on silicates and melt formation in portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 4, p. 489-496, 1979.
- KÖLIÖ, A.; PAKKALA, T. A.; LAHDENSIVU, J.; KIVISTE, M. Durability demands related to carbonation induced corrosion for Finnish concrete buildings in changing climate. **Engineering Structures**, v. 62-63, p. 42-52, 15 mar. 2014.
- KOMLJENOVIC, M.; BAŠČAREVIĆ, Z.; MARJANOVIĆ, N.; NIKOLIĆ, V. External sulfate attack on alkali-activate slag. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 31-39, dez. 2013.
- KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

KULAKOWSKI, M. P.; BREHM, F. A.; KAZMIERCZAK, C. de S.; MACIEL, E. F.; LUNCKES, M. Avaliação ambiental de produtos e sistemas construtivos inovadores com resíduos: lixiviação e solubilização. *In*: KAZMIERCZAK, C. de S.; FABRICIO, M. M. (org.). **Avaliação de desempenho de tecnologias construtivas inovadoras: materiais e sustentabilidade**. Porto Alegre: ANTAC, 2016. p. 37-76.

KUMAR, M.; BANSAL, M.; GARG, R. An overview of beneficiary aspects of zinc oxide nanoparticles on performance of cement composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 892-898, 2021.

KURDOWSKI, W. **Cement and concrete chemistry**. Springer, 2014.

LACASSE, M. A.; SJÖSTRÖM, C. Recent advances in methods for service life prediction of buildings materials and components-an overview. *In*: CIB WORLD BUILDING CONGRESS, Toronto. **Anais [...]** Toronto, 2004. p. 1-10.

LACSON, C. F. Z.; LU, M-C.; HUANG, Y-H. Fluoride network and circular economy as potential model for sustainable development: a review. **Chemosphere**, v. 239, p. 1-22, 2020.

LEE, S. T.; MOON, H. Y.; SWAMY, R. N. Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 1, p. 65-76, 2005.

LI, F.; LI, C.; ZHAO, S.; SHI, C. Concrete Deterioration under Alternate Action of Carbonation and Sulfate Attack. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 6, n. 20, p. 3736-3740, 10 nov. 2013.

LI, S. S.; LIU, H.; BHARATH, M. S.; ZHANG, S. X.; CHENG, X. Variation in the sulfate attack resistance of iron rich-phosphoaluminate cement with mineral admixtures subjected to a Na₂SO₄ solution. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 1-9, 10 jan. 2020.

LI, W.; XU, C.; HO, S. C. M.; WANG, B.; SONG, G. Monitoring concrete deterioration due to reinforcement corrosion by integrating acoustic emission and FBG strain measurements. **Sensors**, v. 17, n. 3, p. 657, mar. 2017.

LI, W.; WANG, Y.; WANG, G. M.; SHI, Y.; WANG, Z. M. Research on using fluorosilicate for the enhanced performance of concrete. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECENT ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY AND SUSTAINABILITY ISSUES, 13., Ottawa. **Anais [...]** Ottawa: American Concrete Institute, ACI Special Publication, 2015. p. 293-300.

LIANG, M. T.; WANG, K. L.; LIANG, C. H. Service life prediction of reinforced concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1411-1418, set. 1999.

LIANG, W.; ZHANG, G. Effect of reduced graphene oxide on the early-age mechanical properties of geopolymer cement. **Materials Letters**, v. 276, p. 1-3, 2020.

LIAO, K. X.; ZHANG, Y. P.; ZHANG, W. P.; WANG, Y.; ZHANG, R. L. Modeling constitutive relationship of sulfate-attacked concrete. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 1-20, 10 nov. 2020.

LIPPIATT, N.; LING, T. C.; PAN, S. Y. Towards carbon-neutral construction materials: Carbonation of cement-based materials and the future perspective. **Journal of Building Engineering**, v. 28, p. 1-11, mar. 2020.

LIU, C.; GAO, J.; CHEN, F.; ZHAO, Y.; CHEN, X.; HE, Z. Coupled effect of relative humidity and temperature on the degradation of cement mortars partially exposed to sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 216, p. 93-100, 20 ago. 2019.

LIU, C.; HUANG, X.; WU, Y. Y.; DENG, X.; ZHENG, Z. The effect of graphene oxide on the mechanical properties, impermeability and corrosion resistance of cement mortar containing mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 1-11, 2021.

LIU, J.; LI, Q.; XU, S. Reinforcing mechanism of graphene and graphene oxide sheets on cement-based materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 4, p. 1-9, 2019.

LIU, P.; CHEN, Y.; YU, Z.; CHEN, L.; ZHENG, Y. Research on sulfate attack mechanism of cement concrete based on chemical thermodynamics. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, p. 1-16, mar. 2020.

LIU, Z.; MENG, W. Fundamental understanding of carbonation curing and durability of carbonation-cured cement-based composites: a review. **Journal of CO2 Utilization**, v. 44, p. 1-23, fev. 2021.

LONG, W. J.; GU, Y. C.; XING, F.; KHAYAT, K. H. Microstructure development and mechanism of hardened cement paste incorporating graphene oxide during carbonation. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, p. 72-84, nov. 2018.

LÓPEZ, M. M.; PINEDA, Y.; GUTIÉRREZ, O. Evaluation of durability and mechanical properties of the cement mortar added with slag blast furnace. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 367-376, 2015.

LUCIOLI, J.; FURLAN, F. H.; MEZARROBA, S.; RAYMUNDO, D. L.; BECHTOLD, S. L.; TRAVERSO, S. D.; GAVA, A. Intoxicação aguda por fluorsilicato de sódio em bovinos no Estado de Santa Catarina. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 27, p. 49-52, 2007.

ŁUKOWSKI, P.; DEBSKA, D. Effect of polymer addition on performance of portland cement mortar exposed to sulphate attack. **Materials**, v. 13, n. 1, p. 71, 2020.

LV, X.; DONG, Y.; WANG, R.; LU, C.; WANG, X. Resistance improvement of cement mortar containing silica fume to external sulfate attacks at normal temperature. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 1-18, 2020.

MACÍAS, A.; ESCUDERO, M. L. The effect of fluoride on corrosion of reinforcing steel in alkaline solutions. **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 2169-2180, 1994.

MACHALINSKI, B.; BASKIEWICZ-MASIUK, M.; SADOWSKA, B.; MACHALINSKA, A.; MARCHLEWICZ, M.; WISZNIEWSKA, B.; STECEWICZ, I. The influence of sodium fluoride and sodium hexafluorosilicate on human leukemic cell lines. **Fluoride**, v. 36, n. 4, p. 231-240, 2003.

MAEIJER, P. K. de; CRAEYE, B.; SNELLINGS, R.; KAZEMI-KAMYAB, H.; LOOTS, M.; JANSSENS, K.; NUYTS, G. Effect of ultra-fine fly ash on concrete performance and durability. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 1-13, 2020.

MALHEIRO, R. L. M. C.; CAMÕES, A.; MEIRA, G.; FERREIRA, R.; REIS, R. Durabilidade do betão tendo em conta a ação combinada da carbonatação e dos iões cloreto. *In*: ENCONTRO LUSO-BRASILEIRO DE DEGRADAÇÃO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO, 1., 2014, Salvador. **Anais [...]** Salvador, 2014, p. 213-224.

MARANGU, J. M.; THIONG'O, J. K.; WACHIRA, J. M. Review of carbonation resistance in hydrated cement based materials. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 1-7, jan. 2019.

MARCIANO, Z. A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

MARQUEZ-PEÑARANDA, J. F.; SANCHEZ-SILVA, M.; HUSSERL, J.; BASTIDAS-ARTEAGA, E. Effects of biodeterioration on the mechanical properties of concrete. **Materials and Structures**, v. 49, n. 10, p. 4085-4099, 2016.

MARTINS, M. C.; LANGARO, E. A.; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. External ammonium sulfate attack in concrete: Analysis of the current methodology. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 1-15, 2021.

MAZER, W. **Metodologia para a previsão da penetração de íons cloreto em estruturas de concreto armado utilizado lógica difusa**. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Técnico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

MAZER, W.; SILVA, L. M. R.; LUCAS, E.; SANTOS, F. C. M. Evaluation of pathological manifestations in buildings in terms of geographical orientation. **Revista ALCONPAT**, v. 6, n. 2, p. 145-156, mai/ago. 2016.

MEDEIROS, M. H. F. de; SOUZA, D. J.; HOPPE FILHO, J.; ADORNO, C. S.; QUARCIONI, V. A.; PEREIRA, E. Resíduo de cerâmica vermelha e filler calcário em compósito de cimento Portland: efeito no ataque por sulfatos e na reação álcali-silica. **Revista Matéria**, v. 21, p. 282-300, 2016.

MEDEIROS-JUNIOR, R. **Estudo da resistividade do concreto para proposta de modelagem de vida útil - corrosão das armaduras devido à penetração de cloretos**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Infraestrutura Aeroportuária) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2014.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Impact of climate change on the service life of concrete structures. *In: Eco-efficient repair and rehabilitation of concrete infrastructures*. Woodhead Publishing, 2018. p. 43-68.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; MUNHOZ, G. S.; MEDEIROS, M. H. F. Correlações entre absorção de água, resistividade elétrica e resistência à compressão de concreto com diferentes teores de pozolana. **Revista ALCONPAT**, v. 9, n. 2, p. 152-166, 2019.

MEHTA, P. K.; BRADY, J. R. Utilization of phosphogypsum in portland cement industry. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 5, p. 537-544, 1977.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete**: microstructure, properties, and materials. McGraw-Hill Education, 2006.

MERAH, A. Concrete anti-carbonation coatings: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 337-356, 2020.

MILLA, J.; CAVALLINE, T. L.; RUPNOW, T. D.; MELUGIRI-SHANKARAMURTHY, B.; LOMBOY, G.; WANG, K. Methods of test for concrete permeability: a critical review. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 10, n. 1, p. 172-209, 2021.

MIRON, L. E. R. D.; LARA, M. R. The Effect of Microorganisms on Concrete Weathering. *In: MIRON, L. E. R. D.; KOLEVA, D. A. (ed.). Concrete Durability*. Springer, 2017, p. 1-10.

MIRON, L. E. R. D.; MAGAÑA, M. E. L. Influence of sulfur ions on concrete resistance to microbiologically induced concrete corrosion. *In: MIRON, L. E. R. D.; KOLEVA, D. A. (ed.). Concrete Durability*. Springer, 2017, p. 11-21.

MIRVALAD, S.; NOKKEN, M. Studying thaumasite sulfate attack using compressive strength and ultrasonic pulse velocity. **Materials and Structures**, v. 49, n. 10, p. 4131-4146, 2016.

MOON, E. J.; CHOI, Y. C. Carbon dioxide fixation via accelerated carbonation of cement-based materials: potential for construction materials applications. **Construction and Building Materials**, v. 199, p. 676-687, 28 fev. 2019.

NDAHIRWA, D.; QIAO, H.; MAHAME, C. Effect of carbonation, chloride and sulphate attacks on reinforced concrete: a review. **International Journal of Civil Engineering, Construction and Estate Management**, v. 6, n. 2, p. 59-64, jul. 2018.

- NDIAYE, S.; SAMBE, F. M.; DIOP, C. G.; PRAT, L.; CASSAYRE, L. Exploration of a two-step aqueous process for the valorization of sodium fluorosilicate (Na_2SiF_6), an intermediate product of the fluorosilicic acid conversion. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 1, p. 547-562, 2022.
- NEPOMUCENO, A. A. Mecanismo de transporte de fluídos no concreto. *In*: ISAIA, G. C. (ed.). **Concreto: ensino, pesquisas e realizações**, 3 ed., São Paulo: IBRACON, 2005. p. 447-550.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5 ed. Bookman, 2016.
- NGALA, V. T.; PAGE, C. L.; PAGE, M. M. Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1523-1537, 2003.
- NOUSHINI, A.; CASTEL, A. Performance-based criteria to assess the suitability of geopolymer concrete in marine environments using modified ASTM C1202 and ASTM C1556 methods. **Materials and Structures**, v. 51, n. 6, p. 1-16, 22 out. 2018.
- OLIVEIRA, A. de; SOUZA, V. C. M. de. Influência dos micro-climas do Rio de Janeiro no desenvolvimento dos processos patológicos do concreto armado. **Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil**, v. 3, n. 2, p. 119-128, 2003.
- OLLIVIER, J. P.; MASO, J. C.; BOURDETTE, B. Interfacial transition zone in concrete. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 1, p. 30-38, jan. 1995.
- PACHECO-TORGAL, F.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; MIRALDO, S.; KHERADMAND, M. Alkali-activated cement-based binders (AACBs) as durable and cost-competitive low- CO_2 binder materials: some shortcomings that need to be addressed. *In*: NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. **Handbook of Low Carbon Concrete**. Oxford: Elsevier, 2017. p. 195-216.
- PAN, X.; SHI, C.; ZHANG, J.; JIA, L.; CHONG, L. Effect of inorganic surface treatment on surface hardness and carbonation of cement-based materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 90, p. 218-224, jul. 2018.
- PAN, X.; SHI, Z.; SHI, C.; HU, X.; WU, L. Interactions between inorganic surface treatment agents and matrix of Portland cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 721-731, 15 jun. 2016.
- PAN, X.; SHI, Z.; SHI, C.; LING, T. C.; LI, N. A review on surface treatment for concrete - part 2: performance. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 81-90, 2017.
- PAPADAKIS, V. G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 291-299, fev. 2000.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. **Materials Journal**, v. 88, n. 4, p. 363-373, 1991.

PARROTT, L. J. **A review of carbonation in reinforced concrete**. England: Cement and Concrete Association, 1987.

PAULETTI, C. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 7, n. 4, p. 7-20, out./dez. 2007.

PEDRO, D.; DE BRITO, J.; EVANGELISTA, L. Durability performance of high-performance concrete made with recycled aggregates, fly ash and densified silica fume. **Cement and Concrete Composites**, v. 93, p. 63-74, out. 2018.

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BÖHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study. **Cement and concrete research**, v. 38, n. 12, p. 1385-1393, dez. 2008.

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

PINTO, S. R.; GRADIN, F. L.; TORRES, F. N.; CAMPOS, G. H.; TRENTIN, P. O.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Behavior of mortars exposed to attack by sodium and magnesium sulfate. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2020a.

PINTO, S. R.; LUZ, C. A. da; MUNHOZ, G. S.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 1-17, 2020b.

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

PLANK, J.; ILG, M. The role of chemical admixtures in the formulation of modern advanced concrete. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATION OF SUPERABSORBENT POLYMERS (SAP) AND OTHER NEW ADMIXTURES TOWARDS SMART CONCRETE, 3., 2020, South Africa. **Anais [...]** South Africa: Springer International Publishing, 2020, p. 143-157.

PLANK, J.; SAKAI, E.; MIAO, C. W.; YU, C.; HONG, J. X. Chemical admixtures: chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 81-99, dez. 2015.

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C.; ANDRADE, J. J. O. A conceptual framework for service life prediction of reinforced concrete structures. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 3, n. 2, 2018.

POSSAN, E.; ANDRADE, J. J. O.; DAL MOLIN, D. C. C.; RIBEIRO, J. L. D. Model to estimate concrete carbonation depth and service life prediction. *In*: DELGADO, J. M. P. Q. (ed.) **Hygrothermal Behaviour and Building Pathologies**. Springer, 2021, p. 67-97.

POSSAN, E.; THOMAZ, W. A.; ALEANDRI, G. A.; FELIX, E. F.; SANTOS, A. C. dos. CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: a case study. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, p. 147-161, 2017.

QIU, Q. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: fundamentals and characterization techniques. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 1-22, 30 jun. 2020.

QU, F.; LI, W.; DONG, W.; TAM, V. W.; YU, T. Durability performance deterioration of concrete under marine environment from material to structure: a critical review. **Journal of Building Engineering**, v. 35, p. 1-17, mar. 2020.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - estudo em pasta**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAGOUG, R.; METALSSI, O. O.; BARBERON, F.; TORRENTI, J. M.; ROUSSEL, N.; DIVET, L.; DE LACAILLERIE, J. B. D. E. Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 134-145, fev. 2019.

RAMBABU V, V.; MAHINDRAKAR, A. B. Impact of aggressive environment on concrete: a review. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 9, p. 777-788, set. 2017.

RAO, N. V.; MEENA, T. A review on carbonation study in concrete. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 263, n. 3, 2017. p. 1-6.

RIBEIRO, D. V. Corrosão em estruturas de concreto armado como consequência da carbonatação e da ação de cloretos. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018a. p. 125-158.

RIBEIRO, D. V. Deterioração das estruturas de concreto. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018b. p. 159-189.

RIBEIRO, D. V. Estrutura dos poros e mecanismos de transporte no concreto. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018c. p. 51-95.

RIBEIRO, D. V.; CASCUDO, O. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018. p. 33-50.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Uso de técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018. p. 291-350.

RITCHIE, H.; ROSER, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. **Our World In Data**. ago. 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. Acesso em: 22 jul. 2021.

ROQUE, J. A.; MORENO JUNIOR, A. L. Considerações sobre vida útil do concreto. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA-PROJETO-PRODUÇÃO EM CONCRETO PRÉ-MOLDADO, 1., 2005, São Carlos. **Anais [...]** São Carlos, 2005, p. 1-11.

ROSS, S. M. Peirce's criterion for the elimination of suspect experimental data. **Journal of engineering technology**, v. 20, n. 2, p. 38-41, 2003.

RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P. Strength and carbonation model of rice husk ash cement mortar with different fineness. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. 3, p. 253-259, 2010.

SAETTA, A. V.; SCOTTA, R. V.; VITALIANI, R. V. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete. **Materials Journal**, v. 90, n. 5, p. 441-451, 1993.

SAETTA, A. V.; VITALIANI, R. V. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: part I: theoretical formulation. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 4, p. 571-579, abr. 2004.

SAILLIO, M.; BAROGHEL-BOUNY, V.; PRADELLE, S. Effect of carbonation and sulphate on chloride ingress in cement pastes and concretes with supplementary cementitious materials. **Key Engineering Materials**, v. 711, p. 241-248, set. 2016.

SAMIMI, K.; KAMALI-BERNARD, S.; MAGHSOUDI, A. A. Durability of self-compacting concrete containing pumice and zeolite against acid attack, carbonation and marine environment. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 247-263, 20 mar. 2018.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; BALTAR, C. A. M. Fluorita. *In: Rochas & minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 431-448.

SANTHANAM, M.; COHEN, M.; OLEK, J. Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 12, p. 2132-2137, dez. 2006.

SANTHANAM, M.; OTIENO, M. Deterioration of concrete in the marine environment. **Marine Concrete Structures**, p. 137-149, 2016.

SANTILLÁN, L. R.; LOCATI, F.; VILLAGRÁN-ZACCARDI, Y. A.; ZEGA, C. J. Long-term sulfate attack on recycled aggregate concrete immersed in sodium sulfate solution for 10 years. **Materiales de Construcción**, v. 70, n. 337, p. 1-14, 30 mar. 2020.

SANTOS, D. O. J. dos; FONTES, C. M. A.; LIMA, P. R. L. Uso de agregado miúdo reciclado em matrizes cimentícias para compósitos reforçados com fibras de sisal. **Revista Matéria**, v. 22, n. 1, 2017.

SAOUMA, V. E.; HARIRI-ARDEBILI, M. A. Chloride, Carbonation and Corrosion. *In: Aging, Shaking, and Cracking of Infrastructures*. Springer, Cham, 2021. p. 191-213.

SAUMAN, Z. Study of the effect of chemogypsum as setting retarder on the properties of cement pastes. **Ceramics-Silikáty**, v. 34, p. 247-255, 1990.

SCHIAVINI, D. N.; MAZER, W.; FERREIRA, E. O.; FONSECA, J. M. M. Analysis of the influence of different types of cement on the resistance to attack by sulfates. **Semina: Exact and Technological Sciences**, v. 42, n. 2, p. 181-192, 2021.

SENTLER, L. Stochastic characterization of carbonation of concrete. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS*, 3., 1984, Espoo. **Anais [...]** Espoo: Technical Research Centre of Finland, 1984. p. 569-580.

SHAFIKHANI, M.; CHIDIAC, S. E. Quantification of concrete chloride diffusion coefficient: a critical review. **Cement and Concrete Composites**, v. 99, p. 225-250, mai. 2019.

SHAH, V.; PARASHAR, A.; MEDEPALLI, S.; BISHNOI, S. Prediction of carbonation using reactivity test methods for pozzolanic materials. **Advances in Cement Research**, v. 32, n. 7, p. 297-306, 2020.

SHAH, V.; SCRIVENER, K.; BHATTACHARJEE, B.; BISHNOI, S. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184-197, jul. 2018.

SHANAHAN, N.; TRAN, V.; ZAYED, A. Heat of hydration prediction for blended cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 3, p. 1279-1291, 2017.

SHARMA, R.; JANG, J. G.; BANSAL, P. P. A comprehensive review on effects of mineral admixtures and fibers on engineering properties of ultra-high-performance concrete. **Journal of Building Engineering**, v. 45, p. 1-20, 2022.

SHI, C.; LU, B.; PAN, X. Application of fluorosilicate as pretreatment in improving effectiveness of waterglass surface treatment on cement-based materials. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WATER REPELLENT TREATMENT AND PROTECTIVE SURFACE TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS, 8., 2017, Hong Kong. **Anais** [...] Hong Kong, 2017. p. 10-15.

SIKORA, P.; EL-KHAYATT, A. M.; SAUDI, H. A.; CHUNG, S. Y.; STEPHAN, D.; ABD ELRAHMAN, M. Evaluation of the effects of bismuth oxide (Bi_2O_3) micro and nanoparticles on the mechanical, microstructural and γ -ray/neutron shielding properties of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 284, p. 1-14, 2021.

SILVA, D. R. de. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, F. G. da. **Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVA, K. L.; CABRAL, A. E. B. Levantamento de manifestações patológicas em estruturas de concreto armado no estado do Ceará. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 15., 2014, Maceió. **Anais** [...] Maceió: ENTAC, 2014. p. 1626-1634.

SILVA, L. F. e; LIMA, M. G. de. Agressividade da água no concreto. *In*: BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019. p. 145-160. 1 v.

SILVA, M. R. da; ROHDEN, A. B.; MESQUITA, E. F. T.; GARCEZ, M. R. Influence of concrete cover in the service life of a newly built reinforced concrete structure: a case study. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 8 jan. 2020.

SILVA, S. R. da; CIMADON, F. N.; BORGES, P. M.; SCHIAVON, J. Z.; POSSAN, E.; OLIVEIRA ANDRADE, J. J. de. Relationship between the mechanical properties and carbonation of concretes with construction and demolition waste. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. 1-22, 2022.

SINGH, B. Rice husk ash. *In*: **Waste and supplementary cementitious materials in concrete**. Woodhead Publishing, 2018. p. 417-460.

SINGH, D. D. N.; GHOSH, R.; SINGH, B. K. Fluoride induced corrosion of steel rebars in contact with alkaline solutions, cement slurry and concrete mortars. **Corrosion Science**, v. 44, n. 8, p. 1713-1735, ago. 2002.

SINGH, V. S.; MOHARIL, S. V. Synthesis and study of luminescence in Na_2SiF_6 . **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 37-39, 2020.

SONG, G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1723-1730, nov. 2000.

SOUSA, C. A. C. de. Princípios da corrosão eletroquímica. *In*: RIBEIRO, D. V. (coord.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018. p. 11-32.

SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J. Evaluation of the SR Portland cement against sodium and magnesium sulfate attack: a physical and comparative analysis of mortars. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 5, p. 1053-1075, 2018.

SOUZA, D. J.; YAMASHITA, L. Y.; DRANKA, F.; MEDEIROS, M. H.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Repair mortars incorporating multiwalled carbon nanotubes: Shrinkage and sodium sulfate attack. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 12, p. 1-10, 2017.

SOUZA, W. A. de. **Tratamento de água**. Natal: CEFET/RN, 2007.

STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete: a critical review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 35-48, jan. 2018.

STEINER, S.; LOTHENBACH, B.; PROSKE, T.; BORGSCHULTE, A.; WINNEFELD, F. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 135, p. 1-17, 2020.

STEWART, M. G.; WANG, X.; NGUYEN, M. N. Climate change adaptation for corrosion control of concrete infrastructure. **Structural Safety**, v. 35, p. 29-39, mar. 2012.

SUSANTO, A.; KOLEVA, D. A.; VAN BREUGEL, K. The influence of stray current on the maturity level of cement-based materials. *In*: MIRON, L. E. R. D; KOLEVA, D. A. (ed.). **Concrete Durability**. Springer, 2017, p. 57-82.

SZYMANOWSKI, J.; SADOWSKI, Ł. The influence of the addition of tetragonal crystalline titanium oxide nanoparticles on the adhesive and functional properties of layered cementitious composites. **Composite Structures**, v. 233, p. 1-11, 2020.

TABIKH, A. A.; MILLER, F. M. The nature of phosphogypsum impurities. **Cement and Concrete Research**, v. 1 p. 663-678, 1971.

TANG, S. W.; YAO, Y.; ANDRADE, C.; LI, Z. J. Recent durability studies on concrete structure. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 143-154, dec. 2015.

TAZUDDIN, A.; AIYER, H.; CHATTERJEE, A. Thermodynamic simulation in evaluating the role of minor oxides and mineralizers in Portland cement clinker phase formation. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 10, p. 1-14, 2020.

TING, M. Z. Y.; WONG, K. S.; RAHMAN, M. E.; MEHERON, S. J. Deterioration of marine concrete exposed to wetting-drying action. **Journal of Cleaner Production**, p. 1-17, jan. 2021.

TROFIMOV, B. Y.; KRAMAR, L. Y.; SCHULDYAKOV, K. V. On deterioration mechanism of concrete exposed to freeze-thaw cycles. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 262, 2017. p. 1-6.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. 1982. Tese (Doutorado) - Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.

UEDA, T.; TAKEWAKA, K. Performance-based standard specifications for maintenance and repair of concrete structures in Japan. **Structural Engineering International**, v. 17, n. 4, p. 359-366, 23 mar. 2007.

UYSAL, M.; SUMER, M. Performance of self-compacting concrete containing different mineral admixtures. **Construction and Building materials**, v. 25, n. 11, p. 4112-4120, nov. 2011.

VALLURUPALLI, K.; MENG, W.; LIU, J.; KHAYAT, K. H. Effect of graphene oxide on rheology, hydration and strength development of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 265, p. 1-10, 2020.

VILASBOAS, J. M. L. **Estudo dos mecanismos de transporte de cloretos no concreto, suas inter-relações e influência na durabilidade de edificações na cidade do Salvador-BA**. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2013.

VINCLER, J. P.; SANCHEZ, T.; TURGEON, V.; CONCIATORI, D.; SORELLI, L. A modified accelerated chloride migration tests for UHPC and UHPFRC with PVA and steel fibers. **Cement and Concrete Research**, v. 117, p. 38-44, mar. 2019.

VOGLER, N.; LINDEMANN, M.; DRABETZKI, P.; KÜHNE, H. C. Alternative pH-indicators for determination of carbonation depth on cement-based concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 109, p. 1-9, 2020.

VU, T. H.; GOWRIPALAN, N.; DE SILVA, P.; PARADOWSKA, A.; GARBE, U.; KIDD, P.; SIRIVIVATNANON, V. Assessing carbonation in one-part fly ash/slag geopolymers mortar: change in pore characteristics using the state-of-the-art technique neutron tomography. **Cement and Concrete Composites**, v. 114, p. 1-14, 2020.

WANG, D.; NOGUCHI, T.; NOZAKI, T.; HIGO, Y. Investigation of the carbonation performance of cement-based materials under high temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 1-13, 22 fev. 2021.

WANG, H.; MAO, Q. J.; GAO, Y.; WANG, Z. M.; CUI, S. P. Effect and mechanism of sodium fluosilicate on setting time of cement. **Materials Science Forum**, v. 898, p. 1978-1983, jun. 2017.

WANG, Q.; BANTHIA, N.; SUN, W. Water permeability of repair mortars under an applied compressive stress at early ages. **Materials and Structures**, v. 51, n. 1, p. 1-11, 9 jan. 2018.

WANG, Y.; LI, L. Y.; PAGE, C. L. Modelling of chloride ingress into concrete from a saline environment. **Building and Environment**, v. 40, n. 12, p. 1573-1582, dez. 2005.

WANG, Y.; LIN, Z.; TANG, C.; HAO, W. Influencing factors on the healing performance of microcapsule self-healing concrete. **Materials**, v. 14, n. 15, p. 1-16, 2021.

WEI, L.; XIAO-GUANG, J.; ZHONG-YA, Z. Triaxial test on concrete material containing accelerators under physical sulphate attack. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 641-654, 10 mai. 2019.

WEIMER, B. F.; THOMAS, M.; DRESCH, F. **Patologia das estruturas**. Porto Alegre: SAGAH, 2018.

XIE, F.; LI, J.; ZHAO, G.; WANG, C.; WANG, Y.; ZHOU, P. Experimental investigations on the durability and degradation mechanism of cast-in-situ recycled aggregate concrete under chemical sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 297, p. 1-11, 2021.

YAMATO, K.; SASAKI, A.; ITO, T.; YOSHITAKE, I. Resistance properties to chloride ingress of standard-cured concrete made with an admixture incorporating rich SiO_2 and Al_2O_3 . **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 14, n. 1, p. 1-11, 2020.

YAN, X.; JIANG, L.; GUO, M.; CHEN, Y.; SONG, Z.; BIAN, R. Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete under steam curing. **Construction and Building Materials**, v. 195, p. 231-237, 2019.

YANG, Y.; ZHAN, B.; WANG, J.; ZHANG, Y.; DUAN, W. Damage evolution of cement mortar with high volume slag exposed to sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 1-10, 30 jun. 2020.

YI, Y.; ZHU, D.; GUO, S.; ZHANG, Z.; SHI, C. A review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the marine environment. **Cement and Concrete Composites**, v. 113, p. 1-14, out. 2020.

- YOON, I. S.; ÇOPUROĞLU, O.; PARK, K. B. Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 34, p. 7274-7285, nov. 2007.
- ZHANG, H.; WANG, W.; LI, Q.; TIAN, Q.; LI, L.; LIU, J. A starch-based admixture for reduction of hydration heat in cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 317-322, 2018.
- ZHANG, M.-H.; JIANG, M.-G.; CHEN, J.-K. Variation of flexural strength of cement mortar attacked by sulfate ions. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 75, n. 17, p. 4948-4957, 2008.
- ZHANG, P.; WITTMANN, F. H.; LURA, P.; MÜLLER, H. S.; HAN, S.; ZHAO, T. Application of neutron imaging to investigate fundamental aspects of durability of cement-based materials: a review. **Cement and Concrete Research**, v. 108, p. 152-166, jun. 2018.
- ZHANG, Y.; ZHANG, M. Transport properties in unsaturated cement-based materials: a review. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 367-379, 15 dez. 2014.
- ZHANG, Z.; JIN, X.; LUO, W. Long-term behaviors of concrete under low-concentration sulfate attack subjected to natural variation of environmental climate conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 217-230, fev. 2019.
- ZHANG, Z.; ZHOU, J.; YANG, J.; ZOU, Y.; WANG, Z. Understanding of the deterioration characteristic of concrete exposed to external sulfate attack: Insight into mesoscopic pore structures. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 1-13, 10 nov. 2020.
- ZHAO, H.; DING, J.; HUANG, Y.; TANG, Y.; XU, W.; HUANG, D. Experimental analysis on the relationship between pore structure and capillary water absorption characteristics of cement-based materials. **Structural Concrete**, v. 20, n. 5, p. 1750-1762, 2019.
- ZHONGYA, Z.; XIAO GUANG, J.; WEI, L. Long-term behaviors of concrete under low-concentration sulfate attack subjected to natural variation of environmental climate conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 217-230, 2019.